РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ, МАШИНОСТРОЕНИЯ, МЕХАНИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ РАН

ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО НЕТРАДИЦИОННЫМ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫМ ИСТОЧНИКАМ ЭНЕРГИИ ОЭММПУ РАН

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Материалы IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы»

посвященной 35-летию Института проблем геотермии

Выпуск 5

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

Материалы VIII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э.Шпильрайна

ТОМ 2

Махачкала 2015

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ, МАШИНОСТРОЕНИЯ, МЕХАНИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ РАН

ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО НЕТРАДИЦИОННЫМ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫМ ИСТОЧНИКАМ ЭНЕРГИИ ОЭММПУ РАН

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА:

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Материалы IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы»

посвященной 35-летию Института проблем геотермии

Выпуск 5

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

Материалы VIII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э.Шпильрайна

ТОМ 2

Махачкала 2015

При поддержке ФАНО России и Российского Фонда Фундаментальных Исследований грант № 15-08-20467_г

ББК 31.4 + 31.6
УДК 620.91 + 620.92

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

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

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

Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы.Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и VIII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э.Шпильрайна. ТОМ 2. 21-24 сентября 2015г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2015. – 371с.

В материалах научных форумов «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» опубликованы обзорные доклады ведущих специалистов, а также доклады и выступления молодых ученых, аспирантов, по различным проблемам освоения возобновляемых источников энергии.

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

ISSN 2313-5743

© Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2015
© Коллектив авторов

от редактора

ПРЕДИСЛОВИЕ

Стали доброй традицией организация и проведение крупных научных академических форумов, посвященных фундаментальным задачам возобновляемой энергетики на базе Института проблем геотермии – единственного научного учреждения в структуре РАН и ФАНО России, непосредственно занимающегося теоретическими и экспериментальными исследованиями в области геотермальной энергетики.

В 2015 году исполняется 35 лет Институту проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН. За прошедшие годы институт сформировался в научную организацию, в которой трудится около 100 работников. Наличие высококвалифицированного научного (24 доктор наук и 23 кандидатов наук из 51 научного сотрудника) и инженерно-технического персонала позволяет институту успешно решать на современном уровне фундаментальные и практические задачи геотермальной энергетики, механики, теплофизики, термодинамики, прикладной математики, геофизики, гидрогеологии, физхимии термальных вод.

В организации IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», открывающейся 21сентября 2015 года в Махачкале, приняли участие Отделение энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН, Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Объединенный институт высоких температур РАН, Научный совет по нетрадиционным возобновляемым источникам энергии ОЭММПУ РАН, Технологическая платформа «Перспективные технологии возобновляемой энергетики».

В рамках Конференции организована VIII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», которая с 2010г. носит имя Эвальда Эмильевича Шпильрайна (1926-2009гг.) – члена-корреспондента РАН, в разные годы руководителя Отделения энергетики и энерготехнологии Института высоких температур РАН, руководителя кафедры Московского энергетического института, председателя Научного совета РАН по нетрадиционным возобновляемым источникам энергии, председателя Национального комитета РАН по теплофизическим свойствам веществ, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ.

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

Сборник материалов состоит из 2-х томов, которые включают 109 обзорных докладов ведущих специалистов и выступлений молодых ученых, работающих в области ВИЭ. Заявки на участие в работе научных форумов поступили от ученых и специалистов ведущих отечественных и мировых научных и образовательных центров, в том числе из Москвы, Казани, Новосибирска, Перми, Самары, Ростова-на-Дону, Владикавказа, Омска, Болдера (США) и др.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗА В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Ниналалов А.И., Ниналалов С.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: said2706@gmail.com

Рассматриваются вопросы, связанные с теплообменом в приствольной части разреза пород, окружающих скважину, при эксплуатации нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин, а также вопросы стабилизации гидродинамического состояния в приствольной части. Приведены расчетные графики относительного изменения температуры в круговом пласте в зависимости от радиуса и график изменения забойной температуры в зависимости от времени.

При разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений и бассейнов термальных вод в процессе эксплуатации скважин происходит нарушение естественного теплового состояния не только приствольной части разреза пород, окружающих ствол скважины, но и самих продуктивных пластов.

Давление газа и жидкости в пористой среде характеризуется постоянством теплосодержания и является дроссельным процессом [1,2]. Тогда теплосодержание пластового флюида является функцией давления и температуры

$$di = c_p(dT - \varepsilon dP) \qquad (1)$$

где i - теплосодержание,

c_p- теплоемкость при постоянном давлении,

T - абсолютная температура,

ε- коэффициент Джоуля-Томсона;

причем при движении газа значение коэффициента Джоуля-Томсона является положительным, а при движении жидкости – отрицательным.

При постоянном теплосодержании изменение температуры дросселирующего вещества является функцией перепада давления

$$\Delta t = \bar{\varepsilon}\Delta P, \qquad (2)$$

где Δt - изменение температуры,

ΔP - перепад давления,

$\bar{\varepsilon}$- средний коэффициент Джоуля-Томсона.

Коэффициент Джоуля-Топсона при постоянном давлении является функцией удельного объема и температуры

$$\varepsilon = \frac{A}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \qquad (3)$$

где A - механический эквивалент тепловой энергии,

v- удельный объем.

Значение коэффициента ε для температур от 20 до 70^0С и давлений до 100 кг/см^2 изменяется в следующих пределах [3]: для воздуха от 0,17 до 0,23; для метана от 0,25 до 0,40; для нефтяного газа от 0,15 до 0,25; для сырой нефти – от 0,04 до 0,06; для воды – от 0,018 до 0,022.

Формула (2) определяет предельные изменения температуры фильтрующегося флюида при полном отсутствии теплообмена между жидкостью или газом и пористой средой. В пористой среде, благодаря огромной поверхности контакта, происходит интенсивный теплообмен между фильтрующимся флюидом и скелетом породы. Высокая теплоемкость пористой среды задерживает

изменение температуры, которое происходит медленно. Только после продолжительного времени эксплуатации скважин температура движущегося флюида приближается к предельному значению, определяемому формулой (2).

Теплообмен в пористой среде между скелетом породы и насыщающей его жидкостью, благодаря огромной удельной поверхности контакта жидкости со скелетом породы, происходит значительно быстрее [4], чем это вытекает из закона теплопередачи Ньютона:

$$q = \alpha\Omega(t_{ж} - t_{ск}) \qquad (4)$$

где q - величина теплового потока, нагревающего единицу объема пористого тела;

Ω- поверхность смачивания единицы объема пористой среды;

α- коэффициент теплоотдачи через единицу площади смачивания;

$t_{ж}$- температура жидкости;

$t_{ск}$- температура скелета породы.

В действительности процесс выравнивания температуры между пористой средой и жидкостью зависит не только от площади поверхности смачивания, но и от размеров и материала зерен, от размеров пор, коэффициентов теплопроводности и скорости фильтрации.

Теплообмен между твердой и жидкой фазами пористой среды совершается через поверхность смачивания, которая может практически рассматриваться как поверхность совершенного теплового контакта [4], где температура одинакова у жидкой и твердой фаз. В этом случае процесс теплообмена обусловлен размерами и теплофизическими параметрами соприкасающихся тел. Площадь поверхности смачивания может быть вычислена по формуле:

$$\Omega \approx 6{,}31 \cdot 10^3 m\sqrt{\frac{m}{K}} \qquad (5)$$

где m - пористость,

K- проницаемость.

Коэффициент теплопередачи K_1 зависит от дисперсности пористой среды и ее теплопроводности, и увеличивается пропорционально росту удельной поверхности

$$K_1 \approx \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\Omega\lambda_n}{1-m} \qquad (6)$$

где λ_n - коэффициент теплопроводности породы.

В противоположность медленно протекающим гидродинамическим процессам в нефтяных. газовых и водных пластах выравнивание температур между скелетом породы и насыщающим ее флюидом можно считать практически мгновенным. Поэтому предположение о равенствах температур между скелетом породы и фильтрующейся жидкостью вполне обосновано.

Из формулы (2) следует, что при эксплуатации газовых и газоконденсатных скважин (при отсутствии выпадения в пласте конденсата) процесс фильтрации сопровождается снижением температуры, максимум которого приходится на зону максимальной депрессии, то есть в призабойной зоне. По экспериментальным данным [4] снижение температуры пласта в его призабойной зоне под влиянием действия эффекта Джоуля-Томсона может достичь нескольких десятков градусов при больших депрессиях на пласт, какие наблюдаются при эксплуатации газовых скважин многих месторождений России.

В нефтяных и гидротермальных скважинах при отсутствии свободного

газа в пласте действие эффекта Джоуля-Томсона приводит к повышению температуры. При низких депрессиях на пласт увеличение температуры может быть незначительным. Однако при больших депрессиях его величина может достигнуть ощутимых величин.

В нефтяных скважинах при притоке нефти со свободным газом в зависимости от соотношения фаз температура газированной жидкости может как оставаться постоянной, равной пластовой, так и меняться в обе стороны.

Вышеизложенное справедливо для случая движения однофазной жидкости при отсутствии в пласте фазовых изменений (выделение растворенного из нефти газа, выпадение конденсата при фильтрации газоконденсатной смеси), сопровождающихся изменением теплосодержания, которое вносит дополнительные температурные возмущения. Процесс теплообмена между скелетом пористой среды и фильтрующейся жидкостью и влияние эффекта Джоуля-Томсона на изменение температуры движущейся жидкости при наличии фазовых превращений рассматривается в работе Требина Г. Ф, и Капырина Ю. В. [5].

Для оценки величины коэффициента $\bar{\varepsilon}$ для пластовых нефтей и вод можно воспользоваться результатами гидродинамических и термических исследований скважин в процессе их эксплуатации.

Из формулы (2) следует, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta t_c}{\Delta P_c} \qquad (7)$$

где $\Delta t_c = t_{\text{пл}} - t_3$- разность между пластовой и забойной температурами;

$\Delta P_c = P_{\text{пл}} - P_3$- перепад между пластовым и забойным давлениями.

Величины перепадов температур и давлений можно определить по результатам замера температуры и давления в длительно простаивающей и работающей скважинах. Значение пластового давления, определенное по кривым восстановления забойного давления при исследовании скважин на неустановившемся режиме, является динамическим [6] и не соответствует статическому пластовому давлению, которое устанавливается в скважине при его длительной остановке. Поэтому для определения статического давления можно воспользоваться методом, предложенным Хорнером [7]. По методу Хорнера по данным кривой восстановления забойного давления строится преобразованный график в координатах $p_{\text{заб}}$, $\ln\frac{\tau}{\tau+\tau_0}$ (τ_0 - продолжительность работы скважины до остановки, τ - продолжительность остановки) и путем экстраполяции прямолинейного участка графика до точки, для которой значение абсциссы равно нулю, определяется величина статического пластового давления.

Замер забойной и пластовой температур производился тремя ртутными максимальными термометрами, которые были установлены в отдельные термокамеры и опущены в один термоблок. За искомую температуру принималось среднеарифметическое значение показаний всех трех термометров.

Замеры давлений и температур по некоторым скважинам месторождений нефти Южно-Сухокумское и Русский Хутор, показали, что величины коэффициента Джоуля-Томсона изменяется от -0,05 до -0,083 ^{0}С см^2/кг.

Полная стабилизация гидродинамического состояния пластовой скважины достигается очень быстро с восстановлением поля давлений, а процесс выравнивания термодинамического состояния протекает гораздо медленнее.

Для определения температурного поля кругового пласта при плоскорадиальной стационарной фильтрации несжимаемой жидкости Э. Б. Чекалик [4] приводит формулу, которая получена им из уравнения сохранения

энергии при пренебрежении тепловым потоком по сравнению с конвективным переносом тепла:

$$\Delta t(r,\tau) = \bar{\varepsilon}\ \frac{\Delta P_c}{2\ln\frac{R_к}{r_{ск}}}\ \ln(1+\frac{c_ж V_ж}{c_п\,\pi\,h\,r^2}\ \tau) \qquad (8)$$

Продолжительность полной стабилизации температур определяется условием

$$\tau_к = \frac{c_п w_к}{c_ж V_ж} \qquad (9)$$

где $w_к = \pi\,(R_к^2 - r^2)\,h$ - объем пласта, ограниченного радиусами $R_к$ и r.

Подставляя значения $\tau_к$ из (9) и (8), имеем:

$$\Delta t(r,\tau_к) = \bar{\varepsilon}\,\frac{\Delta P_c}{\ln\frac{R_п}{r_{ск}}}\,\ln\frac{R_к}{r} \qquad (10)$$

Из формулы (10) следует, что кривая, характеризующая установившееся распределение температуры в круговом пласте в определенном масштабе, имеет вид кривой распределения установившегося давления при постоянном расходе несжимаемой жидкости в недеформируемой среде. Абсолютное изменение температуры при прочих равных условиях прямо пропорционально перепаду давления.

При $r = r_{ск}$, т. е. на стенке скважины формула (10) совпадает с формулой (7).

Если разделить правую и левую части формулы (10) на соответствующие части уравнения (7), получим выражение для относительного изменения температуры в круговом пласте в зависимости от радиуса для случая полной стабилизации температуры

$$\overline{\Theta}\,(r,\tau_к) = \frac{\Delta t(r,\tau_к)}{\Delta t(r_{ск},\tau_к)} = \frac{\ln\frac{R_к}{r}}{\ln\frac{R_к}{r_{ск}}}, \qquad (11)$$

где $R_к, r_{ск}$ - соответственно радиусы контура питания и скважины.

Графики функции $\overline{\Theta}\,(r,\tau_к)$, рассчитанные по формуле (11) в координатах $\overline{\Theta}, r$ и $\overline{\Theta}, \ln r$ при $R_к$ = 200 м и $r_{ск}$ = 0,1 м, приведены на рис.1. Из них следует, что при радиальной установившейся фильтрации несжимаемой жидкости и недеформируемой среде 70 % от общего изменения температуры, обусловленного эффектом Джоуля-Томсона, приходится на участок пласта в непосредственной близости от забоя скважины.

Поэтому при движении жидкости и газа в пористой среде вдали от забоев скважин изменением температуры можно пренебречь ввиду его малости, если это не приводит к изменению фазового состояния системы (выпадение парафина, конденсата и т.д.), а фильтрацию рассматривать как практически изотермический процесс. На участках пласта, примыкающих к забоям скважины, где наблюдаются значительные скорости движения и большие градиенты давления, температурные изменения могут достигнуть ощутимых величин, поэтому фильтрацию жидкостей и газов в этом случае нельзя рассматривать как изотермический процесс.

Приравнивая в формуле (8) $r = r_{ск}$, получаем выражение для определения изменения забойной температуры во времени пуска скважины в эксплуатацию на стационарном режиме движения

$$\Delta t_з(\tau) = \bar{\varepsilon}\frac{\Delta P_c}{2\ln\frac{R_к}{r_{ск}}}\ln(1+\frac{c_ж V_ж}{c_п \pi h r_{ск}^2}\tau). \qquad (12)$$

Из сравнения формул (7) и (12) следует, что продолжительность времени, необходимого для полной стабилизации забойной температуры, определяется из

соотношения

$$2\ \ln\frac{R_к}{r_{ск}} = \ \ln(1+\frac{c_ж V_ж}{c_п \pi h r_{ск}^2}\tau_к)$$

или

$$\tau_к = \frac{\pi\left(R_к^2 - r_{ск}^2\right)h}{c_ж V_ж}\ c_п \qquad (13)$$

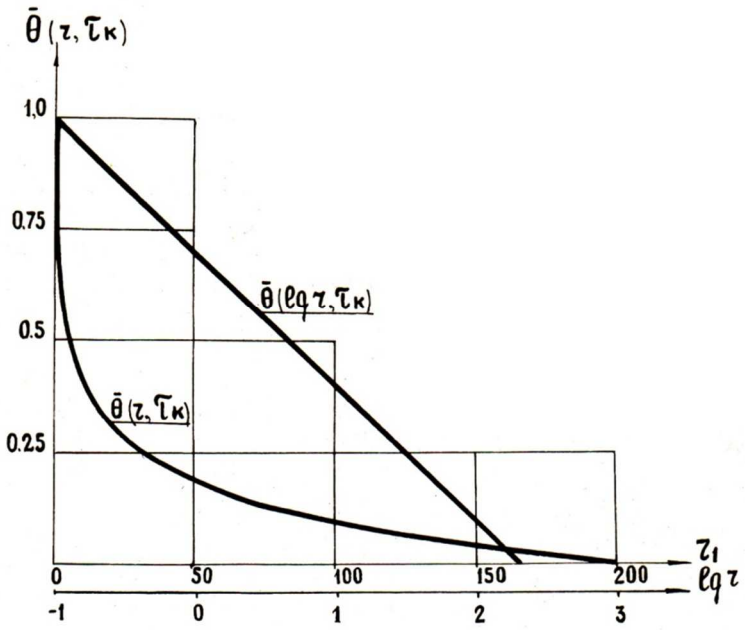


Рис.1. Графики изменения относительной температуры $\bar{\Theta}$ в зависимости от r и $lg\ r$.

Эта формула совпадает с выражением (9) при $r = r_{ск}$. На рис.2 приводится график изменения забойной температуры $\Delta t_з(\tau)$ в зависимости от времени, построенный по формуле (12) при следующих данных: $V_Ж$= 200 м^3/сут.; $c_ж = c_п$; $\Delta P_c = 100$ кг/см^2; $\bar{\varepsilon}$ = -0,06^{0}С/кг/см^2; h = 10^{3}см; $R_к$ = 200 м; $r_{ск}$ = 0,1 м.

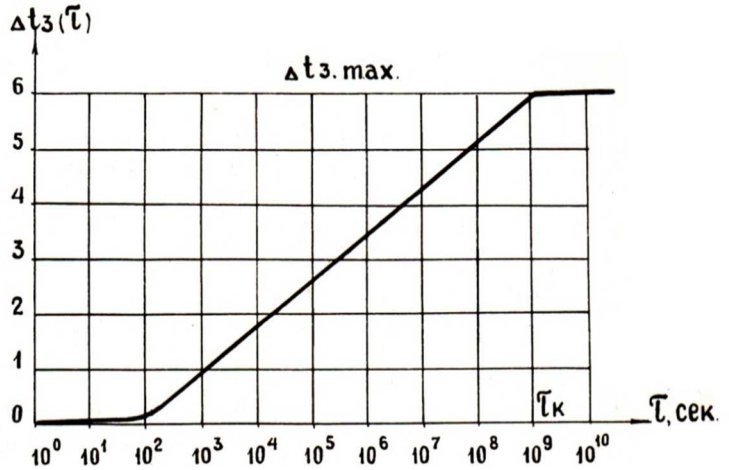


Рис.2. График изменения забойной температуры $\Delta t_з(\tau)$ в зависимости от времени τ

Из графика следует, что полная стабилизация забойной температуры, то есть максимальное изменение забойной температуры при отсутствии теплопроводных потерь тепла через кровлю и подошву продуктивного пласта достигается только через 10^9 сек (более 30 лет) после пуска скважины в эксплуатацию. При дальнейшей эксплуатации скважины как забойная, так и пластовая температура не изменяются. Следовательно, полная стабилизация поля температур, нарушенного фильтрацией несжимаемой жидкости в пористой среде,

происходит чрезвычайно медленно, в то время как поле давления в этих условиях стабилизируется практически мгновенно. Вместе с тем, 70 % от максимального изменения забойной температуры происходит в первый месяц эксплуатации скважины.

Формула, характеризующая изменение забойной температуры при фильтрации упругой жидкости в деформируемой пористой среде, имеет вид [4]:

$$\Delta t_з = \Delta t_з(\varepsilon) + \Delta t_з(\alpha) = \bar{\varepsilon}\frac{\Delta P_c}{2\ln\frac{R_к}{r_{ск}}}\ln\left(1 + \frac{c_ж V_ж}{c_п \pi h\, r_{ск}^2}\tau\right) \qquad (14)$$

Формула (14) отличается от аналогичного выражения (8) фильтрации несжимаемой жидкости в недеформируемой среде наличием в правой части члена $\Delta t_3(\alpha)$,характеризующего влияние упругости системы на изменение забойной температуры

$$\Delta t_з\,(\alpha) = \eta\frac{c_ж m}{c_п}\cdot\frac{\Delta P_c}{2\ln\frac{R_к}{r_{ск}}}\left(0{,}5772 + \ln\frac{u_1}{4\pi a h}\right), \qquad (15)$$

где η - температурный коэффициент адиабатического расширения;

m- пористость;

a - коэффициент пьезопроводности пористой среды.

Из формулы (14) следует, что забойная температура, так же как и температура в любой точке пласта, изменяется как за счет дроссельного, так и адиабатического эффектов. В случае движения капельной жидкости эти составляющие имеют разные знаки, а именно6 эффект Джоуля-Томсона приводит к повышению, а эффект адиабатического расширения, наоборот, к понижению температуры. Поэтому результирующее изменение температуры в случае движения упругой жидкости в деформируемой среде будет несколько меньше, чем при движении несжимаемой жидкости в недеформируемой среде.

Расчеты показывают, что изменение температуры за счет адиабатического расширения (15) составляет несколько процентов от влияния на температуру эффекта Джоуля-Томсона. Поэтому температурное поле при движении сжимаемой жидкости в упругой пористой среде можно для практических расчетов определять та же, как и при фильтрации несжимаемой жидкости в недеформируемой среде.

Литература:

1. *Николаевский В.Н., Басниев К.С., Горбунов А.Т., Зотов Г.А.* Механика насыщенных пористых сред, М.: Недра, 1970.
2. *Мирзаджанзаде А.Х., Кузнецов О.Л., Басниев К.С., Алиев З.С.* Основы технологии добычи газа. - М.: ОАО "Издательство "Недра", 2003.
3. *Чекалюк Э.Б.* Основы пьезометрии залежей нефти и газа. Гос. изд-во тех. лит. УССР, Киев, 1961.
4. *Чекалюк Э.Б.* Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, - 1965.
5. *Требин Г.Ф., Капырин Ю.В.* Об изменении температуры в призабойной зоне глубоких скважин. Нефт. хоз., № 5, 1968.
6. *Мищенко И.Т.* Скважинная добыча нефти. М: Нефть и газ, 2003.
7. *Чернов Б.С., Базлов М.Н., Жуков А.И.* Гидродинамические методы исследования скважин и пластов. М.: Гоптоптехиздат, 1961.
8. *Horner D.R.* Pressure build-up in wells. Third World Petroleum Congress. The Hague, 1951. Proceeding, seet II.

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ТРЕЩИННОГО ПЛАСТА ПРИ ЗАКАЧКЕ В НЕГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Ниналалов А.И., Ниналалов С.А., Хазамов Г.О.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: said2706@gmail.com

Рассматриваются аналитическая зависимость между расходом теплоносителя при его закачке в трещинный пласт и скоростью перемещения температурного фронта в трещинном пласте и задача определения температурного фронта в пласте при известном расходе теплоносителя.
Приведены графики продвижения температурного фронта в круглом пласте при различных температурах теплоносителя. Погрешность расчетных данных не превышает 1 % .

Предположим, что в трещинный пласт мощности h, который в начальный момент времени имеет температуру T_0, закачивается теплоноситель с постоянной температурой T_c. Количество тепла теплоносителя в единицу времени

$$Q = c_{ж}\rho_{ж}T_c q(t) \qquad (1)$$

расходуется на изменение температуры пласта и на тепловые потери через кровлю и подошву; $c_{ж}, \rho_{ж}, q(t)$ - теплоемкость, плотность и расход теплоносителя в единицу времени.

Расход тепла на нагревание пласта слагается из расхода тепла на нагревание жидкости в трещинах и на нагревание породы коллектора. Предположим, что температура жидкости в трещинах при закачке в них теплоносителя постоянна и равна T_c. Тогда расход тепла на заполнение трещин составит:

$$Q_1 = c_{ж}\rho_{ж}m(T_c)h \cdot T_c \frac{ds}{dt}, \qquad (2)$$

где

$$\frac{ds}{dt} \equiv W(t) = \begin{cases} Bv(t) & для \quad линейного \ пласта \\ 2\pi r(t)\dfrac{dr}{dt} & для \quad круглого \quad пласта \end{cases} \qquad (3)$$

B - ширина линейного пласта,

$r(t)$ - радиус зоны температурного фронта,

$v(t)$ - скорость продвижения температурного фронта,

$m(T_c)$ - трещинная пористость.

Изменение температуры породы приводит к изменению трещинной пористости [1]:

$$m(T_c) = 1-(1-m_0)(1+\alpha_T(T_c-T_0))^3 \approx 1-(1-m_0)(1+3\alpha_T(T_c-T_0))$$

где m_0 - трещинная пористость при пластовой температуре,

α_T - коэффициент линейного термического расширения породы; $\alpha_T \approx 9\cdot 10^{-6}$ $м/^0C$.

Расход тепла на нагревание блоков (породы) составляет

$$Q_2 = c_n\rho_n(1-m(T_c))h(T-T_0)\frac{ds}{dt}, \qquad (4)$$

где c_n, ρ_n *и* T - соответственно теплоемкость, плотность материала породы и его температура, которая по мощности пласта предполагается одинаковым.

Предположим, что теплообмен между жидкостью в трещинах и породой происходит по закону Ньютона:

$$c_n\rho_n\left(1-m(T_c)\right)\frac{dT}{dt} = -\alpha\Omega\left(T-T_c\right)\ , \qquad (5)$$

где α - коэффициент теплоотдачи,

Ω - удельная поверхность трещинной породы; $[\Omega] = 1/м$.

Решение уравнения (5) определяется непосредственно:

$$T(t) = T_c - \left(T_c - T_0\right)\exp\left(-\beta\cdot t\right), \quad \beta = \frac{\alpha\Omega}{c_n\rho_n(1-m_0)\left(1+\alpha_T\left(T_c-T_0\right)\right)^3} \qquad (6)$$

Из (6) следует, что при заданной удельной поверхности трещин в единице объема пласта время выравнивания температуры породы с температурой теплоносителя с точностью $\varepsilon > 0$ определяется из условия:

$$t_* > \frac{1}{\beta}\ln\left|\frac{T_0 - T_c}{\varepsilon}\right|$$

Для характерных физических параметров трещинного пласта:

$$\Omega = 100\frac{1}{м},\quad \alpha = 50\frac{ккал}{м^2\cdot час\cdot{}^0C},\quad c_n = 0{,}3\frac{ккал}{кг\cdot{}^0C},\quad \rho_n = 2300\frac{кг}{м^3},\quad m_0 = 0{,}005$$

выравнивание температуры в пласте с точностью $\varepsilon = 1^0C$ происходит за небольшой промежуток времени. Например, при $T_0 = 85^0C, T_c = 20^0C$ температура выравнивается за $t_* \approx 0{,}57$ч., а при $T_0 = 85^0C, T_c = 120^0C$ получим время выравнивания температуры $t_* \approx 0{,}48$ ч. Время выравнивания температуры существенно зависит от удельной поверхности трещин в единице объема коллектора. При $T_0 = 85^0C, T_c = 20^0C$, если Ω =25 1/м, то получим время $t_* \approx$ 2,25 ч., а если Ω=10 1/м, то - $t_* \approx 5{,}75$ ч. Учитывая, что закачка теплоносителя осуществляется в течении продолжительного времени (десятки суток) можно считать, что выравнивание температуры в зоне теплового воздействия происходит практически мгновенно. В дальнейшем принято, что температура породы и жидкости в зоне одна и та же в зоне теплового воздействия на пласт теплоносителя, т.е.

$$Q_2 = c_n\rho_n\left(1-m(T_c)\right)h\left(T_c-T_0\right)\frac{ds}{dt} \qquad (7)$$

Если температуру подошвы и кровли продуктивного пласта считать равными начальной пластовой температуре, то расход тепла на тепловые потери через кровлю и подошву определяется из выражения [2]:

$$Q_3 = 2\lambda\int_0^t \frac{(T_c - T_0)\frac{ds}{dt}}{\sqrt{\delta(t-\tau)}}\,d\tau \qquad (8)$$

где λ и δ - коэффициенты теплопроводности и температуропроводности кровли и подошвы соответственно.

Баланс расхода тепла в единицу времени, согласно (1), (2), (7) и (8), запишем в виде:

$$c_{ж}\rho_{ж}T_c q(t) = c_{ж}\rho_{ж}m(T_c)h\cdot T_c\cdot W(t) + c_n\rho_n\left(1-m(T_c)\right)h\cdot \mathrm{sgn}(T_c - T_0)\cdot\left(T_c-T_0\right)\cdot W(t) +$$

$$2\lambda\cdot\mathrm{sgn}(T_c-T_0)\cdot\left(T_c-T_0\right)\int_0^t\frac{W(\tau)}{\sqrt{\delta(t-\tau)}}\,d\tau$$

или

$$\frac{q(t)}{a} = W(t) + \frac{b}{a\sqrt{\delta}} \int_0^t \frac{W(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \qquad (9)$$

где

$$b = \operatorname{sgn}\left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right) \cdot \frac{2\lambda}{c_{ж}\rho_{ж}} \left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right), \quad a = h\left[m(T_c) + \operatorname{sgn}\left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right) \cdot \frac{c_n \rho_n}{c_{ж}\rho_{ж}} (1 - m(T_c)) \left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right)\right]$$

Формула (9) определяет аналитическую зависимость между расходом теплоносителя и скоростью перемещения температурного фронта. Если скорость перемещения температурного фронта известна, то расход теплоносителя определяется непосредственно по формуле (9). В частности, для обеспечения постоянной скорости перемещения температурного фронта расход теплоносителя определится как функция времени:

$$q(t) = W_* \left(a + 2b\sqrt{\frac{t}{\delta}}\right),$$

где $W_* = \begin{cases} Bv_0 & \textit{для линейного пласта (галерея)} \\ 2\pi v_0 & \textit{для круглого пласта} \end{cases}$

Более важной является *задача определения температурного фронта в пласте*, когда расход теплоносителя известен. При такой постановке задачи формула (9) является интегральным уравнением Вольтерры второго рода с неизвестной функцией $W(t)$.

Пусть $W(t)$ - решение уравнения (9). Тогда для линейного пласта, согласно (3), скорость температурного фронта и его перемещение по галерее определяются просто:

$$v(t) = \frac{W(t)}{B}, \quad x(t) = \frac{1}{B} \int_0^t W(t) dt \qquad (10)$$

Для круглого же пласта получим:

$$\frac{d(r^2)}{dt} = \frac{1}{\pi} W(t), \quad r(t) = \sqrt{r_c^2 + \frac{1}{\pi} \int_0^t W(s) ds}, \quad v(t) = \frac{W(t)}{2\pi \cdot r(t)} \qquad (11)$$

Решение уравнения (9) может быть определено разными способами.

При постоянном расходе теплоносителя ($q(t) = q_0 - const$) определим решение уравнения (9) методом простой итерации [3]:

$$\varphi_0 = \frac{q_0}{a}, \quad \varphi_{k+1} = -\frac{b}{a\sqrt{\delta}} \int_0^t \frac{\varphi_k(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad W(t) = \varphi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(t) \qquad (12)$$

Вычисление интегралов в итерационной формуле (12) приводит к необходимости определения интегралов двух видов, которые вычисляются в конечной форме [4]:

$$\int_0^t \frac{\tau^n}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = 2n! \cdot t^{n+\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k}{k! \cdot (n-k)! \cdot (2k+1)}, \quad \int_0^t \frac{\tau^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{\pi \cdot t^{n+1}}{2} \frac{(2n+1)!!}{2^n (n+1)!}$$

Последовательно определим функции $\varphi_k(t)$ и получим следующее представление решения уравнения (9):

$$W(t)=\frac{q_0}{a}\left\{1-2c\sqrt{t}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\left(c^2\pi\cdot t\right)^k}{k!}-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{2^{k+1}c\cdot\left(c^2\pi\right)^k}{(2k+1)!!}t^{k+\frac{1}{2}}\right\},\quad c=b/\left(a\sqrt{\delta}\right)\qquad(13)$$

Ряды в формуле (13) сходится абсолютно при выполнении условия $t\le\frac{3\delta}{\pi}\left(\frac{a}{b}\right)^2$. К интегральному уравнению (9) с разностным ядром применим преобразование Лапласа

$$\frac{q_0}{a}\frac{1}{p}=L(W)+\frac{2}{\sqrt{p}}L(W)\int_0^{+\infty}e^{-s^2}ds$$

Так как $\int_0^{+\infty}e^{-s^2}ds=\frac{\sqrt{\pi}}{2}$,

то Лаплас–образ определяется непосредственно

$$L(W)=\frac{q_0}{a}\frac{1}{\sqrt{p}\left(\sqrt{p}+c\sqrt{\pi}\right)}$$

Определим решение уравнения (9), пользуясь обратным преобразованием Лапласа [5]:

$$W(t)=\frac{q_0}{a}e^{\pi c^2t}erfc\left(c\sqrt{\pi t}\right)=\frac{q_0}{a}e^{\pi c^2t}\left(1-erf\left(c\sqrt{\pi t}\right)\right)\qquad(14)$$

Пользуясь разложением интеграла вероятности [6], получим следующее представление для функции $W(t)$:

$$W(t)=\frac{q_0}{a}\left(e^{\pi c^2t}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2^k\left(c\sqrt{\pi t}\right)^{2k+1}}{(2k+1)!!}\right)\qquad(15)$$

Решения (13) и (15) совпадают, что легко заметить по разложению функции $\exp(\pi c^2t)$ в ряд. Интегрируя (15), получим следующее выражение, которое используется при определении температурного фронта (10, 11):

$$J(t)=\frac{q_0}{a}\left(\frac{e^{\pi c^2t}-1}{\pi c^2}-\frac{4t}{\sqrt{\pi}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2^k\left(c\sqrt{\pi t}\right)^{2k+1}}{(2k+3)!!}\right)\qquad(16)$$

Для дополнительного интеграла вероятностей известна следующая оценка [6]:

$$\frac{1}{x+\sqrt{x^2+2}}<e^{x^2}\int_x^{\infty}e^{-s^2}ds\le\frac{1}{x+\sqrt{x^2+\frac{4}{\pi}}}$$

Сопоставляя неравенство формуле (14), получим оценку для функции $W(t)$:

$$\frac{q_0}{a}\frac{c\sqrt{\pi}}{2}\left(\sqrt{t+\frac{2}{\pi c^2}}-\sqrt{t}\right)<W(t)\le\frac{q_0}{a}\frac{c\pi\sqrt{\pi}}{4}\left(\sqrt{t+\frac{4}{c^2\pi^2}}-\sqrt{t}\right)$$

При инженерных расчетах могут быть приняты простые соотношения:

$$W_*(t)=\frac{\kappa_*\sqrt{\pi}}{2\gamma}\frac{q_0}{a}\left(\sqrt{t+\gamma^2}-\sqrt{t}\right),\quad J_*(t)=\frac{\kappa_*\sqrt{\pi}}{3\gamma}\left[\left(t+\gamma^2\right)^{\frac{3}{2}}-t^{\frac{3}{2}}-\gamma^3\right],\quad\gamma=\frac{2}{\pi c},\ \kappa_*=1{,}07\qquad(17)$$

Если $\kappa_*=1$, то использование формулы (17) приводит к появлению систематической ошибки примерно в 6%, что можно объяснить сохранением конечного числа слагаемых в ряде (15). Относительная погрешность при вычислении функции $W_*(t)$ по формуле (17) по сравнению с точным решением

(15), где ряд вычисляется с сохранением 6-7 слагаемых, не превосходит 1% , если $t \geq 15$ суток, а максимальная относительная ошибка $\approx 6\%$ при $t < 1$ (рис. 1).

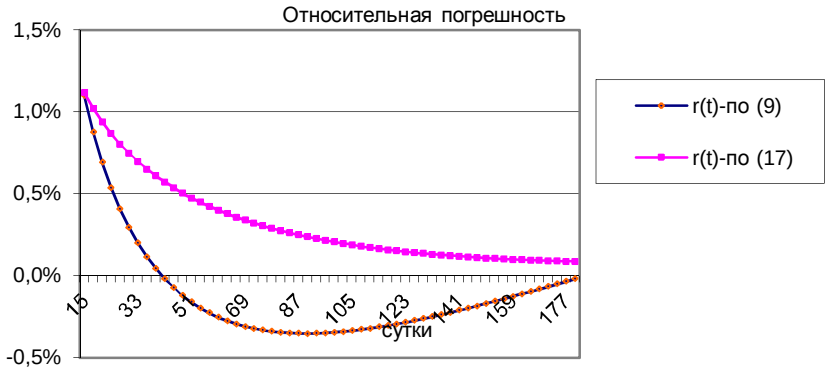


Рис.1.

Для параметров пласта, близкого к трещинным карбонатным коллекторам месторождений Карабулак и Заманкул, графики продвижения температурного фронта в круглом пласте при различных температурах теплоносителя представлены на рис.2.

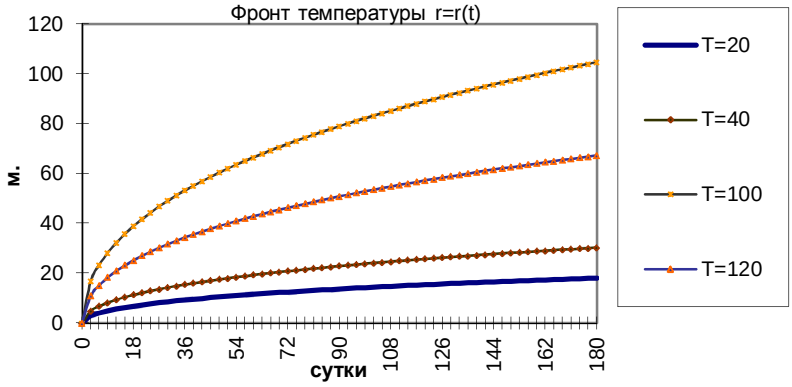


Рис.2.

$$c_{ж} = 1\frac{ккал}{кг\cdot^0 C}, \quad \rho_{ж} = 1000\frac{кг}{м^3}, \quad c_{п} = 0{,}3\frac{ккал}{кг\cdot^0 C}, \quad \rho_{п} = 2300\frac{кг}{м^3}, \quad \Omega = 100\frac{1}{м},$$

$$\lambda = 1{,}5\frac{ккал}{м^2\cdot час\cdot^0 C}, \quad \delta = 0{,}003\frac{м^2}{час}, \quad \alpha = 50\frac{ккал}{м^2\cdot час\cdot^0 C}, \quad m_0 = 0{,}0066,$$

$$h = 10м, \quad T_0 = 90^0 C, \quad q_0 = 10\frac{м^3}{час}$$

Литература:

1. *Ниналалов А.И., Хазамов Г.О.* Влияние термообработки пласта на производительность скважины. Махачкала, Вестник ДГТУ, №11, 2008. С.82-88.
2. *Marx S.W., Langenheim R.N.* Reseroir heating by not fluid injection transaction. AJME, 1959, vol.216, C.312.
3. *Верлань А.Ф., Сизиков В.С.* Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Справочное пособие. Киев:, Наукова думка.-1986 .- 543 с.
4. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. Элементарные функции. М:, Наука.-1981, 800 с.
5. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Таблицы интегральных преобразований. Т.1. М:, Наука.-1969, 344 с.
6. Справочник по специальным функциям. Под ред. М.Абрамовица и И. Стиган. М:, Наука, 1979,-С. 119-121.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГеоЭС НА БАЗЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ С ГОРИЗОНТАЛЬНЫМИ СКВАЖИНАМИ

Джаватов Д.К.

ФГБОУ ВПО Дагестанский Государственный университет;
Махачкала, Россия; 367000, ул.М.Гаджиева, 43а; e-mail: djavatdk@mail.ru

Рассматривается задача оптимизации технологических процессов в ГеоТЭС на базе геотермальных систем с горизонтальными скважинами. Получены аналитические выражения для определения оптимальных параметров такой системы. Проведены численные расчеты для некоторых месторождений термальных вод.

Достигнутые во многих странах значительные успехи в использовании геотермальной энергии для ее преобразования в электрическую, свидетельствуют о большой перспективности этого направления использования тепла термальных вод. Значительный потенциал изученных на сегодня геотермальных ресурсов для получения электрической энергии, относительная независимость от потребителей, экономическая эффективность обусловили приоритетное развитие геотермальных электростанций (ГеоЭС).

ГеоЭС целесообразно сооружать на геотермальных ресурсах, где температура флюида не ниже 100 ^{0}C. Большие запасы геотермальных ресурсов с температурой выше 100 ^{0}C сосредоточены в пластовых водонапорных системах осадочных бассейнов. Термальные воды этих систем характеризуются высокой минерализацией (до 200 г/л), повышенным газосодержанием, высокой склонностью к солеотложению и коррозийной агрессивностью. Поэтому на технологии двухконтурных ГеоЭС на низкокипящих рабочих агентах основано электроэнергетическое освоение таких ресурсов.

Для принятия эффективных управленческих решений в различных геотермальных системах необходимо иметь надежные методы, позволяющие осуществить выбор наилучшего из возможных вариантов их эксплуатации. В основу таких методов лежат оптимизационные методы, ориентированные на нахождение и идентификацию наилучших вариантов из множества альтернатив и позволяющих избежать полного перебора и оценивания возможных вариантов.

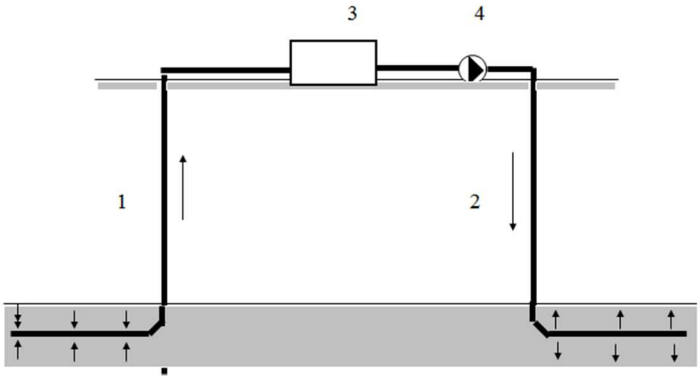


Рис.1. ГЦС с горизонтальными скважинами: 1, 2 – добычная и нагнетательная горизонтальные скважины; 3- геотермальная электростанция (ГеоЭС); 4 – нагнетательная насосная станция

Такие методы позволяют повысить качество функционирования рассматриваемых систем, улучшить их технико-экономические показатели. Применительно к геотермальным системам, для которых проблема повышения конкурентоспособности геотермальной энергии по сравнению с традиционными

источниками энергии является актуальной, использование таких методов становится необходимостью.

Наиболее перспективным направлением электроэнергетического освоения таких ресурсов является строительство геотермальной циркуляционной системы (ГЦС) с горизонтальными: добычной и нагнетательной скважинами, технологическая схема, которой приведена на рис.1. Использование ГЦС с горизонтальными скважинами в технологической схеме двухконтурной ГеоЭС позволяет резко сократить удельные капитальные затраты [2].

Для дебита ГЦС с горизонтальными скважинами имеем формулу [2]:

$$G = \frac{2\pi kh\rho\left(\Delta P + \Delta\rho Hg - \Delta P_{п}\right)}{\mu B_{о}\left(\ln\frac{4R}{a_1} + \frac{\beta h}{a_1}\ln\frac{\beta h}{\pi d}\right)} \qquad (1)$$

где $\Delta\rho = \rho_{н} - \rho_{д}$; $\Delta P_{п} = \Delta P_{тр} + \Delta P_{ф}$; где G - массовый дебит горизонтальной скважины, кг/с; k - горизонтальная проницаемость пласта, м^2; h - мощность продуктивного пласта, м; ρ - плотность термальной воды, кг/ м^3; ΔP - перепад давления между давлениями на границе кругового контура питания и на стенке скважины, Па; μ - вязкость флюида, Па·с; B_0 - пластовый объемный фактор флюида; R - радиус кругового контура питания, м; a_1 - длина горизонтальной части скважины, м; $\beta = \sqrt{k / k_{в}}$; $k_в$ - вертикальная проницаемость пласта, м^2; d - диаметр скважины, м; $\Delta P_{тр}, \Delta P_{ф}$ - гидравлические и фильтрационные потери давления. Гидравлические потери давления равны:

$$\Delta P_{тр} = \frac{8\lambda G^2}{\pi^2 d^5}\left(\frac{H}{\rho_{н}} + \frac{H}{\rho_{д}} + \frac{L}{\rho_{д}}\right) + \frac{2\lambda G^2}{\pi^2 d^5}\left(\frac{a_1}{\rho_{н}} + \frac{a_2}{\rho_{д}}\right). \qquad (2)$$

Фильтрационные потери давления в пласте определяются по формуле:

$$\Delta P_{ф} = \frac{G\mu_1}{2\pi ka_2\rho_{н}}\ln\frac{4L^2}{d^2} = -\frac{G\mu_1}{\pi ka_2\rho_{н}}\ln\frac{d}{2L}, \qquad (3)$$

где L – расстояние между скважинами, м; $\rho_д$ и $\rho_н$ – соответственно плотности добываемой и закачиваемой воды, кг/м^3; μ_1 – вязкость закачиваемой воды, Па·с; a_1 , a_2 – соответственно длины горизонтальных стволов в добычной и нагнетательной скважинах, м.

Подставляя (2) и (3) в (1) и проделав ряд преобразований, окончательно получим: $G^2F_3(a_1,a_2,d) - GF_2(a_1,a_2,d) + m_1 = 0$, (4)

где $F_2(a_1,a_2,d) = F_1(a_1,d) - \frac{m_2\ln\frac{d}{2L}}{a_2}$; $F_3(a_1,a_2,d) = -\frac{m_5 + \frac{a_1+a_2}{2}m_4}{d^5}$;

$F_1(a_1,d) = \ln\frac{4R}{a_1} + \frac{\beta h}{a_1}\ln\frac{\beta h}{\pi d}$; $m_1 = \frac{2\pi kh\rho}{\mu B_0}(\Delta P + \Delta\rho Hg)$;

$m_2 = \frac{2h\mu_1}{B_0\mu}$; $m_3 = \frac{4\pi kh^2\rho\ln 2L}{\mu B_0^2}$; $m_4 = \frac{4kh\lambda\rho}{\mu B_0\pi}\left(\frac{1}{\rho_{н}} + \frac{1}{\rho_{д}}\right)$;

$m_5 = \frac{16kh\lambda\rho}{\mu B_0\pi}\left(\frac{H}{\rho_{н}} + \frac{H}{\rho_{д}} + \frac{L}{\rho_{д}}\right)$.

Из (4) находим дебит циркуляционной системы с горизонтальными скважинами:

$$G = \frac{F_2 - \sqrt{F_2^2 - 4F_3m_1}}{2F_3} \quad . \qquad (5)$$

Полезная мощность ГеоЭС определяется по формуле [1]:

$$N_n = G\left(N_m - \frac{\Delta P_н}{\rho_н} \right), \qquad (6)$$

где N_m – удельная мощность турбины, КВт·с/кг; $\Delta P_н$ – давление нагнетания, Па.

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

Имеем: $\Delta P_н = \Delta P - GF_1 m_6$, где $m_6 = \frac{\mu B_0}{2\pi kh\rho}$. (7)

Окончательно получаем:

$$N_n = G\left(N_m - \frac{\Delta P - GF_1 m_6}{\rho_н} \right) = G\left(N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н} \right) + G^2 \frac{F_1 m_6}{\rho_н} .$$

Тогда, удельные капитальные затраты в буровые работы определяются следующим образом [1]:

$$F = \frac{10^{3,5d-0,5}\left(2(1-\alpha)S(H) + \alpha\left(S(H+a_1) + S(H+a_2)\right)\right)}{G\left(N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н} \right) + G^2 \frac{F_1 m_6}{\rho_н}} . \qquad (8)$$

Выделяя в полученном функционале часть, которая зависит от параметров a_1, a_2 и d, получим следующий функционал:

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

где $\alpha_1 = N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н}$; $\alpha_2 = \frac{m_6}{\rho_н}$.

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

$$3{,}5\ln 10 \cdot f_1 = \frac{\partial G}{\partial d} f_2 - G^2\alpha_2 \frac{\beta h}{a_1 d}\mu B_0 \qquad (9)$$

$$\alpha\left(2A_1(H+a_1) + A_2\right) f_1 = \left\{ \frac{\partial G}{\partial a_1} f_2 - G^2\alpha_2 \frac{\mu B_0}{a_1} \times\times \left(1 + \frac{\beta h}{a_1} \ln\frac{\beta h}{\pi d} \right) \right\} \varphi(a_1, a_2) \qquad (10)$$

$$\alpha\left(2A_1(H+a_2) + A_2\right)\frac{f_1}{f_2} = \frac{\partial G}{\partial a_2}\varphi(a_1, a_2) \qquad (11)$$

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

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

Совместное решение уравнений (9) - (11) определяет оптимальные значения параметров a_1, a_2 и d, соответствующие минимальным удельным капитальным затратам в буровые работы. В таблице 1 приведены результаты численных расчетов, выполненных по полученным выше формулам для данных: H =4500 м, ΔP =10^5 Па, L =600 м, R =500 м.

Анализ полученных результатов показывает, что для случая, когда горизонтальная проницаемость выше вертикальной ($k > k_в$), изменение мощности пласта не столь сильно влияет на определяемые оптимальные параметры a_1, a_2 и d, а значит и на технологические параметры ГеоЭС. Для случая, когда вертикальная проницаемость выше горизонтальной ($k < k_в$) с уменьшением мощности продуктивного пласта уменьшается значение оптимального диаметра

скважины, как и длина горизонтального ствола нагнетательной скважины, *a* длина a_1 – увеличивается (при изменении мощности пласта h от 150 до 15 м a_1 увеличивается более чем в три раза, дебит при этом уменьшается на 50%). Из сопоставления стоимостных оценок удельных капитальных затрат также следует, что при $k > k_в$ относительная стоимость удельных затрат значительно ниже (на 40-80%) чем при $k < k_в$.

Таблица 1. Оптимальные технологические параметры ГеоЭС при различных параметрах пласта

$(k>k_в)$ $k = 10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 10^{-13}$ м^2							
h, м	d, м	a_1, м	a_2, м	G, кг/с	$N_{n,MBm}$	*Мощность нагнет насоса, МВт*	F_1,отн.ед/КВт
150	0,276	155	214	235	11,75	4,7	9,0
100	0,275	152	214	234	11,7	4,68	9,0
50	0,274	149	212	232	11,6	4,64	9,01
15	0,268	158	206	222	11,1	4,44	9,03
$(k>k_в)$ $k = 10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 2\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,278	129	215	238	11,9	4,76	8,84
120	0,278	127	215	237	11,85	4,74	8,84
100	0,278	126	215	237	11,85	4,74	8,84
50	0,276	124	213	235	11,75	4,7	8,89
30	0,274	125	211	231	11,55	4,62	8,97
15	0,268	137	206	223	11,15	4,46	9,21
$(k>k_в)$ $k = 4\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 2\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,266	155	324	220	11	4,4	9,73
120	0,265	154	323	219	10,95	4,38	9,74
100	0,265	153	323	218	10,9	4,36	9,76
80	0,264	153	321	217	10,85	4,34	9,8
50	0,26	156	318	214	10,7	4,28	9,9
30	0,257	167	312	208	10,4	4,16	10,1
15	0,25	205	301	198	9,9	3,96	10,6
$(k<k_в)$ $k = 10^{-13}$ м^2; $k_в = 5\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,24	167	577	188	9,4	3,76	12
100	0,237	176	568	185,5	9,275	3,71	12,2
50	0,23	215	549	178,6	8,93	3,572	12,8
15	0,21	458	515	165	8,25	3,3	15,1
$(k<k_в)$ $k = 10^{-13}$ м^2; $k_в = 10\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,24	142	577	189,5	9,475	3,79	11,9
100	0,238	154	568	186	9,3	3,72	12,1
50	0,23	198	548	178	8,9	3,56	12,8
15	0,21	452	515	165	8,25	3,3	15,0

Уменьшение мощности пласта при $k < k_в$ т. е. - когда в формировании потока флюида в скважине основную роль играет вертикальная проницаемость приводит к необходимости в увеличении длины горизонтального ствола для получения эффективных дебитов.

Основной вывод, который можно сделать отсюда – ГеоЭС на базе ГЦС с горизонтальными скважинами наиболее эффективны при разработке пластов, где горизонтальная проницаемость выше вертикальной.

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

Таблица 2. Оптимальные значения основных параметров ГеоЭС на базе горизонтальных скважин для различных месторождений

Месторождение	H, м	h, м	k, $м^2$	d, м	a_1, м	a_2, м	G, кг/с	Полезная мощность ГеоЭС, МВт	Мощность наг. насоса, МВт
Кизлярское	2890	28	$0{,}54 \cdot 10^{-12}$	0,245	170	250	209,3	14,0	5,6
Юбилейное	4500	120	$0{,}4 \cdot 10^{-12}$	0,264	186	316	272,9	18,3	7,6
Тернаир	2900	50	$0{,}9 \cdot 10^{-12}$	0,26	150	206	254,4	17,0	6,7
Мартовское	3000	100	$0{,}25 \cdot 10^{-12}$	0,238	195	357	190,8	12,8	5,1

Оптимальные длины горизонтальных стволов ГЦС в нагнетательных скважинах больше чем в добычных скважинах. Объясняется это тем, что с увеличением горизонтального ствола увеличивается зона дренирования, способствующая уменьшению фильтрационных потерь давления в контуре ГЦС. Уменьшение потерь давления приводит к увеличению полезной мощности энергоустановки и снижению удельных капитальных затрат.

В таблице 3 рассчитаны оптимальные значения основных параметров ГЦС и ГеоЭС без горизонтальных стволов. Анализ расчетов показывает, что полезная мощность ГеоЭС на базе ГЦС с горизонтальными скважинами значительно превышает тот же показатель для ГеоЭС на базе обычной ГЦС.

Таблица 3. Оптимальные значения основных параметров ГеоЭС на базе ГЦС

Месторождение	d, м	a, м	G, кг/с	Полезная мощность ГеоЭС, МВт	Мощность нагнет насоса, МВт
Кизлярское	0,23	710	121	2,1	0,81
Тернаир	0,18	693	77	1,3	0,53
Ачису	0,23	700	254,4	6,0	0,22
Тарки	0,238	710	196,8	12,8	5,2

Стратегия выбора определенного значения дебита для потребителя должна строиться в зависимости от его вида. Если основное потребление геотермального тепла - отопление, горячее водоснабжение и иные коммунальные услуги, то лучше ориентироваться на относительно невысокие значения дебитов, предполагающие незначительные энергетические затраты, связанные с обратной закачкой теплоносителя в пласт по сравнению с получаемой энергией. Если же геотермальное тепло в основном используется для получения электроэнергии, то необходимы высокие значения дебитов, позволяющие получить большую полезную мощность ГеоТЭС, т.е. необходимо ориентироваться на системы с горизонтальными стволами.

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

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 376 с.
2. *Джаватов Д.К.* Математическое моделирование геотермальных систем и проблемы повышения их эффективности. – Махачкала: Ин-т проблем геотермии ДНЦ РАН, 2007. – 248 с.

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ НА АКТИВИЗАЦИЮ ТЕПЛООБМЕНА В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЗЕМЛИ

Щербуль З.З.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Шамиля 39а; e-mail: ipgzina@rambler.ru

В статье рассматривается задача о возникновении локальных температурных аномалий, связанных с эксплуатацией геотермальных скважин, и их влиянии на теплообмен в приповерхностном слое Земли.

В вопросах воздействия на окружающую среду геотермальная энергетика до последнего времени считалась наиболее экологически «чистой» по сравнению с традиционными видами энергии. Однако реальный ущерб, наносимый природе практическим развитием геотермального производства во всём мире, привел к осознанию необходимости научных исследований, «сопровождающих освоение геотермальной энергии» [1]. В ряде работ, посвящённых анализу экологических проблем, связанных с эксплуатацией геотермальных ресурсов, авторы обращают внимание на такие факторы риска [2]: 1) механические разрушения ландшафтов; 2) выпуски парогидротерм из скважин, наносящие ущерб растительному покрову; 3) сброс больших объёмов гидротерм в реки, приводящий к химическому и тепловому загрязнению водотоков; 4) перестройка очагов разгрузки; 5) шумы от геотермальных установок; 6) проседание земной поверхности в результате извлечения термальных вод и формирования депрессионной воронки; 7) наведённые землетрясения. Обратная закачка отработанных гидротерм решает ряд указанных проблем, создавая новые, связанные со снижением параметров теплоносителя, ростом вероятности сейсмических событий, изменением проницаемости продуктивного горизонта. При реинжекции, если нет повреждений в стволе скважины, единственным взаимодействием между потоком термальной воды и окружающей её средой является теплопередача более высокой температуры термальной воды в окружающую среду, температура которой более низкая [1].

Таким образом, возникает искусственный источник теплового поля, который со временем создаёт локальную температурную аномалию и которая, в свою очередь, становится причиной теплового загрязнения атмосферы, почвы, поверхностных и подземных вод. Создаваемые искусственными источниками тепловых полей температурные аномалии по степени влияния на региональные экосистемы в ряде случаев могут быть соизмеримы с природными тепловыми процессами.

В пределах мегаполисов к искусственным источникам тепловых полей относятся промышленные предприятия, теплотрассы, обогреваемые подземные туннели и сооружения, производства, сбрасывающие горячие воды в подземные горизонты и открытые водоемы. Каждый из источников техногенного теплового загрязнения среды имеет свою зону геоэкологического влияния, зависящую от его интенсивности. Суммарное воздействие подобных источников тепловой энергии может привести к формированию геотермальной аномалии со значительным превышением температуры над фоновой, которая способствует росту агрессивности грунтовой толщи и подземных вод по отношению к железобетонным и металлическим конструкциям, химической и биохимической

коррозии и которая, при определенных условиях, способна повлиять на состояние микроклимата территории.

Рассмотрим, какое влияние оказывают температурные аномалии локального характера, связанные с эксплуатирующимися геотермальными скважинами, на теплообмен в деятельном слое почвы (слое почвы, испытывающем сезонные и суточные колебания температуры).

По аналогии с [3], для профильного разреза водонасыщенного пласта и кровли, образованной однородной глинистой толщей, запишем уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right),$$

где a – температуропроводность глинистой кровли. Ось x-ов направлена вдоль верхней границы области, ось y – вертикально вниз (рис.1).

На левой границе рассматриваемой области - добывающая скважина, на глубине H нижняя граница совпадает с горизонтальным водонасыщенным пластом, верхняя граница области проходит по воздуху, на расстоянии h от поверхности почвы, а правая граница удалена на значительное расстояние. Предположим, что 1) температура в водоносном пласте остается постоянной, равной $T_{пл.}$; 2) температура воды в скважине также постоянна и равна пластовой с начального момента времени; 3) температура воздуха на верхней границе области совпадает с фактической среднесуточной температурой воздуха.

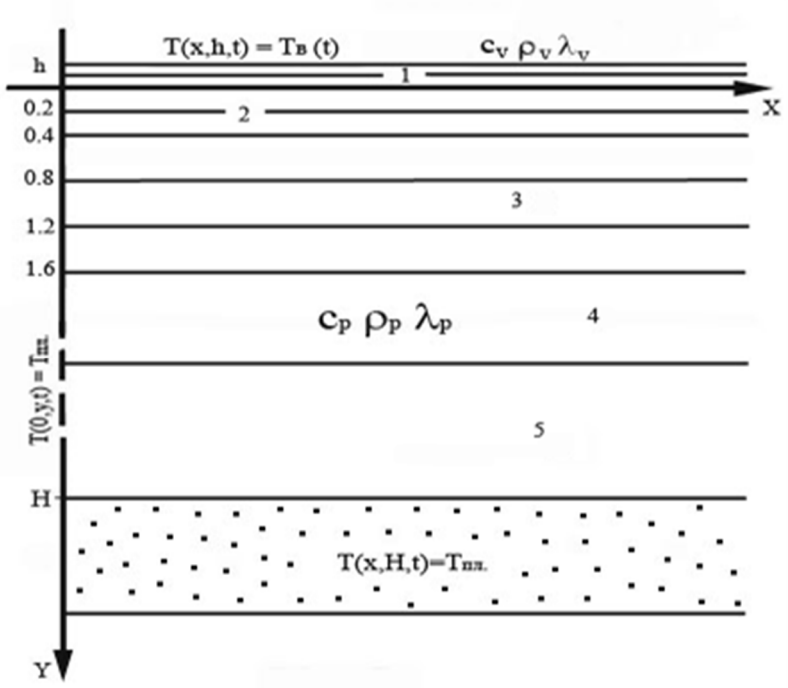


Рис.1. Профильный разрез водонасыщенного пласта и кровли

Опираясь на данные Гидрометцентра по Махачкале, построим таблицы 1) данных годовых внутрисуточных температур воздуха, поверхности почвы и почвы на глубинах 0,05м; 0,2м; 0,4м; 0,8м; 1,2м; 1,6м; 2) годовых среднесуточных температур воздуха, поверхности и почвы на этих же глубинах; 3) максимальных амплитуд колебания внутрисуточной температуры воздуха, поверхности и почвы; 4) максимальных амплитуд колебания среднесуточных температур воздуха, поверхности и почвы на указанных глубинах. На рис.2 приведен годовой ход температур воздуха и почвы на глубинах 0,8м и 1,6м.

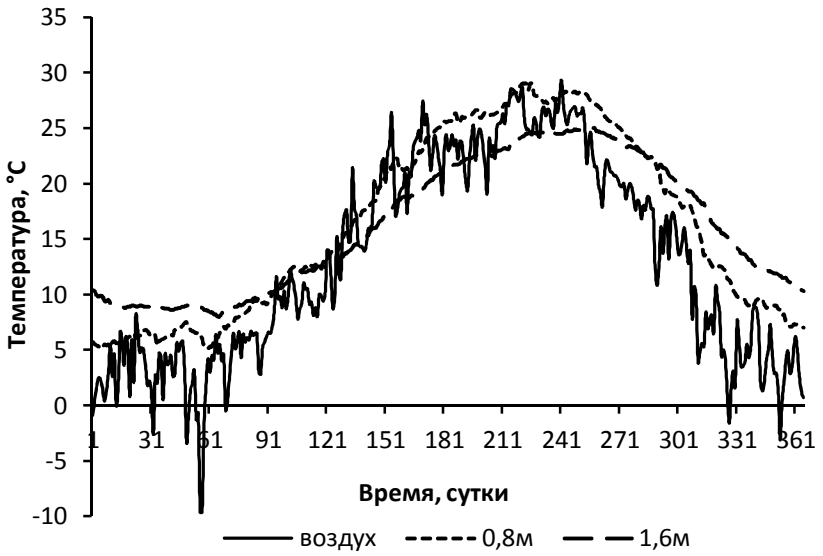


Рис.2. Годовой ход среднесуточных температур воздуха и почвы на глубинах

Анализ зависимостей средних и максимальных амплитуд колебания внутрисуточных температур от глубины по месяцам показывает изменение 1)средних амплитуд на глубине 0,2м в интервале 0,9 – 4,3 ºС; на глубине 0,4м в интервале от 0,4 до 0,7ºС; 2) максимальных амплитуд на глубине 0,2м в пределах 1,7 – 7,7 ºС; на глубине 0,4м в пределах от 0,9 до 2,8ºС. Графики этих зависимостей, построенные по усредненным по сезонам данным и изображенные на рис.3(I), свидетельствуют о затухании колебаний внутрисуточных температур на глубине 0,4м.

Максимальные амплитуды колебания среднесуточных температур на глубине 0,4м, как показано на рис.3(II), изменяются в пределах от 3,7 до 11,5ºС, а на глубине 1,6м от 0,5 до 5,8 ºС. В процентном отношении на глубине 0,4м величина средней амплитуды колебания внутрисуточной температуры составляет менее 10% величины амплитуды колебания среднесуточной температуры и с глубиной это соотношение уменьшается.

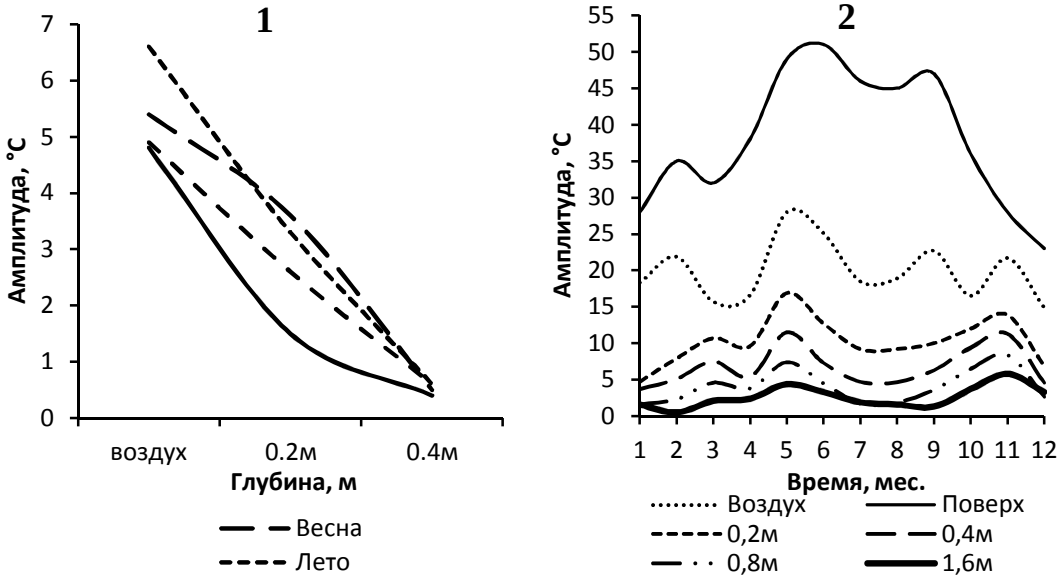


Рис.3. Максимальная амплитуда колебаний (1 – сезонных внутрисуточных температур; 2 – среднесуточных температур воздуха, поверхности почвы и почвы на глубинах)

В рассматриваемой задаче колебания внутрисуточных температур учитываться не будут, а в качестве начального температурного поля берется годовой ход среднесуточных температур воздуха, поверхности почвы и почвы на глубинах 0,2м; 0,4м; 0,8м; 1,2м; 1,6м. Предположим также, что, начиная с глубины 1,6м, где температура фактическая, до глубины H, где температура постоянная, равная $T_{пл.}$, температура распределяется по линейному закону.

Таким образом, начальные и граничные условия для уравнения теплопроводности можно записать в следующем виде:

1) $T(x,y,t)/_{t=0} = T_0(y)$;

2) на нижней границе $T(x,y,t)/_{y=H} = T_{пл.}$; 3) на левой границе $T(x,y,t)/_{x=0} = T_{пл.}$;

4) на верхней границе $T(x,y,t)/_{y=h} = T(t)$; 5) на правой границе $\partial T/\partial x /_{x=L} = 0$;

6) $a_{кр} \frac{\partial T}{\partial y}/_{h=0} = a_b \frac{\partial T}{\partial y}/_{h=0}$.

Зона 1 отличается от остальных зон (рис.1) параметрами теплопроводности, теплоёмкости и плотности, соответственно для воздуха и почвы.

Построим неравномерную сетку, где по оси x-ов для всех зон от 1 до 5 (рис.1) шаг Δx одинаковый, а по оси y-ов шаги Δy для зон 1-5 соответственно 0,05м; 0,2м; 0,4м; 10м; 50м; временной шаг определяется из условия устойчивости [4].

Т.к. численное решение поставленной задачи проводится по явной схеме, то аппроксимация для внутренних точек областей с определенным шагом по Y будет выглядеть следующим образом:

$$T_{i,j}^{k+1} = T_{i,j}^{k} + a\Delta t\left[\frac{T_{i+1,j}^{k} - 2T_{i,j}^{k} + T_{i-1,j}^{k}}{\Delta x^2} + \frac{T_{i,j+1}^{k} - 2T_{i,j}^{k} + T_{i,j-1}^{k}}{\Delta y^2}\right]$$

Аппроксимация на границах двух областей с разными шагами по Y (при переходе от Δy_n к Δy_{n+1}) запишется в виде:

$$T_{i,j}^{k+1} = T_{i,j}^{k} + a\Delta t\left[\frac{T_{i+1,j}^{k} - 2T_{i,j}^{k} + T_{i-1,j}^{k}}{\Delta x^2} + \frac{2T_{i,j-1}^{k}}{\Delta y_n(\Delta y_n + \Delta y_{n+1})} - \frac{2T_{i,j}^{k}}{\Delta y_n . \Delta y_{n+1}} + \frac{2T_{i,j+1}^{k}}{(\Delta y_n + \Delta y_{n+1})\Delta y_{n+1}}\right]$$

Приведём некоторые результаты расчетов для следующих значений параметров геотермального месторождения: H = 1000м, $\lambda_{кр.}$= 2,22Вт/м·гр; $c_{кр.}$ = $2{,}03\cdot 10^6$Дж/м^3·гр; $\lambda_{в.}$= 0,026Вт/м·гр; $c_в = 1{,}3\cdot 10^3$ Дж/м^3·гр; $T_{пл.}$=150°C.

На рис.4(1,2) обозначены полученные зависимости среднегодовой температуры и изменения среднегодовой температуры от глубины слоя через один год после начала эксплуатации геотермальной скважины на разных расстояниях от её устья: 1) в радиусе одного метра на глубине 0,2м температура возрастает в 2раза, на глубине 1,6м – более чем в 6 раза; 2) в радиусе четырёх метров на глубине 0,2м температура возрастает на 3°C, на глубине 1,6м – в 2 раза; 3) на расстоянии 8м от скважины температура изменяется от долей градуса на глубине 0,2м до 5°C на глубине 1,6м. Таким образом, можно видеть, что радиус теплового возмущения от работы одиночной скважины через год достигает 8 м на поверхности почвы, возрастая с глубиной, и при дальнейших расчетах существенно не меняется. В течение двух лет эксплуатации скважины суммарные годовые температуры также стабилизируются (рис.4,3).

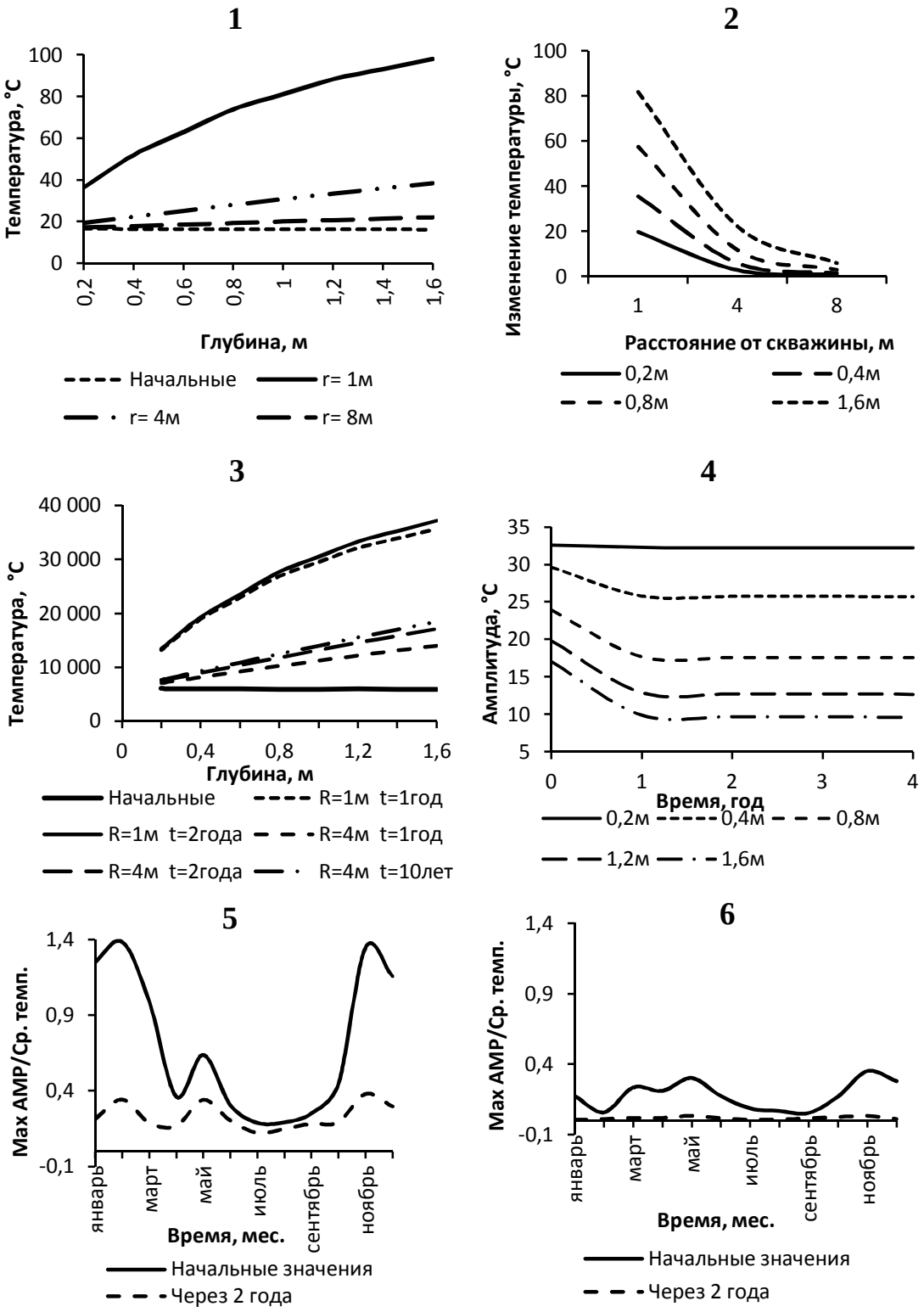


Рис.4. Кривые, характеризующие измененное температурное поле у поверхности (1 – среднегодовые температуры на глубинах через 1 год эксплуатации скважины; 2 – изменение температуры на глубинах через 1 год; 3 – суммарные годовые температуры; 4 - изменение амплитуды годовых колебаний температуры на расстоянии одного метра от скважины; 5 – отношение максимальной амплитуды колебания температуры к средней температуре на глубине 0,2м и на расстоянии 1м от скважины; 6 - отношение максимальной амплитуды колебания температуры к средней температуре на глубине 1,6м и на расстоянии 1м от скважины)

Что касается амплитуды колебания температуры, то, как видно на рисунке 4.4, для максимальных абсолютных значений амплитуды в годовом разрезе снижение происходит в течение одного года и составляет 5°С на глубине 0,4м, возрастая до 8°С на глубине 1,6м.

Рассматривая отношение максимальных месячных амплитуд колебания к среднемесячным температурам на глубинах, можно убедиться, что максимумы на графиках зависимостей этих отношений от времени для начальных значений и расчётных (через 2 года) достигаются в одни и те же месяцы, но величины этих соотношений снижаются в разы. На рисунках 4.5 и 4.6 данные параметры приведены для глубин 0,2м и 1,6м и расстояния 1м от эксплуатационной скважины.

Т.о. эксплуатация геотермальной скважины уже через год приводит к снижению амплитуд колебания годовых температур в деятельном слое почвы, что в сочетании с увеличением среднегодовых температур по всему разрезу прискважинной зоны приводит к значительной нивелировке отношения максимальной амплитуды колебания к средней температуре слоя в указанном радиусе теплового влияния.

Литература:

1. *Бела И., Жуга Я.* Влияние геотермальной энергии на окружающую среду. //Энергия. Нефть и газ. 2012. № 8/9. С.60-65.
2. *Белоусов В.И., Белоусова С.П.* Природные катастрофы и экологические риски (на примере развития геотермальной энергетики). Петропвловск-Камчатскмй: Изд-во КГПУ, 2002. 160с.
3. *Щербуль З.З.* Воздействие искусственных источников тепловых полей на геологическую среду города. Тр. ИГ ДНЦ РАН. Вып. 61. Махачкала, 2012. С.264-267.
4. *Годунов С.К., Рябенький В.С.* Разностные схемы. М.: Наука, 1973. 400с.

ОЦЕНКА ДЛИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия, 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail:Timur507@mail.ru

По экспериментальным данным о температурах начала термического разложения растворенных в воде алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) оценен срок термической стабильности их гомологического ряда в зависимости от концентрации и температуры. Показано, что продолжительность термической стабильности спиртов уменьшается с ростом температуры и концентрации, а также зависит от их структуры.

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их смеси с водой в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло - и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях [1-5]. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение эксплуатационного срока в диапазоне рабочих температур [6-9].

В научной литературе приводятся плохо согласующиеся между собой результаты исследований термического разложения молекул чистых и растворенных в воде алифатических спиртов разными авторами [10-17]. Например, авторы работы [9,18,19] определяли температуру начала термического разложения жидких теплоносителей по росту давления в закрытой системе при постоянной температуре опыта. За начала разложения принимали значение температуры, при которой рост давления в системе составлял 0.014 мм ртутного столба в секунду (1.87 Па/сек). В работах [20,21] приводится теоретическая оценка температуры термического разложения жидких теплоносителей. Авторы этих работ считают, что температура, при которой скорость разложения вещества равна 0,01 мольной доли в час является температурой начала термического разложения. Учитывая, что реакция термического распада теплоносителя относится к реакциям первого рода, то константа скорости его термического разложения при температуре начала разложения равна $k=2{,}78\cdot10^{-6}$ c^{-1}. Используя значение константы скорости при помощи уравнения Аррениуса $\ln k = \ln A - E/RT$, авторы работ оценивали температуру начала термического разложения исследуемых веществ.

Как нам представляется, одной из причин противоречивости имеющейся информации о температурах начала разложения спиртов является, как показал эксперимент, длительность поддержания температуры при проведении опыта [17,22]. Расхождения в значениях $T_н$ спиртов может быть связана также с различными методами исследования.

В [9] предложено выражение для оценки полезного времени эксплуатации теплоносителя вида

$$\tau = -\frac{0.0285\cdot T_н}{M}\cdot\log\left[\frac{(100-u)}{100}\right]\cdot 10^{\left[5-219\cdot E\cdot\left(\frac{1}{T_н}-\frac{1}{T}\right)\right]} \qquad (1)$$

где: τ – это полезное время эксплуатации теплоносителя (*час*), $T_н$ – температура начала разложения (*К*), M – молярная масса (*г/моль*), u – массовая доля разложившегося теплоносителя (*%*), E – энергия активации (ккал/моль), *Т-*

температура опыта (*K*).

Авторы работы [9] заключают, что важным свойством любого теплоносителя является его полезное время эксплуатации, т.е. время, за которое теплоноситель (растворитель) разлагается не более чем на 10 % (масс.).

В данной работе на основе собственных экспериментальных данных о температуре начала термического разложения алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) в их смесях с водой [17], используя выражение (1), оценено время полезной эксплуатации их, т.е. максимальный срок использования данных смесей при различных температурах.

При температуре T, равной температуре начала термического разложения $T_н$, выражение (1) принимает вид:

$$\tau = -\frac{0.0285 \cdot T_н}{M} \cdot \log\left[\frac{(100-u)}{100}\right] \cdot 10^5 \qquad (2)$$

Рассчитанные по (2) при $T=T_н$ значения τ приведены в таблице 1. Как видно из рис.1, полезное время эксплуатации смесей вода–спирт τ зависит от структуры спиртов и практически не зависит от их концентрации. Значения энергий активаций взаимствованы с работ [23, 24].

Таблица 1. Значения полезного времени эксплуатации (τ) спиртов и их смесей с водой

вода–спирт	*x*,мол. доли	$T_н$, *K* [17]	τ, час	*E*, *ккал/моль*[23, 24]
вода–метанол	1	518.15	2112	28.5
	0.8	523.15	2132	28.2
	0.5	533.15	2173	27.6
	0.2	548.15	2234	26.0
вода-этанол	1	528.15	1497	30.9
	0.8	533.15	1511	31.5
	0.5	543.15	1540	30.6
	0.2	558.15	1582	28.2
Вода–1-пропанол	1	543.15	1181	31.4
	0.8	548.15	1191	31.3
	0.5	558.15	1213	31.6
	0.2	573.15	1246	30.0
вода–1-бутанол	1	558.15	957	27.4
	0.8	563.15	966	29.5
	0.5	573.15	984	30.3
	0.2	588.15	1010	31.6

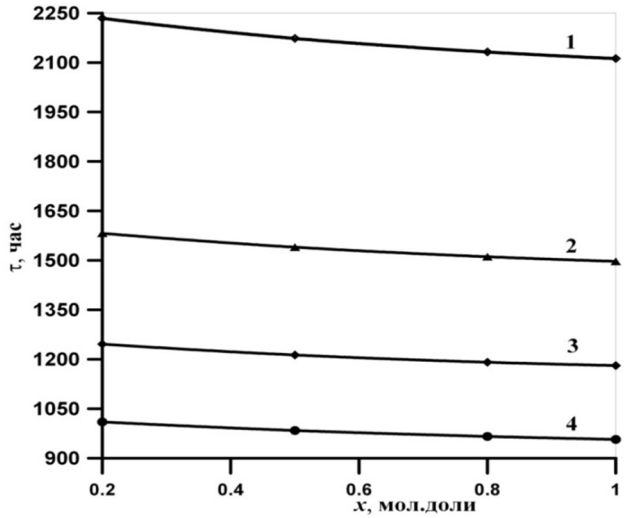


Рис.1. Зависимость τ спиртов при $T=T_н$ от состава смесей: вода–метанол (1); вода–этанол (2); вода–1-пропанол (3); вода–1-бутанол (4)

В таблице 2 приведены значения τ для чистых и растворенных в воде спиртов при различных температурах. Как видно, значение τ уменьшается как с ростом температуры (рис. 2 и 3), так и с ростом концентрации спирта (рис. 4 и 5).

Таблица 2. Значения τ (час) для смесей вода–спирт в зависимости от температуры и состава

Температура (К)	Вода–спирт (x=1 мольной доли)			
	метанол	этанол	1-пропанол	1-бутанол
603.15	42	37	65	155
623.15	20	16	28	74
643.15	10	7	13	37
663.15	5	4	6	20
	Вода–спирт (x=0.8 мольной доли)			
	метанол	этанол	1-пропанол	1-бутанол
603.15	58	46	86	172
623.15	27	20	37	78
643.15	13	9	17	37
663.15	7	4	8	18
	Вода–спирт (x=0.5 мольной доли)			
	метанол	этанол	1-пропанол	1-бутанол
603.15	105	87	144	268
623.15	50	38	62	119
643.15	25	18	29	56
663.15	13	9	15	27
	Вода–спирт (x=0.2 мольной доли)			
	метанол	этанол	1-пропанол	1-бутанол
603.15	253	226	335	654
623.15	126	106	150	366
643.15	65	52	80	213
663.15	35	27	35	128

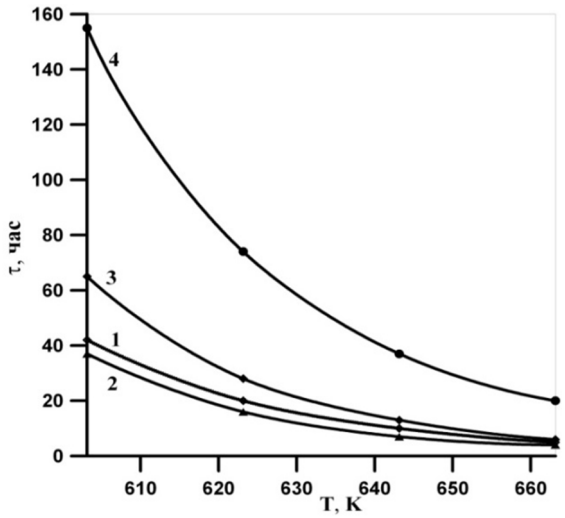


Рис.2. Зависимость τ для чистых спиртов от температуры: этанол (1); метанол (2); 1-пропанол (3); 1-бутанол (4).

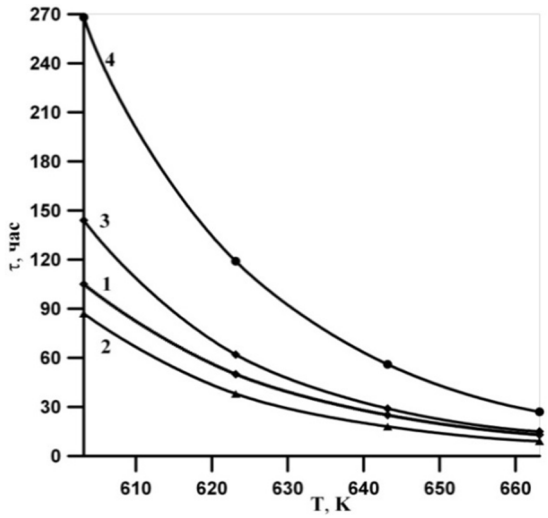


Рис.3. Зависимость τ для смесей вода–спирт состава x=0.5 от температуры: вода–этанол (1); вода–метанол (2); вода–1-пропанол (3); вода–1-бутанол (4)

Таким образом, используя экспериментальные значения температур начала термического разложения первых четырех членов гомологического ряда спиртов $T_н$, можно оценить срок полезной эксплуатации τ водно-спиртовых смесей, как теплоносителей и растворителей, в зависимости от температуры, концентрации и числа атомов углерода.

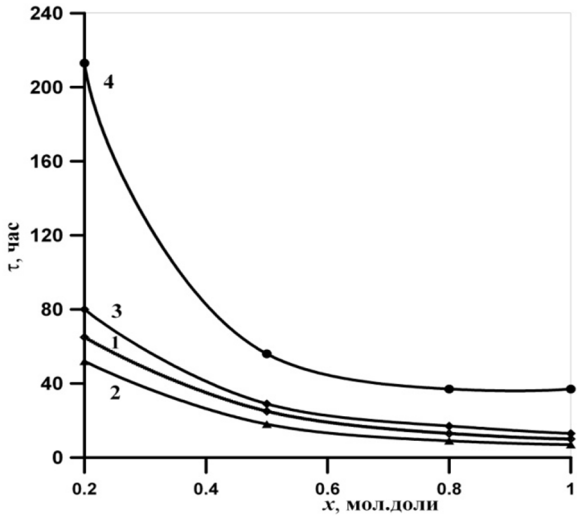


Рис.4. Зависимость τ спиртов от состава при Т=623.15 К: этанол (1); метанол (2); 1-пропанол (3); 1-бутанол (4)

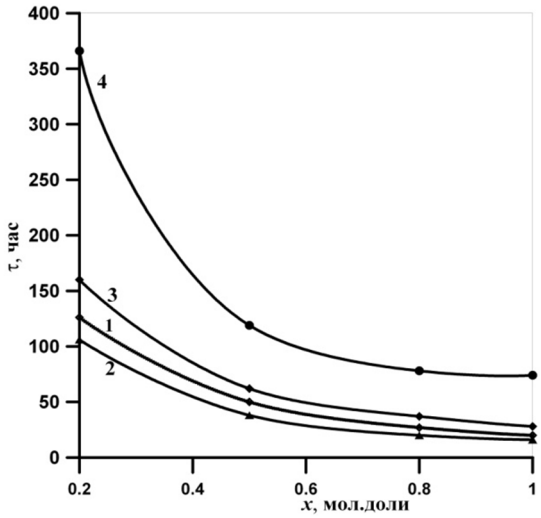


Рис.5. Зависимость τ спиртов от состава при Т=643.15 К: этанол (1); метанол (2); 1-пропанол (3); 1-бутанол (4)

Литература:

1. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань: издательство «Фэн», 2007. – 336 с.
2. *Tomas J. Bruno.* Experimental approaches for the study and application of supercritical fluids. // Combustion, Science and Technology. 2006. V.178 P. 3–46.
3. *Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н.* Применение сверхкритических флюидов в различных экстракционных процессах // ТВТ. 1994. Т.32. №3. С.299-305.
4. *Васильев В.А., Крайнов А.В., Геворков И.Г.* Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. №5. С.27-32.
5. *Аникеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М., Кожевников И.В.* Кинетика термических превращений монотерпеновых соединений в сверхкритических низших спиртах. // КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ. 2010. Т. 51. № 2. С. 176–209.
6. *Вукалович М.П., Бабиков Ю.М.. Рассказов Д.С.* Теплофизические свойства органических теплоносителей.–М.: Атомиздат, 1970. – 236 с.
7. *Чечеткин А.В.* Высокотемпературные теплоносители. – М.:Энергия, 1971.– 496 с.
8. *Бабиков Ю.М.. Рассказов Д.С.* Органические и кремнийорганические теплоносители. 2-е изд.. М.: Энергоатомиздат. 1985. –152 с.
9. *Blake E.S., Hamma W.C., Edwards J.W., Reichard T. E., and Ort M.R.* Thermal Stability as a Function of Chemical Structure // Journal of Chemical and Engineering Data. 1961. V. 6, № 1. P. 87-98.
10. *Никитин Д.Е.* Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений. некоторые результаты. корреляции//ТВТ.– 1998.– Т.36. №2.– С.322-337.
11. *Калафати Д.Д.. Рассказов Д.С.. Петров Е.К.* Экспериментальное исследование pvt-зависимости этилового спирта // Теплоэнергетика. – 1967. – Т.14.– С. 77-84.
12. *Straty G.C., Palavra A.M., and Bruno T.J.* PVT properties of methanol at temperatures to 300 0C //Int. J. of Thermophysics.– 1986.– №5. – P.1077 – 1089.
13. *Walter H., David A., Steven J.* Methanol and Ethanol Decomposition in

Supercritical Water //Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2005.– Vol.219,№ 3. - P.367 - 378.

14. *Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I.* Kinetics of the pyrolysis of methanol.// J. Phys. Chem. - 1977. – V. 81. № 25. - P.2555 – 2559.
15. *Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L.* Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor.// Int. J. of Chemical Kinetics. - 2001.- V.33. № 12. - P.859-867.
16. *Базаев Э.А.. Базаев А.Р.. Абдурашидова А.А.* Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов// ТВТ. – 2009. – Т 47. №2. – С. 215-220.
17. *Джаппаров Т.А., Базаев. А.Р.* Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов.// Теплофизика и аэромеханика. – 2012. Т.19. № 6. – С. 793-798.
18. *Angelino G., Invernizzi C.* Experimental investigation on the thermal stability of some new zero ODP refrigerants. International Journal of Refrigeration. V. 26. (2003). P. 51–58
19. *Calderazzi L. and di Paliano P.C.* Thermal stability of R-134a, R-141b, R-1311, R-7146, R-125 associated with stainless steel as a containing material. International Journal of Refrigeration. V.20, N.6, P. 381-389, 1997
20. Johns B., McElhill E.A., and Smith J.O. Thermal stability of organic compounds. I&EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT. V.1 № 1. 1962. P.2-6.
21. *Fabuss M.A., Borsanyi A.S., Fabuss B.M., and Smith J.0.* Thermal Stability Studies of Pure Hydrocarbons in a High Pressure lsoteniscope. Journal of Chemical and Engineering Data. V. 6, № 1, 1963. P.64-69.
22. *Джаппаров Т.А.* Оценка термической стабильности растворенных в воде алифатических спиртов по данным р,Т - измерений // Материалы 6-й школы молодых ученных «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», 23-26 сентября 2013 г. Махачкала. С.293-299.
23. *Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.* Исследование термической деструкции чистых и растворенных в воде алифатических спиртов // Вестник МИТХТ. 2013. № 6.
24. *Dzhapparov T.A., Bazaev A.R.* Process of thermal decomposition of aliphatic alcohols. 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference.17-21 april 2013. Baku, Azerbaijan. P.1002-1009.

ОЦЕНКА ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ

Рамазанова А.Э.[1], Заричняк Ю.П.[2], Эмиров С.Н.[1]

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

[2]Национальный исследовательский университет информационных техн-гий, механики и оптики; Санкт-Петербург, Россия;197101, Кронверкский пр., 49.

Проанализирован вклад переноса тепла излучением при измерении теплопроводности песчаника при различных температурах с учётом отражения и ослабления теплового излучения. Представлены результаты измерений спектров отражения и поглощения теплового излучения.

Введение. Изучение зависимости теплофизических свойств горных пород от давления и температуры позволяет экстраполировать тепловые свойства вглубь земной коры и оценивать распределение температуры с глубиной. Механизм теплопереноса в твердых телах, особенно в горных породах, очень сложный. Даже при многих упрощениях теоретически точно предсказать теплопроводность пористых материалов затруднительно, а иногда и невозможно. Породы состоят из разных минералов с различным химическим составом, поэтому теплопроводность зависит не только от давления и температуры, но и от слагающих компонентов, степени их кристаллизации, пористости, размеров зерен, формы трещин и их концентрации.

Экспериментальные исследования при высоких температурах и давлениях позволяют выяснять закономерности изменения процессов теплопереноса в многокомпонентных средах, каковыми являются горные породы, и выявлять связи распределения температур и плотности теплового потока с геотектоническим строением земной коры конкретного региона. Изучение теплофизических свойств горных пород является предметом геофизических исследований и имеет важное значение для понимания природы термодинамических и физико-химических процессов, проведения геотермальных работ, прямых поисков геотермальных источников, а также вопросов, связанных с изучением и использованием энергетического потенциала геотермального тепла.

В связи с этим особое значение придается экспериментальным исследованиям теплофизических свойств флюидонасыщенных горных пород при совместном влиянии давления и температуры, приближенных к естественным условиям залегания пород.

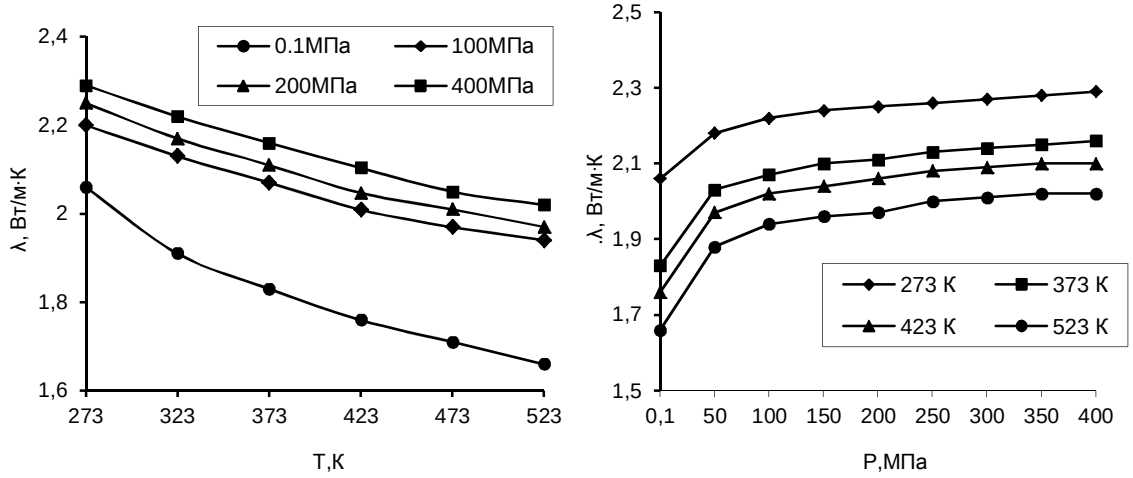
Результаты эксперимента. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления (Р) до 400 МПа в области температур (Т) 275-523 К на теплопроводность мелкозернистого песчаника в газо-, водо- и маслонасыщенном состояниях (*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала*), а также рассматривается вклад переноса тепла излучением при измерении теплопроводности песчаника при различных температурах с учётом отражения и ослабления теплового излучения (*Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург*).

Как известно, песчаник состоит из смеси породообразующих минералов с большим количеством кварца, который может быть как в аморфном, так и в

кристаллическом состояниях.

Для измерения использован один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме [1]. Образцы готовились диаметром 13 мм и высотой 3.5-4.0 мм. В качестве среды, передающей давление, использовался газ аргон, который накачивался в камеру высокого давления через толстостенные трубки-капилляры. Относительная погрешность измерения теплопроводности данным методом не превышала 5%.

Эффективная теплопроводность газонасыщенного пористого песчаника (глубина залегания 4500-4900 м, плотность $\rho=2.28\cdot10^3$кг/м^3, пористость к=7%) при различных гидростатических давлениях до 400 МПа в диапазоне температур 273-523К, характерных для горных пород на изучаемых глубинах в исследуемых регионах, представлена на рисунке 1(а,б).



а) б)

Рис.1. Зависимость теплопроводности песчаника от температуры (а) и давления (б)

Как видно из рис.1а, при атмосферном давлении эффективная теплопроводность образцов песчаника обратно пропорциональна температуре и может быть описана уравнением $\lambda=CT^{-0.28}$. Полученное низкое значение показателя степени –0.28 в уравнении указывает на наличие в данном образце кварцевых соединений с разной степенью кристаллизации, что приводит к разным механизмам теплопереноса.

Давление до 400 МПа (рис.1б) приводит к нелинейному росту величины эффективной теплопроводности: более сильному до 100 МПа и далее плавному переходу на насыщение. Давление также влияет и на температурную зависимость теплопроводности: если при Р=0.1 МПа показателя степени равен –0.28, то при Р=400 МПа он равен –0.19. Такое уменьшение значения показателя степени n может указывать на то, что под давлением возникают процессы дополнительного рассеяния тепловых волн в горных породах, как в веществе с неупорядоченной структурой.

В данной работе на этих же образцах рассматривается вклад переноса тепла излучением при измерении теплопроводности при различных температурах с учётом отражения и ослабления теплового излучения.

В условиях отсутствия конвекции в низкопористых образцах (пористость менее 10%) тепловой поток Q, проходящий через образец, формируется двумя механизмами $Q_{фон}$ – кондуктивным (фононным) переносом и $Q_{изл}$ – тепловым излучением:

$Q = Q_{фон} + Q_{изл}$

$Q_{изл}(x) = \{Q_{изл}(x=0)(1- \grave{\alpha})\}\exp(- kx)$,

где $Q_{изл}(x=0)$ – поток излучения от поверхности 1 с температурой T_1; $\grave{\alpha}$ – интегральный (осреднённый по исследуемому диапазону температур) коэффициент отражения образцом теплового излучения от поверхности образца; k – интегральный коэффициент ослабления теплового излучения (поглощения), проходящего через образец толщиной x в исследуемом спектральном диапазоне (размерность 1/м или 1/см).

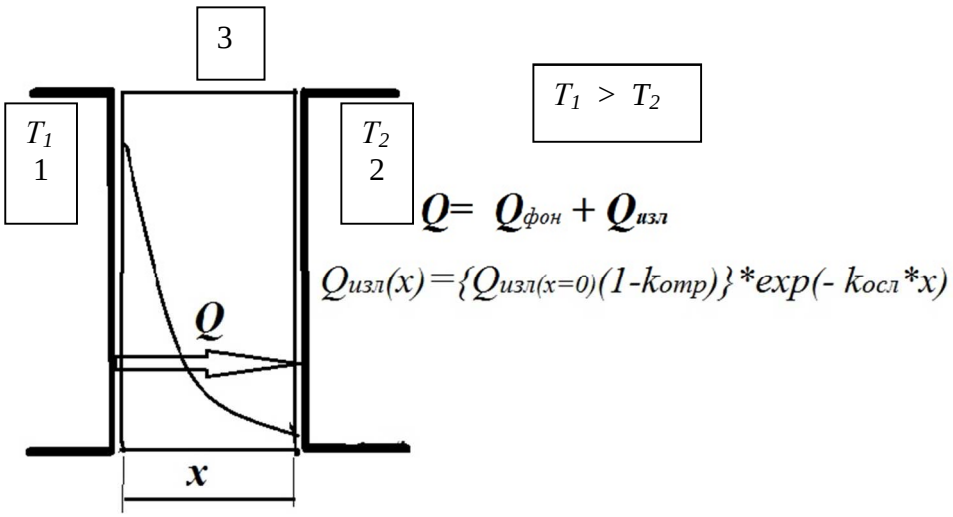


Рис.2. Схема измерительной ячейки экспериментальной установки: 1 и 2 – изотермические плоскости измерительной ячейки, 3 – исследуемый образец толщиной x

Коэффициент ослабления (поглощения) k связан с толщиной образца x и его безразмерной «оптической толщиной» τ соотношением

$\tau = kx$.

Если при проведении измерений обеспечиваются условия $\Delta T << T_1, T_2$, где $\Delta T = T_1 - T_2$, и $\tau = kx$, то исходную нелинейную задачу, где интенсивность теплового излучения зависит от температуры в четвёртой степени (закон Стефана-Больцмана), можно линеаризовать [2,3] и получить приближённое выражение для лучистой составляющей коэффициента теплопроводности в виде

$$\lambda_{изл} = 16/3\ n^2\sigma T^3 Y(\varepsilon,\tau), \qquad (1)$$

где: n – коэффициент преломления; $\sigma = 5.67\cdot10^{-8}$ Вт/(м^{2}К^4) – постоянная Стефана-Больцмана; T – абсолютная температура; Y – комплексный параметр, учитывающий ослабление излучения в объёме образца и на границах; ε – степень черноты поверхностей измерительной ячейки экспериментальной установки, между которыми помещается исследуемый образец ($0.9 < \varepsilon < 1.0$).

Если $n \cong 1$, а оптическая толщина слоя $1 < \tau < 10$, то для оценки лучистой составляющей коэффициента теплопроводности в «сером» спектральном приближении можно воспользоваться упрощённой формулой [4]

$\lambda_{изл} = 0.3/k(T/100)^3$.

Интенсивность лучистого потока $Q_{изл}$ при прохождении через образец толщиной x изменяется по закону Бугера [2]

$Q_{изл}(x) = Q_{изл}(x=0)\exp(-kx)$.

И тогда интегральный коэффициент ослабления излучения

$k = (1/x)\ ln\{Q_{изл}(x)/Q_{изл}(x=0)\}$.

Исследование оптических характеристик – коэффициента отражения $\grave{\alpha}$ и ослабления k теплового излучения, проводились на образцах песчаника толщиной 6, 4 и 2 мм.

Измерения проведены в лаборатории кафедры оптоинформационных технологий и материалов НИУ ИТМО на экспериментальных установках – спектрофотометрах *Perkin Elmer Lambda 900* (в диапазоне длин волн 0.3-0.7 мкм видимой части спектра) и *Bruker Tensor 27* в ближнем (до 2 мкм) и дальнем (2-10 мкм) инфракрасном диапазоне. Относительная погрешность оптических измерений не превышает 0.2-0.3 %.

Предварительные эксперименты на образцах толщиной 6 мм и 4 мм показали, что исследуемые образцы горных пород представляют собой заведомо «оптически толстые слои» [2,3] и не пропускают регистрируемого на приборах излучения ни в видимом (зеленый лазер), ни в инфракрасном диапазонах. Их «оптическая толщина» τ предположительно находилась в пределах

$10 < \tau = k \cdot x < 20$.

Стало ясно, что для измерения оптических характеристик таких «оптически толстых» образцов следует:

- очистить поверхность, контактирующую с изотермическими плоскостями прибора, от следов графитового порошка, который обычно используется для снижения погрешности измерений теплопроводности, обусловленной контактным термическим сопротивлением между образцом и изотермическими металлическими поверхностями измерительной ячейки, и мог внести существенное ослабление теплового излучения;
- существенно уменьшить толщину исследуемых образцов, последовательно шлифуя их до толщины 2 мм, 1.3 мм, 0.93 мм;
- полировать контактную поверхность образцов, что позволяет снизить рассеяние теплового излучения по направлению нормали.

Зарегистрировать тепловое излучение, проходящее через образец, удалось после уменьшения толщины образцов мелкозернистого песчаника до 0.93 мм.

На полированном образце толщиной x=0.93мм отношение интенсивности падающего и прошедшего потоков находилось в диапазоне

$Q_{изл}(x) / Q_{изл}(x=0)\} \approx 0.018\text{-}0.020$,

что соответствует интегральному коэффициенту ослабления (поглощения) теплового излучения $4200 < k < 4300$.

Используя рекомендуемое в литературе расчётное соотношение (1), оценим вклад теплового излучения, проникающего через образец мелкозернистого низкопористого песчаника толщиной 0.93мм, в теплопроводность образцов, экспериментально исследованных в работе [5]. По формуле (1) для n =1.5, k =100, T=523 К получаем $\lambda_{изл} \approx 0.023$ Вт/(мК), в то время как измеренные значения теплопроводности образцов находятся в диапазоне от 2.3 Вт/(мК) у песчаника, 2.7 Вт/(мК) у алевролита и 3.1 Вт/(мК) у доломита. Для T=300 К $\lambda_{изл} \approx 0.0044$ Вт/(мК), тогда как измеренные значения составляют 1.9 Вт/(мК) у алевролита, 2.7 Вт/(мК) у песчаника и 3.1 Вт/(мК) у доломита [5].

На рисунках представлены результаты измерений спектральных коэффициентов отражения $\grave{\alpha}$ (рис.3) и ослабления (поглощения) k (рис.4) теплового излучения в ультрафиолетовой, видимой части спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне.

Выводы. Даже в тонких образцах толщиной около 1 мм перенос тепла излучением в низкопористых и мелкозернистых образцах в диапазоне температур

300–600К составляет около 1% по отношению к теплопроводности исследуемых образцов.

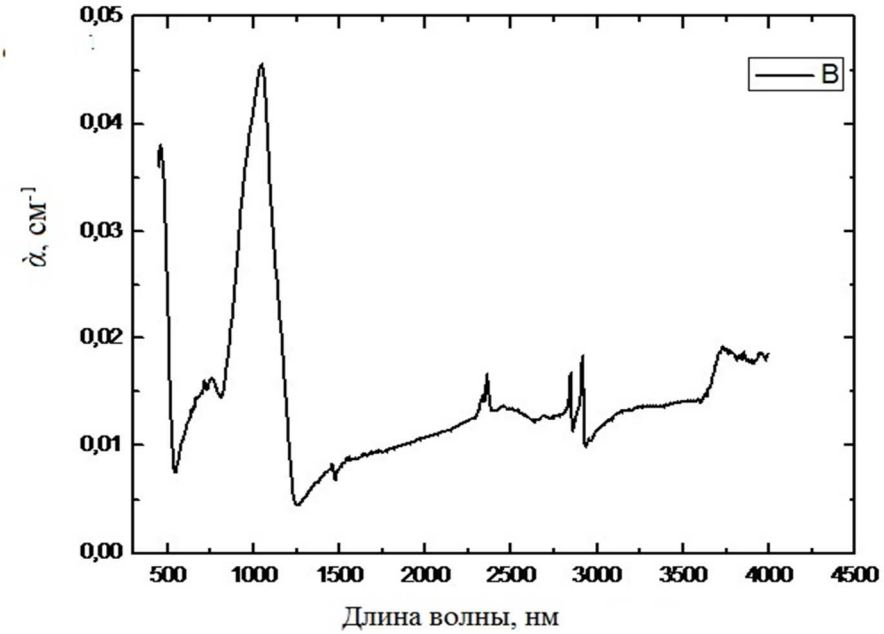


Рис.3. Спектр отражения излучения

Если торцевые поверхности образцов не будут покрыты графитовым порошком, то при обработке результатов измерений следует учитывать отражение теплового излучения, которое может дополнительно снизить величину теплового потока, поступающего в образец за счёт излучения ещё на 1-2 %.

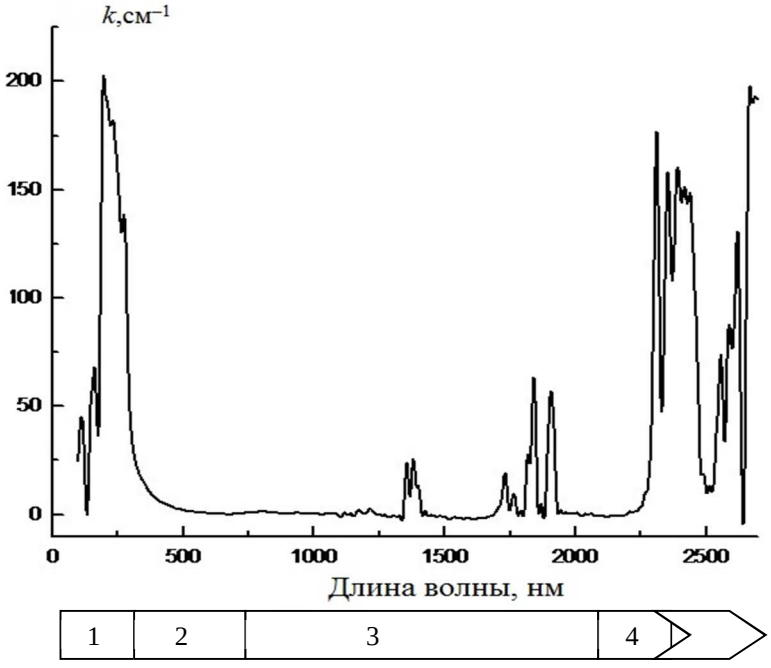


Рис.4. Спектр ослабления (поглощения) излучения (1 – ультрафиолетовый диапазон, 2 – видимый диапазон, 3 и 4 – «ближний» и «дальний» инфракрасный диапазоны)

Перенос тепла излучением при более высоких температурах может дать более значительный вклад на тонких (1мм и менее) образцах с высокой пористостью и большей оптической прозрачностью в инфракрасном диапазоне. Тогда для корректной оценки вклада проникающего теплового излучения в измеренные значения коэффициентов теплопроводности потребуется измерение

их оптических характеристик – коэффициентов ослабления (поглощения) теплового излучения.

При исследовании образцов с толщиной более 3 мм вклад лучистого переноса в измеренные значения теплопроводности скорее всего останется пренебрежимо малым и не превысит долей процента.

Литература:

1. *Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н.* Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. Т.5. В.5. 1973. С.1512-1515.
2. *Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д.* Теплообмен излучением. Л: Энергия, 1971. 290 с.
3. *Poltz H.* Die Warmeleitfahigkeit von Flussigkeiten III. International Journal Heat and Mass transfer. Bd. 8. N4. 1965. P. 609-620.
4. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
5. Автореф. канд. дисс. Рамазанова Э.Н. Теплопроводность горных пород при высоких давлениях, температурах и флюидонасыщении. С-Пб, НИУ ИТМО. 2011.

О ВЛИЯНИИ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО КОНТРОЛЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ

Ахмедов Г.Я.[1], Шапиев Г.Ш.[2]

[1]ФГБОУ ВО Дагестанский государственный технический университет; Махачкала, Россия; 367015, пр-т И.Шамиля, 70а; e-mail:ganapi@mail.ru

[2]ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет; Махачкала, Россия; 367000, ул.М.Гаджиева, 43а.

В работе представлены перспективные направления исследований по неразрушающему контролю солеотложения в теплоэнергетическом оборудовании путем измерения электрического сопротивления раствора и отложений.

Введение. Определение солевых отложений в теплоэнергетическом оборудовании на практике проводят, в основном, по изменению либо температурного режима его работы, либо падения давления в нем. В присутствии солевых отложений уменьшается коэффициент теплопередачи, оценивающийся по изменению температуры теплоносителей на выходе из теплообменного оборудования, одновременно увеличивается и падение давления в данном оборудовании. Однако при небольших отложениях по сравнению с размерами проходного сечения оборудования падение давления меняется незначительно, что затрудняет оценку толщины отложения. В тоже время, коэффициент теплопередачи может уменьшиться и по причине снижения скорости потока в одном или обоих контурах теплообменника [1,2].

1. Для оценки состояния теплообменного оборудования на наличие в нем солевых отложений можно применить расчет коэффициента теплопередачи уже с учетом гидродинамики потока теплоносителей в обоих контурах теплообменного аппарата, к примеру, для плоской стенки

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}} + \frac{1}{\alpha_2}} \qquad (1)$$

или для цилиндрической стенки

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{1}{2\lambda}\ln\frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_{отл}}\ln\frac{d_1}{d_{отл}} + \frac{1}{\alpha_2}}\ , \qquad (2)$$

где δ, $\delta_{отл}$ – толщина стенки и отложений; α_1 и α_2 – коэффициенты теплоотдачи в контурах теплообменника, d_1, d_2, $d_{отл}$ - внутренний, внешний и с отложениями диаметры трубы; λ, $\lambda_{отл}$ – теплопроводность стенки теплообмена и отложений на ней.

Рассчитывая коэффициент теплопередачи $\boldsymbol{k}$ из формулы для теплового потока и уравнения теплового баланса, получена формула для расчета толщины солеотложения [3]

$$\delta_{отл} = \lambda_{отл}\left(\frac{F(\Delta t_б - \Delta t_м)/\ln\frac{\Delta t_б}{\Delta t_м}}{c\,G^I(t_н^! - t_к^!)} - \frac{\delta}{\lambda} - \frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right), \qquad (3)$$

где c – удельная теплоемкость воды, Дж/кг·К; G^I – расход горячей воды, кг/с; F –

усредненная площадь теплообменной поверхности, м^2; $\Delta t_б$ и $\Delta t_м$ – максимальное и минимальное значение перепада температур между горячей и холодной водой, ^{o}C; $t_н^! - t_к^!$ - охлаждение горячей воды, ^{o}C.

Надо отметить, что в связи с погрешностями измерения всех вышеперечисленных параметров теплообмена на практике точность оценки толщины солеотложения получается невысокой. А если оборудование не является теплообменным, как показано в работе [4,5,6], то оценка толщины солеотложения данным методом вообще невозможна.

Известные способы определения толщины материала с помощью ультразвукового толщиномера не дают достоверной информации при рыхлых отложениях, малых толщинах. А при отсутствии хотя бы одностороннего подступа к исследуемому объекту ультразвуковые толщиномеры вообще невозможно применить.

2. Исследования, проведенные автором работ [1,2] на геотермальных скважинах, показали эффективность способа, основанного на измерении электропроводности раствора воды и отложений, образованных на исследуемой стенке оборудования (рис.1).

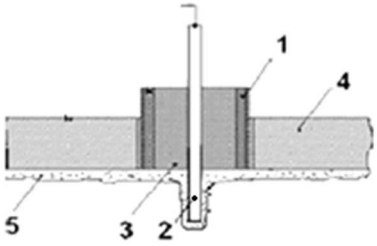


Рис.1. Устройство для контроля солеотложения (1 – корпус устройства; 2 – стержень устройства; 3– изоляция из фторопласта; 4 – стенка исследуемого оборудования)

Результаты исследования электрического сопротивления устройства в зависимости от толщины солеотложения на его стержне показаны на рис. 2. Исследования проведены на скважине 27Т (г. Махачкала) при плотностях, кг/м3: 1 – 2400; 2 – 2100; 3 –1800; 4–1600. Минерализация воды 23,3 г/л. В устье скважины температура воды составила 100 °С.

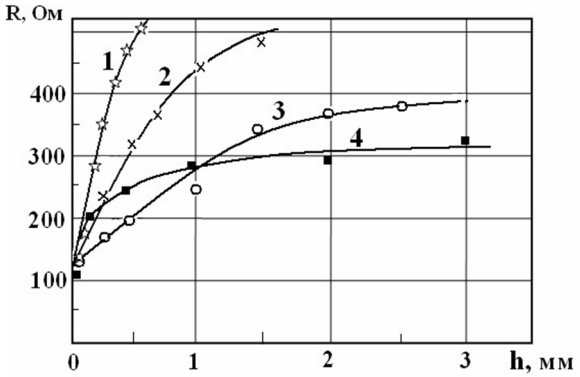


Рис.2. Зависимость электрического сопротивления устройства от толщины отложений

При высокой плотности отложений сопротивление устройства резко идет вверх, а при рыхлых отложениях линии сопротивления плавно переходят к горизонтальному положению.

Как показали исследования, расчет толщины отложений можно вести согласно выражению [1]

$$h = r_1(e^{\frac{2\pi l}{\rho}(R-R_0)} - 1) \qquad (1)$$

где l и r_1 – длина и радиус выступающей от стенки части стержня устройства, R и R_o – сопротивление устройства с отложениями и без них, ρ – удельное сопротивление отложений.

Как видно из рисунка 1, условия формирования отложений на чистой стенке и стенке с устройством для контроля солеотложения могут быть различными. Это связано с разной гидродинамикой потока теплоносителей из-за наличия, выступающей из корпуса устройства, части стержня. Оценку этого различия расчетным методом можно выполнить с невысокой точностью и представляется задачей весьма трудоемкой. Для устранения этого недостатка необходимо выполнить определенные исследования устройства для контроля солеотложения, изображенного на рисунке 3. Аналогичные исследования необходимо провести и с устройствами, основанными на измерении электрического сопротивления раствора воды и отложений между электродами и стенкой, представленными в работе [3]. В данном случае повышается точность измерений и достоверность информации о толщине образовавшихся отложений на исследуемом объекте.

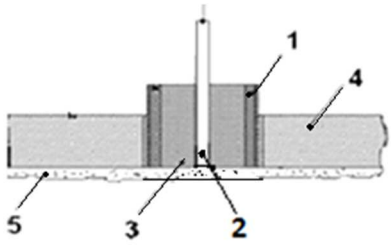


Рис.3. Устройство для контроля солеотложения

Наличие таких устройств на различном теплоэнергетическом оборудовании обеспечит работу энергетических систем в режиме без солеотложения [7].

Выводы. Для обеспечения достоверности информации об образовавшихся на стенках теплоэнергетического оборудования отложениях необходимо создавать на устройствах контроля условия, которые максимально приближены к условиям на стенках данного оборудования.

Литература:

1. *Ахмедов Г.Я.* О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике // Промышленная энергетика.- 2010.- № 6.- С.58-62.
2. *Ахмедов Г.Я.* Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах // Ползуновский вестник.- 2011.- № 3/1.- С.175 – 178.
3. *Ахмедов Г.Я.* Защита геотермальных систем от карбонатных отложений. М.: Научный мир, 2012.- 330 с.
4. *Ахмедов Г.Я.* Повышение эффективности использования геотермальной воды для горячего водоснабжения//Водоснабжение и санитарная техника.- 2010.- № 2.- С.18-23.
5. *Ахмедов Г.Я.* Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений // Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С.18-21.
6. *Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я.* Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц// Промышленная энергетика.- 1986.- №11.- С.41-43.
7. *Ахмедов Г.Я.* Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения // Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.

ОБ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНЫХ С ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДОЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С.

ФГБОУ ВО Дагестанский государственный технический университет;
Махачкала, Россия; 367015, пр-т И.Шамиля, 70а; e-mail: ganapi@mail.ru

Рассмотрены перспективные режимы эксплуатации теплообменников, расширителей, отстойников, транспортных трубопроводов в энергетических системах без солеотложения при утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов

Введение. Известно, что на Северном Кавказе, на Камчатке, Курилах и в ряде других регионов России имеются широкие возможности получения тепловой энергии от источников геотермальных вод. В тоже время, практика показывает целесообразность утилизации также и попутных с геотермальной водой горючих газов – водород H_2, метан CH_4, сероводород H_2S - с концентрацией их в газовой фазе при нормальных условиях 40 -70 % даже при газовом факторе 1:1. Однако, при эксплуатации энергетических систем, содержащих теплообменники, дегазаторы, расширители геотермальных станций, отстойники, а также оборудование для транспортировки теплоносителя, возникает опасность образования в них твердых солевых отложений [1,2]. Одними из наиболее распространенных видов отложений являются кальцит, арагонит – разновидности кристаллов карбоната кальция, образующихся в процессе декарбонизации воды, то есть в процессе удаления из воды свободного диоксида углерода CO_2 [3]. Особенно остро ощущается эта проблема при использовании высокопотенциальных геотермальных вод (при температуре воды 100 ^oC и более). Для предотвращения карбонатных отложений в оборудовании геотермальных систем приходится поддерживать высокое давление не ниже как, к примеру, на месторождениях Каясула 3 (Ставропольский край), Тарумовская площадь (Республика Дагестан) 2 МПа и 10 МПа, соответственно. Такой подход снижает эффективность утилизации как тепловой и механической энергии, так и попутных с водой горючих газов.

Практика показывает, что частичное решение этой проблемы возможно путем подбора режимов эксплуатации теплоэнергетического оборудования [3]. При этом, эксплуатация оборудования геотермальных систем может быть осуществлена в разных вариантах [4]:

- при уменьшении концентрации CO_2 в воде в ходе естественного снижения общего давления в системе;
- при принудительной декарбонизации воды в процессе подготовки ее к использованию;
- путем использования новых технических и технологических решений предотвращения карбонатных отложений.

Естественно, при этом необходимо учитывать свойства представленных газов по растворимости их в исследуемых геотермальных водах. На рис. 1 дается растворимость некоторых газов в воде при давлении в 0,1 МПа. Как видно из рисунка, наименьшую растворимость имеют водород, метан и азот, в то время, как углекислый газ и сероводород имеют высокую растворимость по сравнению с ними.

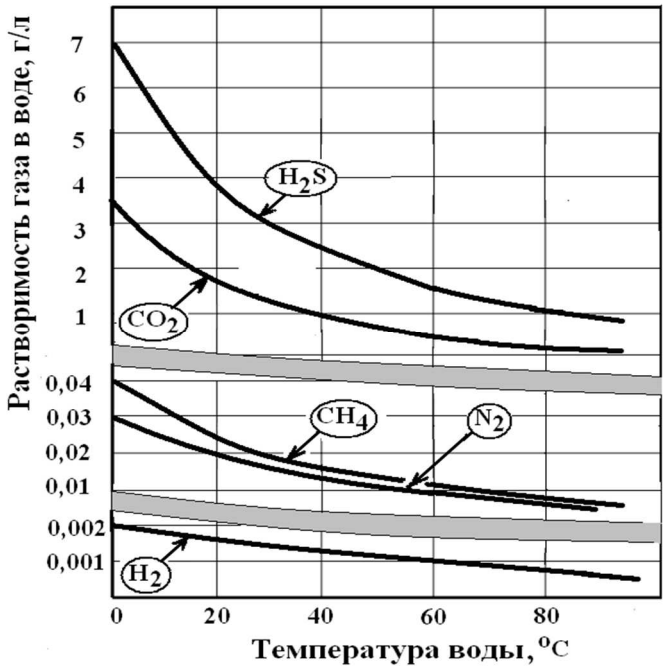


Рис.1. Растворимость газов в воде при давлении в 0,1 МПа

Надо полагать, используя свойство неодинаковой растворимости газов в воде, можно осуществить разделение их по мере уменьшения общего давления в оборудовании над раствором. При выходе раствора геотермальной воды на поверхность Земли по стволу скважины и перемещении его в наземном оборудовании происходит естественное снижение давления. Такой ход процесса позволяет разрабатывать геотермальные установки для частичной реализации варианта эксплуатации геотермальных систем с утилизацией попутных горючих газов [5]. На рис.2 представлена типичная схема геотермальной энергетической установки.

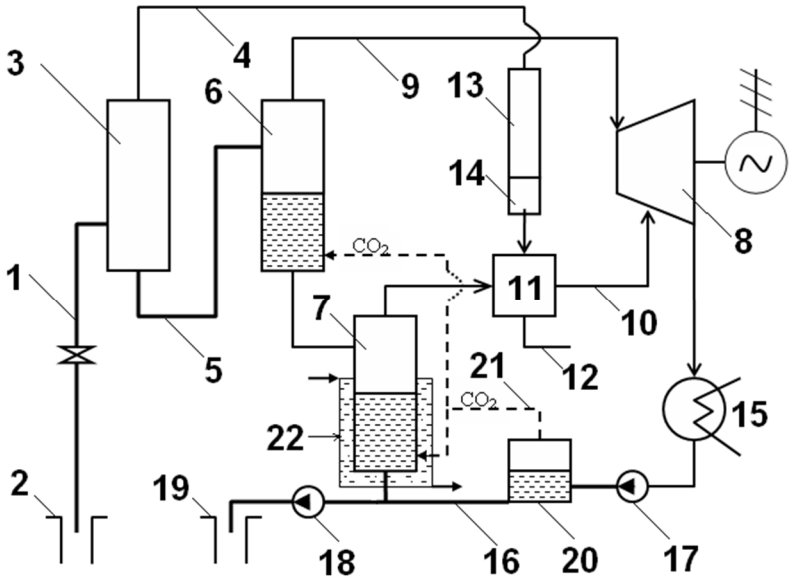


Рис.2. Геотермальная установка

Большая часть легких газов – водорода и метана отделяется в первых двух ступенях-расширителях 3 и 6 и подается в парогазовую турбину 8. В конечной стадии процесса снижения давления в баке 20 осуществляется выход основной массы углекислого газа, используемого в данной схеме для защиты

оконечных каскадов геотермальной установки. В случае нарушения углекислотного равновесия в растворе воды в ступени 6 предусмотрена также стабилизационная обработка воды кристаллической затравкой [6,7,8,9]. В ступени 7 защита стенок ее осуществляется подбором режима эксплуатации и охлаждением стенок холодной водой [10, 11].

На рис.3 представлена схема энергетической установки по утилизации теплоты среднепотенциальных геотермальных вод и попутных с ними горючих газов. Путем ступенчатого снижения общего давления в дегазаторе 3 и сепараторе 4 можно утилизировать H_2 и CH_4. Однако во избежание нарушения углекислотного равновесия в растворе воды давление и температуру ее в этих устройствах необходимо поддерживать на уровне выше равновесной линии насыщения ее $CaCO_3$ [1, 2, 3]. Контроль состояния оборудования на наличие в нем солевых отложений удобно производить по методике, представленной в работах [12, 13].

В связи с этим полностью утилизировать попутные горючие газы в этих устройствах не удается. В результате снижения давления до, примерно, 0,1 МПа на выходе из теплообменников 7 и 8 в емкости 9 можно утилизировать и оставшийся горючий газ. Сравнивая растворимость газа при разных температурах (рис.1) и учитывая закон Генри, можно рассчитать примерный выход определенного газа в емкости 9 при давлении 0,1 МПа и температуре 30 - 45 ^oC.

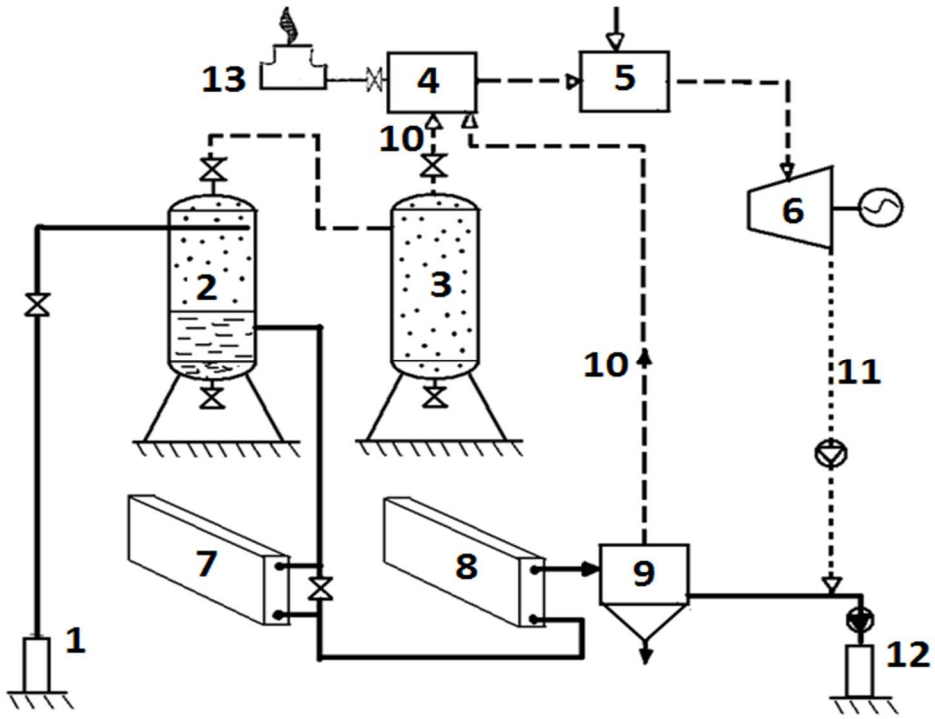


Рис.3. Схема энергетической установки по утилизации теплоты среднепотенциальных геотермальных вод и попутных горючих газов (1, 12 - скважины; 2 - дегазатор; 3 – сепаратор; 4 – сбор горючих газов; 5, 6 – компрессор и газовая турбина: 7, 8 –теплообменники отопления и подогрева холодной воды; 9 – емкость для отстоя отработанной воды и дополнительного сбора горючего газа, 10 –подача горючего газа в сборную емкость; 11 - подача CO2 обратно в пласт)

При принудительной декарбонизации воды с использованием затравочных кристаллов [7, 8, 9] имеется возможность более эффективно утилизировать горючие газы (рис.4).

При температуре 100 ^oC и давлении 0,1 МПа в дегазаторе 2 газы имеют наименьшую растворимость, что создает условия для максимального выхода всех растворенных в воде газов. Газы проходят через конденсатор 5, освобождаются от

паров воды, и идут к потребителю 6. После стабилизационной обработки затравочными кристаллами вода из дегазатора 2 подается через отстойник 3 к потребителю 10. В качестве потребителя можно использовать теплообменник, во второй контур которого поступает предварительно подогретая в конденсаторе вода из магистрального водопровода. Недостатками этого варианта являются частичная потеря теплового потенциала геотермальной воды и полная потеря ее потенциальной энергии за счет снятия избыточного давления. В тоже время, практика показывает, что при большой концентрации углекислого газа, а также азота в общей смеси газов горение факела в воздухе нестабильное.

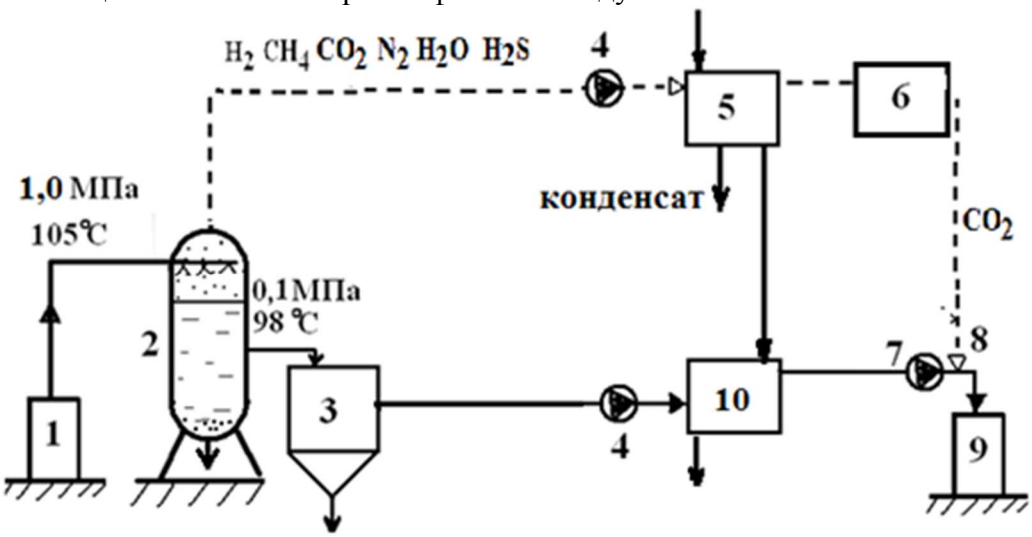


Рис.4. Схема энергетической установки с принудительной декарбонизацией воды (1 и 9 –добычная и нагнетательная скважины; 2 - дегазатор; 3- отстойник; 4, 7 – насосы; 5- конденсатор; 6 и 10 – потребители газа и тепловой энергии геотермальной воды; 8 – линия подачи CO_2 в скважину)

Примерный расчет выхода метана из геотермальной воды горизонта чокрак на скважинах г. Кизляра и Махачкалы показывает, что в варианте эксплуатации энергетического оборудования по схеме на рис. 4 можно утилизировать метан в 1,3 раза больше, чем при других вариантах. Исходя из данных, полученных Пятигорским НИИ курортологии и физиотерапии, по анализу газового состава в последнем варианте на одной скважине при дебите геотермальной воды около 3000 м^3/сут можно получить, ориентировочно, около 1500 м^3 метана в сутки.

Литература:

1. *Ахмедов Г.Я.* Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод для горячего тепловодоснабжения // Промышленная энергетика.- 2009.- № 9.- С.50-54.
2. *Ахмедов Г.Я.* Защита геотермальных систем от карбонатных отложений. М.: Научный мир, 2012.- 330 с.
3. *Ахмедов Г.Я.* Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах // Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С.81- 86.
4. *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.
5. Пат. 91384 РФ, МПК F03G 7/00. Геотермальная установка /Ахмедов Г.Я. Опубл. 10.02.2010. Бюл. № 4.- 2с.
6. *Ахмедов Г.Я.* Повышение эффективности использования геотермальной воды

для горячего водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника.- 2010.- №2.- С.18-23.

7. *Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я.* Стабилизационная обработка геотермальной воды путем ввода затравочных частиц // Промышленная энергетика.- 1985.- №10.- С.61-64.
8. *Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я.* Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц // Промышленная энергетика.- 1986.- №11.- С.41-43.
9. *Ахмедов Г.Я.* Стабилизационная обработка геотермальных вод // Водоснабжение и санитарная техника.- 2010.- № 6.- С.33-38.
10. *Ахмедов Г.Я.* Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения // Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.
11. *Ахмедов Г.Я.* Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений //Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С.18-21.
12. *Ахмедов Г.Я.* Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах // Ползуновский вестник.- 2011.- № 3/1.- С.175–178.
13. *Ахмедов Г.Я.* О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике // Промышленная энергетика.- 2010.- № 6.- С.58-62.

ЭНТАЛЬПИЯ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

Абдурашидова А.А.[1], Базаев А.Р.[2]

[1]*ФГБОУ Дагестанский Государственный Педагогический Университет; Махачкала, Россия;367003, ул. М.Ярагского, 57; e-mail: aida18.74@mail.ru*

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

По собственным экспериментальным данным о *p,ρ,T,x* - зависимости смесей воды с алифатическими спиртами (метанол, этанол, н-пропанол) в широком диапазоне параметров состояния рассчитаны изменения величины энтропии на линии насыщения (кривой сосуществования фаз жидкость–пар) и ее абсолютные значения жидкой и паровой фаз, а также сверхкритического флюида.

Энтальпия, наряду с внутренней энергией и энтропией, является важным термодинамическим свойством вещества. При анализе технологических процессов и проектировании тепломеханического оборудования энергоустановок необходимо учитывать изменения энтальпии рабочего вещества, связанные с изменением температуры и давления в теплообменниках. Для расчета же процессов сверхкритических флюидных технологий [1-3] необходимо располагать абсолютной величиной энтропии.

Изменение величины энтропии ΔH смеси постоянного состава на линии насыщения (кривой сосуществовании фаз) для критической изохоры можно рассчитать по уравнению Клайперона–Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{H_{\text{п}} - H_{\text{ж}}}{T(V_m^{\text{п}} - V_m^{\text{ж}})} \text{ или } \Delta H = \frac{dp}{dT} \cdot T(V_m^{\text{п}} - V_m^{\text{ж}}). \quad (1)$$

В (1): dp/dT – изменение давления насыщенных паров смеси в зависимости от изменения температуры; $H_{\text{п}}, H_{\text{ж}}$ – энтальпии паровой и жидкой фаз при температуре T и давлении p соответственно; $V_m^{\text{п}}$, $V_m^{\text{ж}}$ – молярные объем пара и жидкости соответственно.

По экспериментальным данным параметров точек фазовых превращений вдоль критической изохоры [4,5] получена зависимость давления p от температуры T в виде полинома третьей степени $p(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d$ и рассчитаны значения *dp/dT*. Значения $V_m^{\text{п}}(T)$ и $V_m^{\text{ж}}(T)$ определялись из скейлингового уравнения [5]:

$$\rho_{ж,п} = \rho_к\left(1 \pm B_0\tau^{\beta_0} + B_1\tau^{\beta_1} \pm B_2\tau^{\beta_2} + \cdots\right). \quad (2)$$

В (2): $\rho_i = 1/V_i$ – плотность жидкой и паровой фаз; $\tau=(T_к - T)/T_к$ – приведенное отклонение температуры T от критического значения $T_к$; $\beta_i=\beta_0, \beta_1, \beta_2,\ldots$– критические показатели; $B_i = B_0, B_1, B_2,\ldots$– коэффициенты.

Результаты расчета демонстрируют рис.1 и 2. Как видно, характер изменения энтальпии ΔH смесей в зависимости от температуры на линии насыщения практически не зависит от состава смесей и их структуры, что значительно упрощает соответствующие расчеты.

Экспериментальные *p,ρ,T* - зависимости смесей вода–метанол, вода–этанол и вода–н-пропанол в жидком, паровом, околокритическом и сверхкритическом состояниях [4-6] описаны полиномиальным уравнение состояния – разложением фактора сжимаемости Z:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^j / \tau^j, \text{ откуда } p = RT\rho_m\left[1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^j / \tau^j\right] \quad (3)$$

В (3): ρ_m – молярная плотность (моль/м^3); $\omega = \rho / \rho_к$, $\tau = T / T_к$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; $\rho_к$, $T_к$ – критическая плотность и критическая температура; R=8.314 Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная; a_{ij} – коэффициенты.

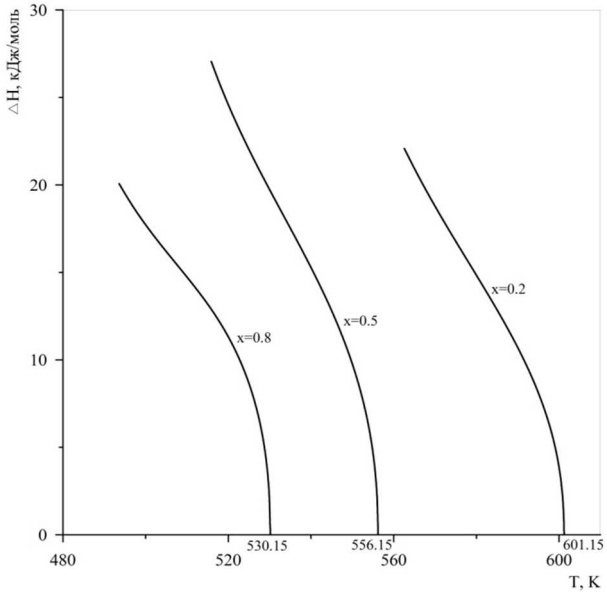


Рис.1. Зависимость ΔH от температуры для смеси вода–этанол состава x=0.2, 0.5, 0.8 мольных долей спирта

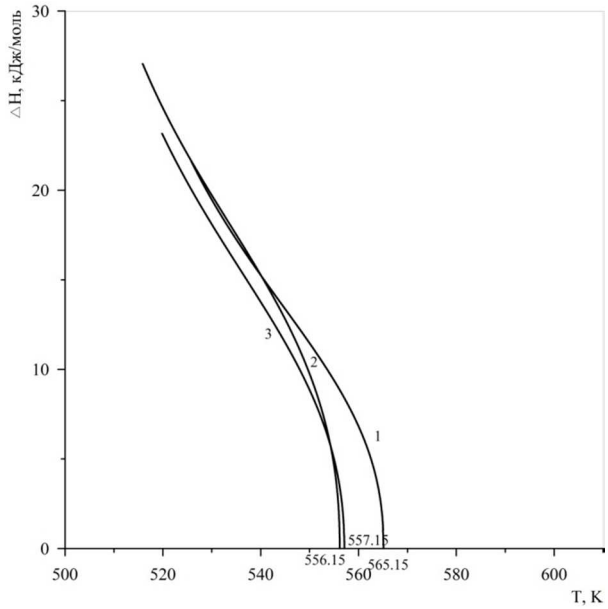


Рис.2. Зависимость ΔH от температуры для смесей вода–спирт состава x=0.5: 1 - вода–метанол; 2 – вода–этанол; 3 – вода–н-пропанол

Коэффициенты a_{ij} уравнения (3) определены методом наименьших квадратов [7].

Энтальпию смеси постоянного состава можно рассчитать по выражению [8,9]:

$$H(\rho,T)_x = F(\rho,T)_x + T \cdot S(\rho,T)_x + RT \cdot Z(\rho,T)_x . \quad (4)$$

Из (4) видно, что для нахождения энтальпии необходимы значения

энергии Гельмгольца $F(\rho,T)_x$ и энтропии $S(\rho,T)_x$ смеси.

Выражение для расчета изменений энергии Гельмгольца чистого вещества относительно идеально-газового состояния [8]

$$F - F_0 = -\int_{\infty}^{V}\left(p - \frac{RT}{V}\right)dV - RT\ln\frac{V}{V^0} = \int_0^{\rho}\frac{(p - RT\rho)}{\rho^2}d\rho + RT\ln\frac{\rho}{\rho_0} \qquad (5)$$

применимо и для смеси постоянного состава *(x=const)*. Энергия Гельмгольца смеси в идеально-газовом состоянии равна

$$F_0(T) = H_0(T) - S_0(T)T - RT\,, \qquad (6)$$

где зависимость энтальпии H_0 и энтропии S_0 от температуры определяется как:

$$H_0(T) = H_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_{p0}(T)dT\,, \qquad (7)$$

$$S_0(T) = S_0(T_0) + \int_{T_0}^{T}\frac{C_{p0}(T)}{T}dT\,. \qquad (8)$$

Для расчета значений энтальпии и энтропии по выражениям (7) и (8) необходимы их значения для чистого вещества в идеально-газовом состоянии, а также зависимость $C_{p0}(T)$. В [10,11] приведены значения энтальпии H_0 при температуре $T_0=100$ К и энтропии S_0 при температуре $T_0=298$ *К* для чистых воды и спиртов. А для описания зависимости $C_{p0}(T)$ в идеально газовом состоянии использовано эмпирическое уравнение из [9]. Подставляя эти значения в (7) и (8), находим $H_0(T)$ и $S_0(T)$.

Из уравнения (1), с учетом (5)–(8), получаем выражение для расчета энергии Гельмгольца смеси постоянного состава *(x=const)* в зависимости от плотности и температуры:

$$F(\rho,T)_x = RT\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_{кр}^{\,j}\cdot\rho^i}{\rho_{кр}^{i}\cdot T^{\,j}\cdot i} + RT\ln\frac{\rho}{\rho_0} + F_0(T)\,. \qquad (9)$$

Изменение энтропии смеси постоянного состава относительно идеально газового состояния можно рассчитать по выражению [8]:

$$S - S_0 = \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R\ln\frac{V}{V^0} = -\int_0^{\rho}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho - R\rho\right]\frac{d\rho}{\rho^2} - R\ln\frac{\rho}{\rho_0}\,. \qquad (10)$$

Из (1), (8) и (10) получаем:

$$S(\rho,T)_x = -R\left[\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_k^{\,j}\cdot\rho^i(1-j)}{\rho_k^{i}\cdot T^{\,j}\cdot i} + \ln\frac{\rho}{\rho_0}\right] + S_0(T) \qquad (11)$$

Подставляя выражения (1), (9) и (11) в уравнение (4), находим величину энтальпии для смесей вода–спирт во всех агрегатных состояниях.

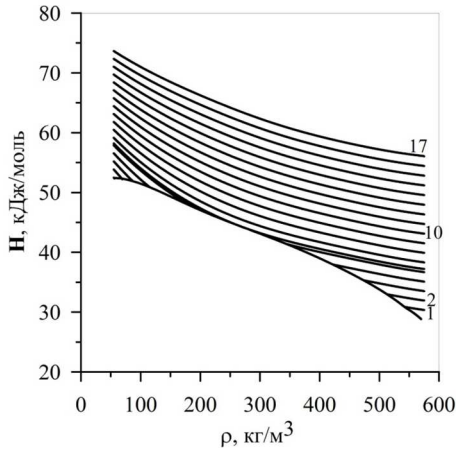


Рис.3. Изотермы зависимости энтальпии от плотности смеси вода–этанол 0.5 мольные доли спирта (1 – 513.15 К, 2 – 523.15, 3 – 533.15, …, 17 – 673.15)

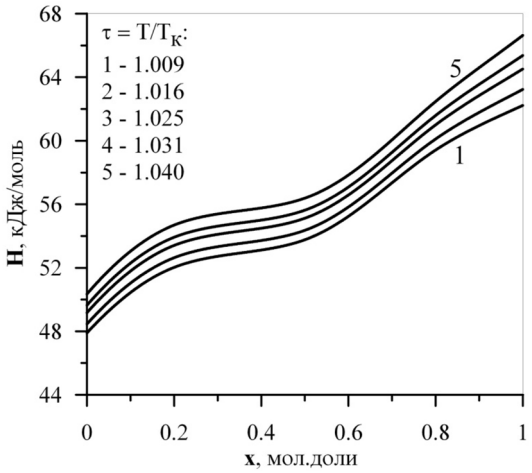


Рис.4. Изотермы зависимости *H* смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности ω=0.4

Как видно из рис.3, величина энтальпии смеси с ростом плотности убывает, а с ростом температуры возрастает. Для значений концентрации спирта от 0.2 до 0.5 величина *H* практически остается постоянной, далее с ростом концентрации существенно растет (рис.4).

Литература:

1. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304с.
2. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир. 1989. 664с.
3. *Дуров В.А.,Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. Изд. 2-е. испр. – М.:Едиториал УРСС, 2003. –248 с.
4. *Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А.* ρ, ρ,T,x-зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов // СКФ-ТП, Т.8, №2, 2013. С.11-38.
5. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Расчет критических показателей уравнения кривой фазовых равновесий жидкость–пар водных растворов алифатических спиртов //ЖФХ, Т.87, №6, 2013. С. 973-976.
6. *Абдурашидова А.А.* ρ,ρ,T,x - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов. Дис. … канд. техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, 2010. 200 с.
7. *А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова*. ρ,ρ,T - зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов //СКФ, Т.8, №2, 2013. С.11-38.
8. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.:Энергия. 1977. 248 с.
9. *Рид Р., Прауснищ Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под. ред. Б.И.Соколова. Л.: Химия. 1982. 592 с.
10. *Cooper J.R.* Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water // International journal of Thermophysics, Vol.3, №1, 1982. P.35-43.
11. *Chao J., Hall K.R.* Ideal gas thermodynamic properties of simple alkanols // International journal of Thermophysics, Vol.7, №2, 1986. P.431-442.

ПАРАМЕТР КРИЧЕВСКОГО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ ВОДА+Н-ГЕКСАН

Оракова С.М., Расулов С.М., Абдулагатов И.М.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул. М. Ярагского, 94; e-mail: orakova.s@mail.ru

На основе экспериментальных *PVTx* данных проведено теоретическое исследование термодинамических свойств бинарной системы вода+н-гексан для десяти значений концентраций воды (0.166, 0.201, 0.234, 0.237, 0.347, 0.615, 0.827, 0.918, 0.935 и 0.964 мольные доли H_2O) вдоль различных изохор. Измерения проведены методом пьезометра постоянного объема в интервале температур 303.65– 690.55 K, плотностей 66.87–801.20 кг/м^3 и давлений до 65.7 МПа. На основе полученных *PVTx* данных и используя различные методы определен параметр Кричевского в окрестности критических свойств чистого растворителя (н-гексан) и (вода).

Параметр Кричевского играет ключевую роль в термодинамике бесконечно разбавленных растворов (БРР) вблизи критической точки (КТ) одного из компонентов [1, 2], в частности в определении термодинамического поведения разбавленных растворов вблизи КТ чистого растворителя. Термодинамическое поведение БРР полностью определяется свойствами самого растворителя и взаимодействием молекул растворителя и растворяемого вещества. Термодинамическое поведение БРР вблизи КТ растворителя можно целиком описать параметром Кричевского, который определяется как производная $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^{\infty}_{T_C V_C}$, рассчитанная в КТ чистого растворителя (например, н-гексана или воды).

Параметр Кричевского определяет все термодинамические свойства разбавленных смесей в окрестности критических свойств чистого растворителя, также определяет вид кривой конденсации и кипения. В пределе при бесконечном разбавлении многие парциальные мольные свойства растворенного вещества, такие как (V_2^{∞}, H_2^{∞}, $C_p^{\infty}{}_2$), которые связаны с параметром Кричевского, сильно расходятся в КТ чистого растворителя. Другие термодинамические свойства, такие как коэффициент распределения K_{D} растворенного вещества при бесконечном разбавлении между газовыми и жидкими растворителями $RT \ln K_{\mathrm{D}} \approx -\left(2J/\rho_{C1}^2\right)\left[\rho(\mathrm{l}) - \rho_{C1}\right]$ непосредственно связаны с функцией Кричевского $J=\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^{\infty}_{\mathrm{TV}}$, которая учитывает влияние межмолекулярных взаимодействий между растворителем и молекулами растворенного вещества [3,4].

В данной работе методом постоянного объема изучены термические свойства бинарной смеси вода+н-гексан в области температур от 303.65 до 690.55 K, плотностей от 66.87 до 801.20 кг/м^3 и давлений до 65.7 МПа для десяти значений концентраций воды (0.166, 0.201, 0.234, 0.237, 0.347, 0.615, 0.827, 0.918, 0.935 и 0.964 мольные доли H_2O) вдоль различных изохор. Для каждого состава получено по 7 -10 изохор, охватывающий широкий интервал плотности. На каждой изохоре имеется два излома или перегиба, соответствующие фазовым переходам жидкость - жидкость и жидкость – газ (рис. 1). Подробное описание установки приведено в работе [5].

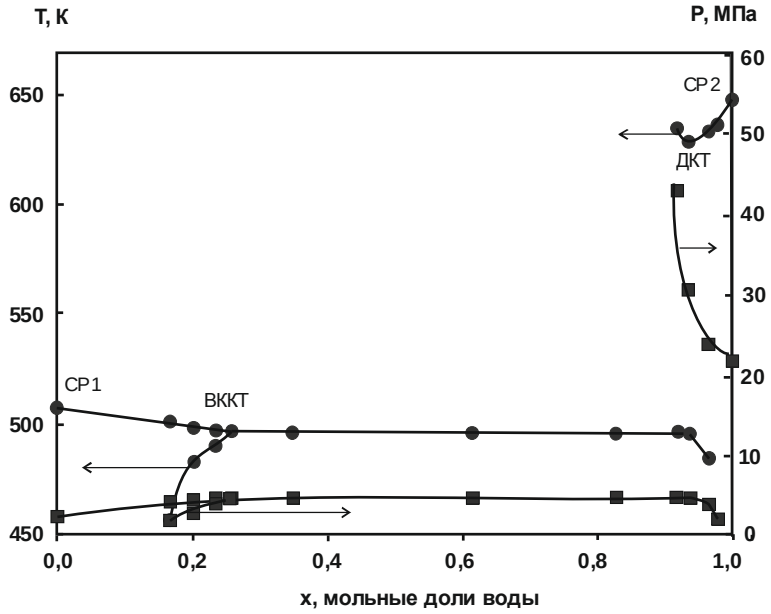


Рис.1. *T-x* и *P-x* критические диаграммы жидкость – жидкость и жидкость-газ системы вода+н-гексан. CP1-критическая точка чистого н-гексана; CP2-критическая точка чистой воды; ВККТ - верхняя конечная критическая точка

Параметр Кричевского можно определить из начальных наклонов (при x = 0) критических линий $T_c(x)$ и $P_C(x)$ смеси и значения наклона кривой пар–давление чистого растворителя (н-гексана или чистой воды) в их КТ. Кричевский [6] получил соотношение между начальными на клонами критических линий и производной

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^{\infty}_{V_C T_C} = \left(\frac{\mathrm{d}P_C}{\mathrm{d}x}\right)^{C}_{CRL} - \left(\frac{\mathrm{d}P_S}{\mathrm{d}T}\right)^{C}_{CXC}\left(\frac{\mathrm{d}T_C}{\mathrm{d}x}\right)^{C}_{CRL} \qquad (1)$$

или в эквивалентном виде,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^{C}_{V_C T_C} = \left[\left(\frac{\mathrm{d}P_c}{\mathrm{d}T_c}\right)^{C}_{CRL} - \left(\frac{\mathrm{d}P_S}{\mathrm{d}T}\right)^{C}_{CXC}\right]\left(\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}x}\right)^{C}_{CRL} \qquad (2)$$

где $\left(\frac{\mathrm{dT_C}}{\mathrm{dx}}\right)_{CRL}$ и $\left(\frac{\mathrm{dP_C}}{\mathrm{dx}}\right)_{CRL}$ - начальные наклоны критических линий $T_C(x)$ и $P_C(x)$ бинарной смеси вода+н-гексан, $\left(\frac{dP_S}{dT}\right)^{C}_{CXC}$ - наклон давления насыщенных паров в КТ чистого растворителя (н-гексана или воды). Нижние индексы "$_{CXC}$" и "$_{CRL}$" относятся к кривой давления насыщенных паров и критической линии, соответственно. Режим околокритического поведения разбавленного раствора сильно зависит от знаков и величин начальных наклонов критических кривых $T_C(x), P_C(x)$ и от наклона давления насыщенных паров в КТ $(\mathrm{d}P_S/\mathrm{d}T)^{C}_{CXC}$ чистого растворителя, т.е. от величины и знака параметра Кричевского $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$.

На основе калориметрических (изохорной теплоемкости) данных ранее был исследован параметр Кричевского для смеси вода+н-гексан в работах [7, 8]. Наше значение параметра Кричевского, рассчитанное по данным критических свойств [9] из уравнения (1) составляет $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$ = (11.365 ± 0.1) МПа. Нами также получено значение параметра Кричевского из уравнения (2) с помощью значений $(dP_C/dT_c)_{crl}$ = –0.2252 МПа/К по данным [10]) и $(dP_C/dT_C)_{crl}$ = –

0.3035МПа/К по данным [9]) в КТ чистого н-гексана. Полученное значение $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$ = (11.463 ± 0.1) МПа из уравнения (2) очень близко значению (11.365±0.1) МПа, полученному из уравнения (1), что свидетельствует о термодинамической согласованности данных критических кривых $T_c(x)$, $P_c(x)$, P_c–T_c и давления насыщенных паров [11,12].

Значение начального наклона нижней критической линии из ранних данных критической кривой [4], $T_c(x)$, составляет $(dT_c/dx)_{x=0}$ = –50.7961 K. Значение параметра Кричевского из наших данных $T_c(x)$ составляет $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$ = (11.715 ± 0.1) МПа, что очень близко к значению (11.463 ± 0.1), полученного по данным [9]. Таким образом, параметр Кричевского для смеси вода+н-гексан (н-гексан – растворитель) положительный.

Значение параметра Кричевского для смеси вода+н-гексан, где н-гексан является растворителем, мы определили в данной работе в виде наклонов P-x измерений вдоль критической изотермы–изохоры чистого н-гексана (вода - растворенное вещество) и чистой воды (н-гексан – растворенное вещество). Измеренные кривые *P–x* для смеси вода+н-гексан вдоль критической изотермы-изохоры чистого н-гексана (растворителя) и чистой воды (растворителя) приведены на рис. 2.

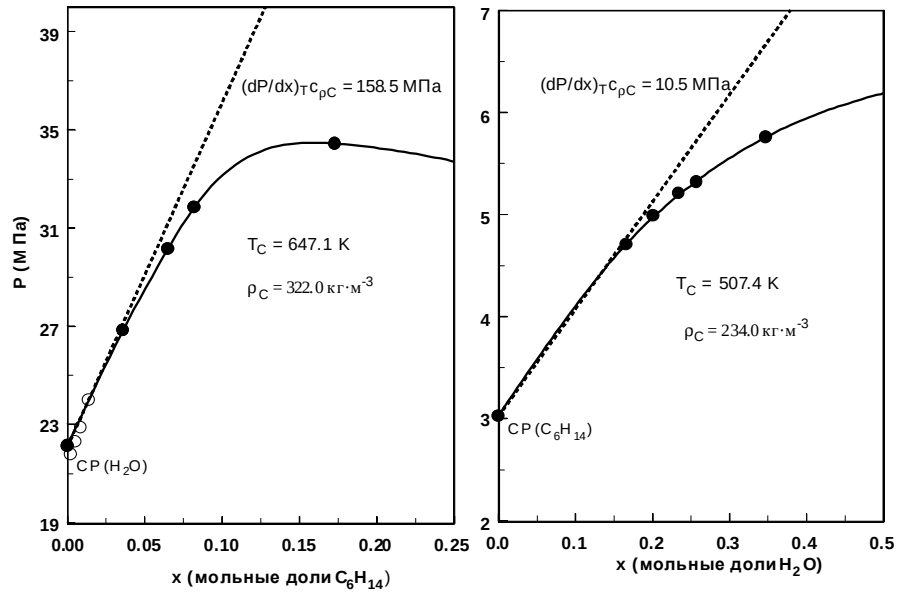


Рис.2. Зависимость давления от концентрации для смеси вода+н-гексан вдоль критической изотермы-изохоры чистых компонентов воды (слева) и н-гексана (справа).●-данные авторов;○-[13]

Начальный наклон кривой *P–x* вдоль критической изотермы–изохоры (параметр Кричевского системы вода+н-гексан), полученный из этих данных когда н-гексан-растворитель составляет $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$=10.5 МПа и вода – растворитель $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$ = 159.36 МПа. Экспериментальный наклон кривой *P–x* при бесконечном разбавлении ($x \to 0$), полученный в данной работе хорошо согласуется со значением, полученным в [2]. После всестороннего критического анализа всех полученных значений параметра Кричевского, используя различные методы, Плясунов [2] предложил рекомендуемое значение параметра Кричевского $(\partial P/\partial x)^{\infty}_{T_C V_C}$ = 160 ± 20 МПа.

Как было выше отмечено, параметр Кричевского определяет все термодинамические свойства разбавленных смесей в окрестности критических

свойств чистого растворителя. В пределе при бесконечном разбавлении многие парциальные мольные свойства растворенного вещества, такие как (V_2^∞, H_2^∞, $C_p^\infty{}_2$), которые связаны с параметром Кричевского, сильно расходятся в КТ чистого растворителя.

Парциальный молярный объем при бесконечном разбавлении, $\overline{V}_2^\infty$, является основным свойством раствора [14], которое непосредственно связано с взаимодействием молекул растворителя и растворяемого вещества. $\overline{V}_2^\infty$ может быть выражен в виде простого интеграла от прямой корреляционной функции [15]

$$\overline{V}_2^\infty = kTK_T(1-4\pi d\int c_{12}(r)r^2dr) \qquad (3),$$

где K_T - изотермическая сжимаемость чистого растворителя (н-гексана или воды). Для БРР $\overline{V}_2^\infty$ можно определить при помощи функции Кричевского $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\mathrm{TV}}^\infty$ в виде [14, 15]

$$\overline{V}_2^\infty = \rho_0^{-1}\left[K_T\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^\infty + 1\right], \qquad (4)$$

где $K_T > 0$ и ρ_0 - плотность чистого растворителя. Как видно из уравнения 4, введение молекул растворенного вещества (напр. воды) в критический растворитель (н-гексан), который вероятно увеличит давление, $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\mathrm{TV}}^\infty > 0$, может стать причиной того, что $\overline{V}_2^\infty$ достигнет +∞. Из уравнения 4 ясно, что такая аномалия вызвана критическими эффектами из-за расхождения K_T чистого растворителя и, следовательно, общая для всех разбавленных околокритических смесей. Вблизи КТ чистых компонентов функция Кричевского из уравнения 4, $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\mathrm{TV}}^\infty$, достигает параметра Кричевского и K_T сильно отклоняется в КТ растворителя в виде $K_T \propto (T-T_{\mathrm{C}})^{-\gamma} \to +\infty$; следовательно $\overline{V}_2^\infty$ будет также сильно расходиться. Как следует из уравнения 4 знак и амплитуда отклонения $\overline{V}_2^0$ зависит от знака и величины параметра Кричевского. Для некоторых растворенных веществ (сравнительно нелетучих) $\overline{V}_2^\infty$ стремится к минус бесконечности $\overline{V}_2^\infty \to$-∞ и для таких смесей параметр Кричевского отрицательный.

На рисунке 3 показаны экспериментальные значения молярных объемов V_m смеси вода+н-гексан как функция состава вдоль около- и сверхкритических изотерм-изобар чистой воды.

Как показано на рисунке 3, в пределе, когда давление достигает критического значения P_C, тангенс наклона $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{PT}^\infty$ бесконечен при КТ растворителя чистой воды.

Поскольку $\overline{V}_2^\infty$ растворенного вещества (н-гексан) получен из тангенса $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{PT}^\infty$, то $\overline{V}_2^\infty$ бесконечно разбавленной смеси вблизи КТ чистой воды стремится

к плюс бесконечности $\overline{V}_2^{\infty} \to +\infty$. Положительный знак отклонения в БРР означает, что взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества носит отталкивающий характер.

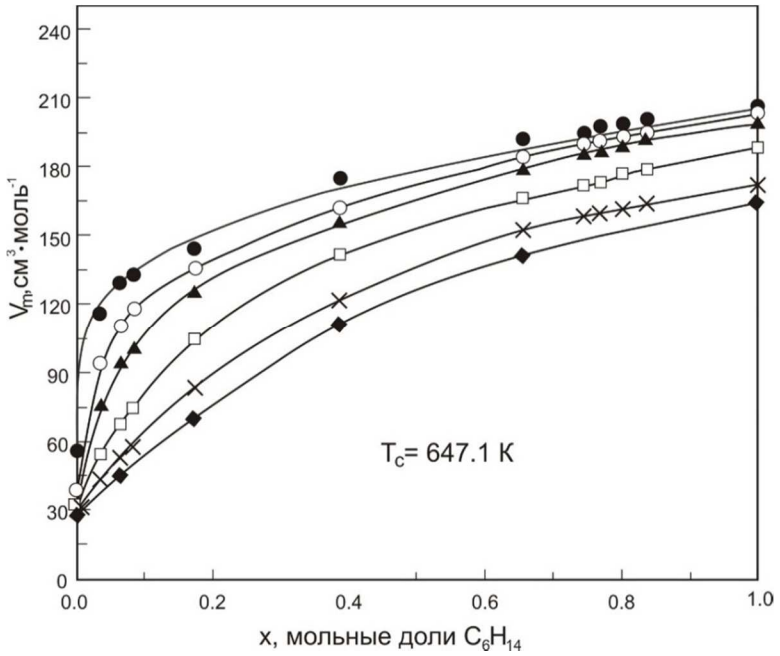


Рис.3. Зависимость молярных объемов смеси н-гексан + вода от концентрации вдоль критической изотермы чистого растворителя (воды) по выбранным сверхкритическим изобарам. ●- 22.064 МПа (критич.); ○- 23.0 МПа; ▲-25.0 МПа; □-30.0 МПа; ×- 40.0 МПа; ◆-50.0 МПа

Парциальное термодинамическое свойство, как энтальпия может быть записана в виде

$$\overline{H}_2 = H + (1-x)\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{P,T} \qquad (5)$$

Энтальпия разбавленной смеси определяет связь с производной $(\partial V / \partial x)_{PT}$ в виде [5]

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{PT} = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Vx} - K_{Tx}^{-1}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{PT} \qquad (6)$$

В пределе $x \to 0$, становиться равным $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$ для чистого растворителя (воды) и $K_{TX}^{-1} \to K_T^{-1} \to 0$, который исчезает при КТ растворителя. Следовательно, $\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{PT}$ ведет себя как $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{PT}$ и может быть предсказана из тех же данных наклона критических линий (параметр Кричевского).

Таким образом, парциальная энтальпия демонстрирует ту же аномалию что и $\overline{V}_2^{\infty}$.

Структурные ($C_{ij}, H_{ij}, N_{exc}^{\infty}$) свойства бесконечно разбавленных смесей также непосредственно связаны с параметром Кричевского или с поведением критических кривых. Например: функция Кричевского определяет структурные свойства БРР, а именно структурный параметр N_{exc}^{∞}

$$N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{\mathrm{TV}}^{\infty}, \qquad (7)$$

Как видно из рисунка 4, избыточное число $N_{\mathrm{exc}}^{\infty}$ молекул растворителя (воды) вокруг молекул н-гексана в пределе бесконечного разбавления отрицательно (параметр Кричевского положительный). Это значит, что при замене одной молекулы растворителя (воды) одной молекулой растворенного вещества (н-гексана) при постоянном объеме и температуре, локальная плотность молекул воды вокруг одной молекулы н-гексана снижается по сравнению с идеальной смесью или объемной плотностью чистой воды. Следовательно, разбавленная смесь н-гексан+вода является «отталкивательной» смесью $\left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{\mathrm{TV}}^{\infty} > 0$.

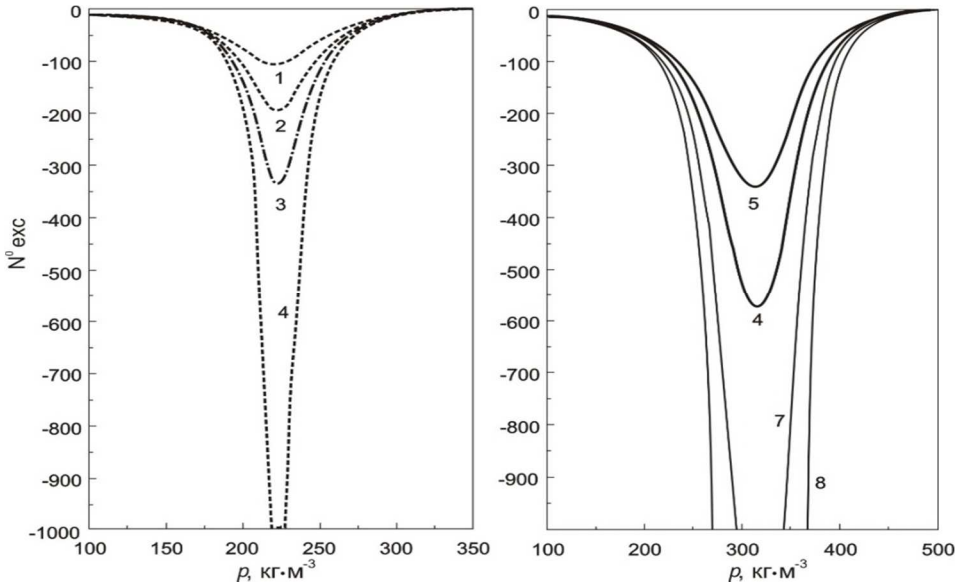


Рис.4. Зависимость плотности избыточного количества молекул растворителей (н-гексан слева, вода справа), N_{exc}^{0}, около бесконечно разбавленного растворенного вещества (н-гексан справа, вода слева) вдоль различных близ и сверхкритических изотерм, рассчитанных по формуле (7) с использованием данных параметров Кричевского, полученные из имеющихся данных *PVTx*. 1-510.0 К; 2-509.0 К; 3-508.0 К; 4. 507,82 К (критическая изотерма чистого н-гексана); 5-650.1 К; 6-649.1 К; 7-648.1 К; 8-647.1 К (критическая изотерма чистой воды)

Литература:

1. *Levelt:Sengers J.M.H., Morrison G., Nielson G. et al.* Thermodynamic behavior of supercritical fluid mixtures // Int. J. Thermophys, V. 7, 1986, P. 231-243.
2. *Plyasunov A.V.* Values of the Krichevskii Parameter, A_{Kr}, of aqueous nonelectrolyets evaluated from relevant experimental data // J. Phys. Chem. Ref. Data, V.41, 2012, 033104103310430
3. *Chang R.F., Morrison G., Levelt Sengers J.M.H.* The critical dilemma of dilute mixtures // J. Phys. Chem., V. 88, 1984, P. 3389-3391.
4. *Harvey A.H.* Supercritical solubility of solids from near - critical dilute – mixture theory // J. Phys. Chem, V. 94, 1991, P. 8403-8406.
5. *Расулов С.М., Хамидов М.М.* Установка для одновременного измерения давления, температуры, объема и вязкости жидкостей и газов // ПТЭ, № 1, 1999. С. 148.
6. *Кричевский И.Р.* Термодинамика критических явлений в бесконечно разбавленных бинарных растворах // ЖФХ, Т. 41, 1967, С. 1332-1338.
7. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M, Stepanov G.V.* Experimental Study of the

One-, Two-, and Three-Phase Isochoric Heat Capacities of n-Hexane + Water Mixtures near the Lower Critical Line. Part II. Krichevskii Parameter and Thermodynamic and Structural Properties // Mol. Liquids, V. 175, 2012, P. 12-23.

8. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V.* Experimental Study of the One-, Two-, and Three-Phase Isochoric Heat Capacities of n-Hexane + Water Mixtures near the Lower Critical Line. Part I. Experimental Results // Mol. Liquids, V. 175, 2012, P. 121-134.
9. *Scheffer F.E.C.* On the system hexane-water Konikl. Akad. Wetenschap, V. 17, 1914, P. 835-417.
10. *Brunner E.* Fluid mixtures at high pressures. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane +water) mixtures // J. Chem. Thermodyn, V. 22, 1990, P. 335-353.
11. *Orakova S.M., Rasulov S.M., Abdulagatov I.M.* Experimental Study of the Isomorphism Behavior of Weakly (G_{VX}) and Strongly (G_{PX}, K_{TX}) Singular Properties of 0.082n-Hexane+0.918Water Mixtures near the Upper Critical Point // Journal of Molecular Liquids, V. 187, 2013, P. 7 - 19.
12. *Orakova S. M., Rasulov S.M., Abdulagatov I.M.* Experimental Study of the *PVTx* relationship, L-L-V and L-V phase Boundary of n-Hexane + Water Mixtures near the Upper and Lower Critical Lines // Phys. Chem. Liquids, V. 52, N 1, 2014, P. 130 - 198.
13. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Magee J.W., Kiselev S.B., Ely J.F.* PVTx measurements and crossover equation of state of pure n-hexane and dilute aqueous *n*-hexane solutions in the critical and supercritical regions // Ind. Eng. Chem. Res, V. 44, 2005, P. 1967-1984.
14. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* Comments on near-critical phase behavior of dilute mixtures // Mol. Physics, V. 84, 1995, P. 41-48.
15. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* Solute – induced effects on the supercritical and thermodynamics of infinitely dilute mixtures //AIChE J, V. 40, 1994, P. 1558-1573.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Маммаев О.А.[1], Курбанова Л.М.[2], Гусейнова А.Ш.[2], Маммаев Б.О.[2]

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

[2]*ФГБУН Институт геологии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, ул. М.Ярагского 75.*

Рассмотрены вопросы оценки теплоэнергетического и гидроминерального потенциала геотермальных месторождений Восточного Предкавказья. Анализируются технико-экономические аспекты комплексного освоения геотермальных ресурсов наиболее перспективных месторождений Дагестана.

Комплексные гидрогеологические исследования газонефтяных скважин Дагестана и Восточного Предкавказья, выполненные Институтом геологии ДНЦ РАН совместно с ПО «Дагнефть» в 1970-1980 годах, увенчались открытием и оконтуриванием уникальной по площади распространения, запасам и концентрации ценных элементов Дагестанской провинции редкометальных геотермальных рассолов (ДПРГР), включающей сейчас 56 потенциальных месторождений с промышленно-кондиционным содержанием ценных элементов: лития, рубидия, цезия, бора, брома, йода, магния, калия, стронция, пищевой и ряда других минеральных солей (рис. 1). Всего на территории Восточного Предкавказья было выделено 143 объекта высокотермальных промышленных вод, сосредоточенных на 93 площадях, 56 из которых относятся к Дагестану.

Наиболее перспективными являются нижнемеловой и среднеюрский термоводоносные комплексы, которые на глубинах 3000-5500 м содержат в пластовых водах промышленные концентрации (мг/л): лития (14-210), рубидия (0,1-6,0), цезия (0,1-3,2), стронция (13-1035), брома (50-425), йода (10-50), бора (40-422) [1,2,3]

Потенциальные и прогнозные эксплуатационные запасы редких элементов при оценке со снижением пьезометрического уровня на 300 м соответственно составляют (т/год): лития – 7275 и 2880, рубидия – 668 и 256 и цезия – 235 и 92. Полученные результаты базируются на реальных гидрогеологических и химико-аналитических результатах.

По теплоэнергетическому потенциалу промышленные воды мезозойского комплекса относятся к слабо перегретым (101-150°С) и значительно перегретым (151-250°С), что позволяет использовать их не только для развития теплоэнергетики, но и для электроэнергетики. Однако при освоении промышленных вод встречаются проблемы, связанные с высокой минерализацией, составляющей 85-150 г/л, а в отдельных пластах 190-210 г/л (Тарумовка, Комсомольская), агрессивностью вод и солеотложением в промысловых коммуникациях на геохимических барьерах.

Рыночная конъюнктура содержащихся в рассолах элементов однозначно свидетельствует о целесообразности форсирования геолого-технологических исследований и добычи их из подземных промышленных вод в первую очередь Восточного Предкавказья и Дагестана, где имеются крупные сырьевые базы и технологические разработки. Многолетние исследования свидетельствуют о том, что в настоящее время экономически наиболее эффективна добыча из

геотермальных рассолов Дагестана следующих товарных продуктов: хлористого натрия, карбоната лития, магнезии жженной, йода, брома, бора, гипохлорида кальция, бромистого кальция, а также попутно углекислых и углеводородных газов и нефтепродуктов.

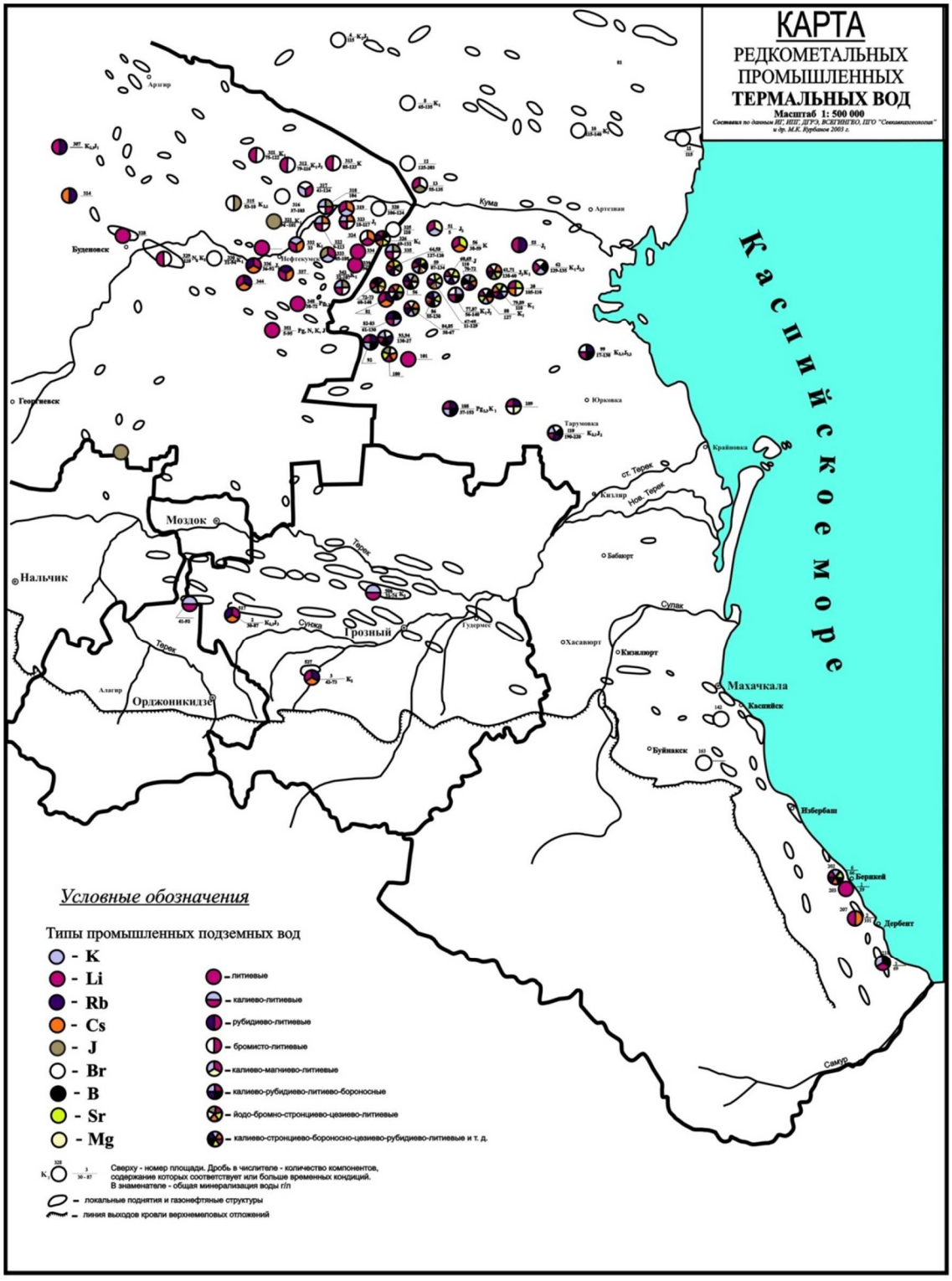


Рис.1. Схематическая карта расположения месторождений редкометальных промышленных термальных вод Восточного Предкавказья

В геологическом отношении мезозойский структурно-гидрогеологический этаж (СГГЭ) мощностью 1-5 км залегает между майкопской

глинистой толщей и палеозойским фундаментом и включает мощные порово-трещиноватые термоводоносные горизонты терригенных и карбонатных отложений. Естественные запасы геотермальных рассолов мезозойского комплекса составляют 10,4 тыс. км^3 с теплоэнергетическим потенциалом (ТЭП) – 220 млрд. ТУТ. Потенциальные эксплуатационные ресурсы и ТЭП составляют соответственно для верхнего мела 767 тыс. м^3/сут и 10,8 тыс. ТУТ/сут; нижнего мела – 1157 тыс. м^3/сут и 18,1 тыс. ТУТ/сут; юрского комплекса – 660 тыс. м^3/сут и 11,7 тыс. ТУТ в сутки. Прогнозные эксплуатационные ресурсы суммарно для мезозойского комплекса составляют 1,16 млн. м^3/сут с ТЭП около 20 тыс. ТУТ в сутки или более 7 млн. ТУТ/год.

Высокотермальные воды мезозойского комплекса представляют собой одновременно крупный источник гидроминерального сырья, таких ценных элементов как Li, Pb, Cs, Sr, K, Mg, I, Br, B и ряда минеральных солей.

Наиболее подготовленными в настоящее время к промышленному освоению в ресурсно-технологическом отношении являются Берикейское, Тарумовское месторождения и попутные промышленные воды Сухокумских нефтегазовых месторождений северного Дагестана.

Берикейское месторождение расположено в 100 км южнее Махачкалы в густонаселенном Дербентском районе в прибрежной полосе Каспийского моря в 3 км от его берега и представляет собой разработанное к середине 1960-х годов газонефтяное месторождение. Месторождение представляет собой озеро геотермальных рассолов, в котором сосредоточено более 300 неуправляемых газофлюидных грифонов редкометальных промышленных вод с минерализацией 75-80 г/л, температурой 55-60°С, которые образуют так называемое озеро грифонов, стекающее посредством дренажного канала в Каспийское море.

Озеро грифонов образовалось в 1952 г. в результате аварии и провала скв. №20 и образования огромного фонтана с первоначальным дебитом 40-70 тыс. м^3/сут. За эти 60 с лишним лет вынесены из недр и отложены на поверхности прилегающих земель и шельфе Каспия десятки тысяч тонн экологически вредных солей и нефтепродуктов, что привело к глубокому загрязнению десятков гектар земель прилегающего шельфа Каспийского моря и загазованности углекисло-углеводородными газами поселка Сегеляр.

Рядом научных и производственных организаций (ДГРЭ, ВНИИГалургии, Институт геологии, Институт проблем геотермии, ВСЕГИНГЕО и др.) был проведен комплекс геологоразведочных, химико-технологических, геоэкологических исследований. Полученные результаты свидетельствуют о высокой технико-экономической рентабельности и экологической необходимости комплексного освоения термоминеральных ресурсов Берикейского месторождения, которое признано первоочередным объектом среди 56 потенциальных месторождений промышленных подземных вод Дагестанской провинции редкометальных гидротерм.

При поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в 2001-2004 гг. ООО «Георесурс» с участием сотрудников ИПГ и ИГ ДНЦ РАН была выполнена значительная работа по дальнейшему изучению и освоению гидроминеральных ресурсов Берикейского месторождения. Технико-экономические расчеты свидетельствуют о высокой рентабельности комплексного освоения геотермальных и гидроминеральных ресурсов, углекисло-углеводородных газов и попутной нефти Берикейского месторождения. Промышленные запасы самоизливающихся геотермальных рассолов Берикейского месторождения составляют 1650 м^3/сутки, а прогнозные

эксплуатационные запасы Берикей-Дузлакской площади, согласно наших расчетов, составляют 24000 $м^3$/сут или 8,8 млн. $м^3$/год [1,3].

Одновременно представляется возможным попутная добыча газа, перспективы поиска нефтяных залежей и использования геотермальных рассолов в лечебно-бальнеологических целях, согласно заключению Пятигорского НИИ курортологии и физиотерапии, а также многолетнего положительного опыта лечебного использования населением.

Стоимость валовой продукции на получение только пяти компонентов: пищевой соли, карбоната лития, магнезии жженной, йода технического и брома составляет около 310 млн. рублей в год (табл.1). Одновременно решается острая экологическая проблема предотвращения загрязнения природной среды, загазованности поселка Сегеляр.

Таблица 1. Годовой выпуск товарной продукции*

	Количество, тонн/год	Цена, долл./тонн	Стоимость, тыс. долл./руб.
Техническая соль	25000	168,4	4210 / 239970
Карбонат лития	120	4526,3	543,1 / 30956,7
Магнезия жженная	263	333,3	87,6 / 4993,2
Йод технический	8,8	31578,9	277,8 / 15834,6
Бром	93	3421,1	318,1 / 18131,7
ИТОГО			5436,6 / 309886,2

*Цены на товарную продукцию взяты из интернет-сайтов: http://www.vekton.ru; http://psk-chim.ru; www.alibaba.com

Экологическая проблема на месторождении характеризуется остротой и неотложностью и строительство первой очереди Берикейского опытно-промышленного завода одновременно разрешило бы затянувшуюся на 50 лет острейшую экологическую проблему загрязнения природной среды Каякент-Берикейского курортного района, позволив рекультивировать десятки гектаров загрязненных нефтепродуктами и гидроминеральными солями земель, шельфа Каспия, и загазованности поселка Сегеляр.

Тарумовское месторождение паро-гидротермальных рассолов представляет собой второй объект по очередности освоения, но никак не по значимости, ибо по значимости оно многократно превосходит все известные месторождения подобного типа, встречающиеся в осадочных бассейнах России и СНГ. Тарумовское месторождение парогидротерм не уступает по значимости геотермальным месторождениям вулканических областей, которые характеризуются лишь более высоким теплоэнергетическим потенциалом, но не уникальностью концентраций ценных элементов, что характеризует Тарумовку.

В соответствии с Государственной целевой программой 0.01.08 на 1981-1985 гг. на северном борту Терско-Сулакского прогиба на окраине сел. Тарумовка с целью строительства опытно-промышленного ГеоТЭС мощностью до 10 МВт и гидроминерального химического комбината были пробурены 5 самые глубокие в СССР геотермальные скважины глубиною до 5500 м. Столь смелому решению предшествовал аварийный фонтан, полученный на Тарумовской параметрической скважине №1 – ПО «Дагнефть» при глубине ~ 5500 м, которая фонтанировала

пароводяной смесью дебитом 12000 $м^3$/сут, температурой на устье 190°С, избыточным давлением на устье 130 атм, минерализацией 210 г/л и высоким промышленным содержанием ценных элементов (мг/л): Li – 210, Rb – 10-16, Cs – 35 J – 23, Br – 681, HBO_2 – 442, Mg – 1276, Sr – 600-1500 мг/л (табл. 2,3).

Таблица 2. Гидрогеологические параметры пластов Тарумовских скважин

№№ п/п	Гидрогеологические параметры	Единица измерения	Номера скважин		
			4	6	2
1	Глубина скважины	м	5502	5503	5510
2	Интервал перфорации	м	5382-5388	5385-5479	5421-5427
3	Дебит через насосно-компрессорные трубы (НКТ)	$м^3$/сут	1123	1587	1037
4	Рост температуры в процессе испытаний – часы	до °С	137°С	155°С	134°С
5	Дебит через НКТ и за трубные отводы	$м^3$/сут	-	6828	-
	Рост температуры в процессе испытаний за 2 часа 40 минут до	°С	-	171	-
6	Расчетный максимальный дебит при работе через эксплуатационную колонну	$м^3$/сут	4600	11900	4100
7	Мощность VI среднеюрского пласта, по геофизическим данным	м	3,0	3,5	2,5
8	Плотность воды при Р. пл. t пл.	г/$см^3$	0,973	0,980	0,980
9	Вязкость воды при Р пл. t пл.	$см^3$	0,256	0,256	0,256
10	Плотность при Рат, t=20^0С	г/$см^3$	1,123	1,118	1,122
11	Объемный коэффициент воды		1,147	1,142	1,142
12	Принятый радиус влияния	м	500	500	500
13	Радиус скважины	см	8,9	8,9	8,9
14	Коэффициент фильтрационных сопротивлений		2,4	0	4,15
15	Коэффициент продуктивности	$м^3$/сут/атм	34,5	118	45,5
16	Проницаемость К	мд	685	1564	1251
17	Пористость по геофизическим данным	%	25	25	25
18	Минерализация воды (общая)	г/л	183,3	176,0	167,0
19	Температура пласта	°С	194	194	194
20	Пластовое давление у середины фильтра	$\frac{кгс}{см^2}$	719,0	709,0	715,0
21	Устьевое давление	$\frac{кгс}{см^2}$	200,0	180,0	165,0
22	Газовый фактор	$м^3/м^3$	4,5	1,0-1,7	1,1-1,2
23	Коэффициент приемистости	$м^3$сут/кгс/$см^2$		130	-

После того, как выполненные в Институте геологии, ЦНИЛе «Дагнефть» и Пятигорском Институте курортологии и физиотерапии химические анализы показали чрезмерно высокие промышленно-кондиционные концентрации Li, Rb,

Cs, J, Br, B, Sr, K, Mg и общей минерализации, Институтом геологии ДНЦ РАН был заключен хоздоговор и размещен заказ в специализированном Институте – п/я 1997 – Министерства среднего машиностроения СССР на предмет составления технологической схемы утилизации Тарумовских рассолов и получения из них ценных элементов в промышленных масштабах.

Таблица 3. Химические анализы Тарумовских геотермальных вод

№ скв.	Скв. №1	Скв. №2	Скв. №4	Скв. №6
Интервал перфорации	5420	5427-5421	5382-5388	5385-5479
Дата	12.09.70 г.	6.05.83 г.	22.10.84 г.	1.01.85 г.
Компоненты, мг/л				
Анионы				
$Na^{+}+K^{+}$	68040,0	636962,0	60259,3	56137,02
Ca^{2+}	8617,2	8800,0	8800,0	8000,0
Mg^{2+}	1276,8	729,6	1216,0	972,8
NH_4^{+}	150	360,0	-	226,0
$Fe_{общ.}$	170,0	130,0	-	-
Zn^{2+}	Не обн.	7,5	-	-
Mn^{2+}	35,6	0,96	-	-
Cu^{2+}	0,1	-	-	-
Сумма	78119,74	73724,3	70275,3	65109,8
Катионы				
SO_4^{2-}	Не обн.	Не обн.	48,8	36,8
Cl^{-}	119500,0	115978,5	111848,8	103388,01
HCO_3^{-}	Не обн.	146,4	8,23	6,58
J^{-}	23,26	21,2	7,62	8,15
B_2^{-}	681,64	717,2	618,05	607,7
F^{-}	Не опр.	-	-	-
Сумма	120204,9	116869,3	112531,5	104047,1
HBO_2	441,6	167,2	-	-
H_2SiO_3	182,0	243,0	-	-
M	198810,0	191002,0	178960,0	175,3
T	140°C	190°C		170°C
pH	3,87	6,2	6,0	5,0
d	1,11	1,12	1,119	1,118
Формула Курлова	$M_{1988}\frac{Cl_{100}}{(Na+K)_{84,5}Ca_{12,4}}$	$M_{191}\frac{Cl_{99}}{(Na+K)_{84,7}Ca_{13,5}}$	$M_{180}\frac{Cl_{99,4}}{(Na+K)_{85,7}Ca_{12,5}}$	$M_{175,3}\frac{Cl_{99,4}}{(Na+K)_{86}Ca_{12,3}}$

Выполненные тогда совместные ТЭР показали, что указанная скважина выносила на поверхность в год 950 т лития, 5000 т стронция, 60 т. рубидия, 12 т. цезия, 2110 т. брома, 750 т. метаборной кислоты, сотни и тысячи тонн других ценных элементов и минеральных солей. Теплоэнергетический потенциал скважины составлял $1,6\cdot 10^{9}$ кал/сут, что соответствовало мощности примерно 3 МВт.

Близкие результаты были получены при испытании скважин №№ 2,4,6, которые были законсервированы в 1984 г. из-за экстремально высоких PT-условий – 130-170 атм, и 190°C на устье скважины и интенсивнейших процессов солеотложения на устье обсадной колонны, промысловых коммуникациях и коррозии их (табл. 3).

Предполагаемые технико-экономические показатели переработки промышленных перегретых вод Тарумовской площади в пересчете на цены 2015

года приведены в таблице 4. Расчетные дебиты: скв. №6 – 7000 м^3/сут, скв. №4 – 5000 м^3/сут, скв. №2 - 3000 м^3/сут. Суммарная годовая добыча – 5,5 млн. м^3 при суточном дебите 15000 м^3, способ эксплуатации фонтанный.

Таблица 4. Потенциальные ресурсы товарной продукции

№№ п/п	Наименование товарной продукции	Содержание, кг/м^3	Товарная продукция в годовой добыче воды т/год	Коэффициент извлечения	Оптовая цена, тыс. руб. за тонну	Товар. прод. за год, тонны	Стоим. товарн. прод. за год тыс. руб. в год
1	2	3	4	5	7	8	9
1	CaO	16	87600	0,974	3,5	85322	298627
2	MgO	3	16425	0,90	19	14782	280858
3	$LiCO_2$	1,1	6022	0,75	258	4516	1165128
4	RbCl	0,014	75,6	0,75	16000	57,5	920000
5	CsCl	0,005	27,4	0,75	3500	20,55	71925
6	$SrCO_3$	2,5	13687	0,70	40	9580	383200
7	NaBr	1,03	5639	0,74	350	4172	1460200
8	H_3BO_3	0,56	3066	0,93	140	285	39900
9	J	0,02	114	0,88	1500	100,2	150300
10	NaCl	170,4	900000	0,95	9,6	855000	8208000
Итого:							12978138

В энергетическом плане по поручению Госплана и Минэнерго СССР Рижским отделением Всесоюзного проектного института «Теплопроект» (РиоТЭП) с участием ряда центральных и региональных институтов, в том числе Института геологии, были рассчитаны основные технико-экономические показатели Тарумовской ГеоТЭС мощностью 400 МВт (табл. 5).

Таблица 5. Основные технико-экономические показатели Тарумовской ГеоТЭС-400 по данным РиоТЭП

Электрическая мощность	400 МВт
Тип	двухконтурная схема
Глубина скважин	5200 м
Количество скважин, в том числе: эксплуатационных нагнетательных	180, в том числе: 90 90
Дебит единичной скважины	7000 м^3/сут
Давление на устье	70 атм
Температура на устье	187°С
Давление нагнетания	100 атм
Продолжительность работы скважины	30 лет
Температура рассола при сборе на устье нагнетательной скважины	60°С
Единичная мощность	100 МВт
Средний коэффициент амортизации	5,0-5,7% от капвложений
Годовое производство электроэнергии	2,7 млр/квт.ч
Экономия органического топлива	920 сут. ТУТ
Металлоемкость	247500 т. т.е. 539 кг/квт
Срок окупаемости	9-10 лет

С учетом комплексного использования теплового и химического потенциалов гидротермоминеральных ресурсов Тарумовского месторождения прогнозируемый экономический эффект его освоения резко возрастал, а срок

окупаемости капиталовложений уменьшался.

Составлению ТЭД Тарумовка–400 МВт предшествовало составление Рижским отделением «Теплопроект» Минэнерго СССР проекта опытной Дагестанской ГеоТЭС с ПЦС из 4-х Тарумовских скважин мощностью до 10 МВт. В последующем в связи с уменьшением количества скважин от 6-ти до 4 (2 – эксплуатационные, 2 – нагнетательные) мощность ГеоТЭС-10 была уменьшена до 6,5 МВт без сжигания попутных газов и до 8 МВт со сжиганием попутных горючих газов. Исходные технические параметры проекта приведены в таблице 6.

Таблица 6. Исходные данные Тарумовской Гео ТЭС-6,5

Интервал глубин продуктивных термоводоносных горизонтов	4780-5200 м
Средняя температура в этом интервале	190°С
Эффективная мощность	257 м
Проницаемость пласта	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$ м^2
Пористость	10-14%
Пластовое давление	61 МПа
Минерализация рассола	160-210 $^2/_1$
Глубина скважин	5250 м
Количество скважин	4 (2-эксплуат., 2-нагнет.)
Ожидаемый дебит	6500 м^3/сут
Температура рассола на устье	185°С
Давление на устье эксплуатационной скважины	6 МПа
Давление на устье нагнетательной скважины	10 МПа
Температура закачиваемой воды	~ 60°С
Количество пара	93 т/час

Проектом предусматривалось комплексное использование геотермального рассола. Перегретый рассол после Гео ТЭС направляется на тепличный комбинат и далее на завод по извлечению ценных компонентов.

Таблица 7. Сводные технико-экономические параметры Тарумовского геотермального энерго-гидроминерального комплекса (по ценам 1982 г.)

Капвложения	50,3 млн. руб.
в том числе:	
Строительство Гео ТЭС	20,3 млн. руб.
Бурение скважин	7,9 млн. руб.
Завод по извлечению ценных компонентов	18,5 млн. руб.
Тепличный комбинат	3,6 млн. руб.
Эксплуатационные затраты	8,4 млн. руб.
Годовой объем производства продукции	16,5 млн. руб.
Прибыль	8,1 млн. руб.
Уровень рентабельности	16%
Срок окупаемости	6,2 года

Таким образом, строительство Тарумовского энерго-агро-гидрометаллургического комбината представляет собой чрезвычайно важный объект для обеспечения ряда отраслей промышленности стратегически важными импортируемыми из-за рубежа элементами, а также имеющими большой спрос в России и СНГ карбонатом лития, йодом, бромом, бором, магнезией, пищевой и йодированной солью и рядом других минеральных солей. Это будет первая в нашей стране ГеоТЭС, крупный гидрометаллургический завод и агрокомбинат промышленного растениеводства на термальных водах.

Одновременно будут созданы новые рабочие места и разрешены ряд региональных социально-экономических вопросов. Скважины №№ 2, 4, 6 могут быть расконсервированы, проблемы солеотложения и коррозии могут быть разрешены на современном научно-техническом уровне.

Безусловно, практический интерес представляют попутные воды Сухокумской группы газонефтяных месторождений Северного Дагестана, которые постепенно обводняются. Суммарный дебит их составляет примерно 1,0-1,2 млн $м^3$/год. Согласно целевой программе 0.85.08 первый проект по утилизации попутных вод Южносухокумской группы газонефтяных месторождений был составлен в начале 1980-х годов Ленинградским Всесоюзным научно-исследовательским и проектным Институтом магниевой и алюминиевой промышленности – ВАМИ. Называлось проектируемое предприятие Дагестанским опытно-промышленным предприятием по извлечению ценных элементов из подземных вод – ДагОПП.

Технико-экономические параметры ДагОПП по ценам начала 1980-х годов приведены в таблице 8.

Таблица 8. Технико-экономические параметры ДагОПП по ценам начала 1980-х гг.

1	Производительность	1,3 млн. $м^3$/год попутных вод газонефтяных месторождений
2	Основной продукт $LiCO_3$	544 т/год
3	Магнезия углекислая	2,5 тыс. т/год
4	Карбонат стронция	1,32 тыс. т/год
5	35% соляная кислота	55,7 тыс. т/год
6	Капвложения	11,7 млн. руб
7	Выработка товарной продукции	7,5 млн. руб/год
8	Прибыль	35 млн. руб/год
9	Срок окупаемости	3,3 года

Технико-экономическое обоснование второго варианта строительства Южносухокумского ОПЗ производительностью переработки 1,3 млн $м^3$/год попутных вод газонефтяных месторождений Северного Дагестана было составлено Институтом ВНИПИИ Гидроминерал в 1998-1999 годах.

Предусматривалось получить (в тоннах в год) следующие товарные продукты: окись магния – 1600; бром – 358; йод – 9,8; концентрат лития с содержанием Li – 3,2% - 1330; пищевая соль – 95000; соляная кислота – 2400.

Стоимость проекта составляла 230,7 млрд. руб (в ценах на 1.01.1998 г), срок окупаемости 5 лет, годовая выручка составляла – 99,0 млрд. руб., годовая прибыль – 64,4 млрд. руб.

Приведенные выше проекты освоения и утилизации геотермальных и гидроминеральных ресурсов являются актуальными и привлекательными с технико-экономической и экологической точек зрения и могут быть реализованы при наличных инвестиционных ресурсов.

Литература:

1. *Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. – М.: Наука, 2001. 260 с.
2. *Маммаев О.А.* Подземные воды Восточного Предкавказья (формирование, гидрогеохимия и процессы радиотеплогенерации). – Махачкала: ДНЦ РАН, 2006. 280 с.
3. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана / Под ред. Х.И.Амирханова и С.Н.Ятрова. – М.: Недра, 1980. 208 с.

NON-CATALYTIC TRANSESTERIFICATION KINETICS OF RAPESEED OIL TO BIODIESEL FUEL IN SUPERCRITICAL ETHANOL

Usmanov R.A.[1], Mazanov S.V.[1], Gabitova A.R.[1], Miftakhova L.Kh.[1], Gumerov F.M.[1], Zaripov Z.I.[1], Musin R.Z.[1], Abdulagatov I.M.[2,3]

[1]*Kazan National Research Technological University; Kazan, Russia; 420015, 68 Karl Marx street.*

[2]*National Institute of Standards and Technology; Boulder, Colorado, U.S.A.; e-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov*

[3]*Institute For Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of the RAS; Makhachkala, Russia; 367030, 39a Imam Shamil Street.*

Biodiesel samples were produced from rapeseed oil by non-catalytic transesterification reaction with supercritical ethanol at various temperatures from (320 to 380) °C and ethanol – to – rapeseed oil molar ratios from (1:6 to 1:20) at pressure of 30 MPa. Transesterification kinetics of rapeseed oil in supercritical ethanol has been studied. A pseudo–first–order kinetic modeling was used for representation of the measured data with a satisfactory agreement between experimental and calculated concentrations of triglycerides (*TG*). The transesterification reaction rate constant and activation energy has been calculated from measured concentrations of *TG* as a function of reaction time in the temperature range from (320 to 380) °C for ethanol- to- rapeseed oil molar ratios from (1:6 to 1:18) and at pressure of 30 MPa. The original and modified Arrhenius equations were applied to the present measured values of reaction rate constant. The optimal value of parameter *n* for various ethanol-to-oil molar ratios was found. The activation energy E_a^+ and the reaction activation volume ΔV^+ at pressure of 30 MPa were calculated using the measure values of rate constant. The derived values of ΔV^+ are within (167 to 363) $cm^{3}\cdot mol^{-1}$ depending on ethanol- to-rapeseed oil molar ratios. The pressure ($P\Delta V^+$, reaction activation volume contribution) has a significant effect on the reaction rate and cannot be ignored. The values of pressure coefficient of reaction rate, $\left(\frac{\partial \ln k_{eff}}{\partial P}\right)_T$, at temperature of 350 °C and pressure of 30 MPa for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 20:1) have been estimated.

***Keywords*:** Activation energy; Biodiesel; Fatty acid ethyl esters; Kinetics; Rapeseed oil; Supercritical ethanol; Transesterification

1. Introduction. Biodiesel can be used as biodiesel fuel or as an additive to diesel fuel in compression engines with little or without modification [1-4]. Biodiesel fuel advantages and applications are well known [5-8], especially; it is environmental friendly (produces lower emissions) as it is produced by renewable materials, such as vegetable oils, animal oils, algae and cooking oil. Biodiesel, a renewable and biological source has been receiving more attention due to the energy needs and environmental consciousness. Biodiesel is a renewable alternative with the potential to replace some of the petro-diesel market. Renewable biodiesel production has increased from 2.3 billion liters in 2004 to 17 billion liters in 2009 in the world [9], and it is expected that this growth will continue to increase at a high rate [10-12]. According to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) particulate matter, carbon monoxide (CO) and total hydrocarbon emissions for B20 blend decreased by 10 %, 11 %, and 21 %, respectively. The pollution of the atmosphere by numerous trace gases is great important due to its serious consequences to the human health and to the environment such as acid rain, photochemical smog and global climatic changes produced by the "greenhouse effect" [13-15]. The combustion of fossil fuels is the main source of many

pollution gases (NO_x, SO_2, CO and CO_2) [16]. With the coming exhaustion of fossil fuels increases the need for alternative fuel sources, particularly vegetable oils with their renewable organic availability and minimal pollutants. Environmental advantages of the biodiesel use are: it is simple to use; biodegradable; non-toxic, its emissions causes 50 % less ozone to form than conventional diesel fuel; and it is essentially free of sulfur and aromatics [17]. In addition, since biodiesel has an ignition temperature (flash point) around 150 °C, it is safer than petroleum diesel fuel for transportation since the latter has a flash point around 50 °C.

The kinetics of the transesterification reaction at supercritical conditions plays very important role in study of the efficiency of the biodiesel production process (conversion biomass into biofuel), *i.e.*, in technological applications. The conversion yield is very sensitive to the mechanism of the reaction, *i.e.*, kinetics of the reaction is very sensitive instrument for control and governs the process of transesterification. For further studies to increase the efficiency of the industrial process operation, clear and deep understanding and quantitative results on kinetics and thermodynamic bases of the transesterification reaction are required. The present study provides useful information to better understand operation conditions on a supercritical ethanol transesterification process through kinetics study. The effect of reaction conditions (temperature, pressure, ethanol-to-oil molar ratio) on the reaction rate and activation energy of transesterification was studied. The kinetic parameters are very important not only for technological applications, but as key properties for scientific applications (fundamental studies). For example, help to study and understand the microscopic nature of reaction mechanism (reacting molecules interactions) and to develop new accurate microscopic reaction kinetic models.

1.1. Brief review of previous studies. Freedman et al. [18] studied the kinetics of catalyzed transesterification reaction of soybean oil and other vegetable oils with alcohol. Diasakou et al. [19] reported the effect of reaction conditions (temperature, pressure, methanol-to-oil molar ration) on the reaction rate constants and the composition of methyl esters in the reaction mixture. Kusdiana and Saka [20] studied the effect of methanol-to-rapeseed oil molar ratio from (3.5:1 to 42:1), reaction temperature from (200 to 300) °C and pressure from (7 to 105) MPa. Dasari et al. [21] also studied the effect of catalyst surface area on the rate of transesterification reaction of soybean oils in methanol at temperatures from (120 to 180) °C. Minami and Saka [22] reported the kinetics of transesterification of methyl for biodiesel production in two steps supercritical methanol process. Song et al. [23] studied the transesterification kinetics of palm oil in supercritical methanol at temperature of 350 °C and at pressure of 30 MPa. The kinetic studies of transesterification reaction of palm oil and soybean oil in sub- and supercritical methanol at temperatures from (210 to 290) °C and at pressures from (4 to 12) MPa has been performed by Asri et al. [24]. Darnoko and Cheryan [25] studied the kinetic parameters of the transesterification of palm oil with methanol in the presence of a catalyst (KOH) at temperatures up to 65 °C. Permsuwan et al. [26] reported the results of the evaluation of transesterification kinetics for biodiesel production from palm oil with methanol under subcritical conditions, between (150 and 200) °C and at pressures from (14 to 19) MPa for molar ratio of 46:1). The apparent activation energy was estimated. The first order kinetic model approximated the reaction rate equation. Silva et al. [27] investigated production of FAEEs from soybean oil in sub – and supercritical ethanol in the temperature range from (200 to 375) °C and at pressures from (7 to 20) MPa for oil-to-ethanol molar ratios between (1:10 and 1:100). A pseudo-first-order kinetic modeling was employed in representing the experimental data. Sanjel et al. [28] studied transesterification kinetics of waste

vegetable oil (WVO) in supercritical methanol and ethanol for three molar ratios of (1:6, 1:12, and 1:18) in the temperature range from (210 to 350) °C in a 25 mL bath reactor. The authors proposed a new effective kinetic parameters analysis method. The non–catalyzed continuous transesterification kinetics of palm olein oil in supercritical methanol has been studied by Choi et al. [29] in the temperature range from (270 to 350) °C and at pressures from (20 to 40) MPa for methanol to oil molar ratio of 1:40. The activation energy and reaction activation volume of the FAME were calculated. The reaction kinetic parameters for supercritical esterification of soybean oil with methanol at 28 MPa and at temperatures from (210 to 280) °C has been studied by He et al. [30]. The effect of reaction conditions (temperature, methanol-to-oil molar ratio) on the kinetics parameters was studied. Jaya and Ethirajulu [31] reported the kinetics of catalyzed transesterification of cottonseed oil with methanol at different temperatures. The effect of the methanol to oil molar ratio, temperature, reaction time, stirring rate were studied to optimize the reaction conditions. Cheng et al. [32] also reported the results of study of the reaction kinetics of transesterification between vegetable oil and methanol under supercritical conditions. Ghoreishi and Moein [33] studied biodiesel synthesis from WVO using transesterification reaction with supercritical methanol at temperatures from (240 to280) °C. Carbon dioxide has been used as co-solvent to reduce the level of operating temperature and methanol to oil ratio. The kinetic parameters were estimated from the experimental data for various reaction conditions. Kinetics of the supercritical methanol transesterification reactions of palm, groundnut, *P .Pinnata*, and *J. Curcas* oil in alcohols at temperatures between (200 and 400) °C and at pressure of 20 MPa were studied by Rathore and Madras [34]. Reddy et al. [35] studied the effect of algae oil-to-ethanol ratio, reaction time, and reaction temperature on the supercritical ethanol transesterification. Ngamprasertsith et al. [36] also reported the results of the study of temperature, pressure, ethanol-to-oil molar ratio, and the residence time effects on the total FAEEs content in the supercritical ethanol transesterification reaction products. Farobie et al. [37] have studied the kinetics of conversion of canola oil to FAEEs in supercritical ethanol. Nan et al. [38] studied non-catalytic transesterification of microalgae oil in supercritical methanol and ethanol (process optimization). Velez et al. [39] studied continuous production of FAEEs from non-catalytic supercritical ethanolysis of sunflower oil. The operating conditions were: (1) ethanol-to-oil molar ratio of 40:1; (2) reaction temperature was from (300 to 345) °C; and (3) pressure range was from (16.5 to 20.0) MPa. Saka and Kusdiana [40] studied transesterification reaction of rapeseed oil in supercritical methanol without using catalyst at temperatures from (350 to 400) °C and at pressures from (45 to 65) MPa with oil-to-methanol molar ration of 1:42. Balat [41,42] reviewed the production of biodiesel fuel from vegetable oils by supercritical transesterification in supercritical ethanol. Tan et al. [43,44] used supercritical methanol and ethanol as a comparative study on the yields of biodiesel. The effect of reaction conditions on the FAMEs and FAEEs contents were studied. Silva et al. [45] and Vieite et al. [46] reported continuous catalyst-free production of soybean and castor oil biodiesel with supercritical ethanol. The transesterification reaction was conducted in the temperature range from (250 to 325) °C and at pressures from (10 to 20) MPa for various oil-to ethanol molar ratio from (1:10 to 1:40). The effect of water on the reaction medium and CO_2 as co-solvent was studied. Demirbas [47] reported the production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic supercritical conditions. Madras et al. [48] studied the transesterification of sunflower oil in supercritical methanol and ethanol at various temperatures from (200 to 400) °C and pressure of 20 MPa. The rate coefficients and activation energies of the reaction were determined. Gui et al. [49]

studied non-catalytic transesterification reaction of refined palm oil in supercritical ethanol. The effect of various process parameters (reaction temperature from 300 to 400 °C; reaction period from 2 to 30 min; and ethanol-to-oil ratio from 5 to 50) on the yield of biodiesel was studied. The optimum process conditions (reaction temperature of 349 °C, reaction period of 30 min; and ethanol-to-oil ratio of 33:1) were defined. Gonzalez et al. [50] studied continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. Transesterification were performed at temperatures from (300 to 350) °C at pressures of 10, 15, and 20 MPa, with oil-to-alcohol molar ratios of 1:20, 1;30, and 1:40. Santana et al. [51] performed comparative study between the biodiesel production with supercritical methanol and ethanol. The supercritical transesterification experiments were performed at temperatures from (150 to 200) °C, reaction time from 2 to 10 min, and at pressure about 20 MPa for ethanol –to-oil molar ratio of 25:1. Carbon dioxide was used as a co-solvent. The authors found that the optimal biodiesel yield of 80 % can be attained at a relative short reaction time (6 min) using supercritical condition with ethanol+CO_2 (co-solvent) mixture. Aimaretti et al. [52] studied non-catalytic supercritical biodiesel process. Biodiesel was produced from soy oil with supercritical methanol at 280 °C and methanol-to-oil molar ratios of 15:1 and 20:1. Anitescu et al. [53] studied transesterification of vegetable oils with supercritical methanol and ethanol. The transesterification reaction was conducted at (10 to 30) MPa, temperatures from (250 to 425) C, and residence time from (0.73 to 8.2) min for oil (soybean and sunflower) to supercritical alcohol molar ratios between 3:1 to 24:1. Patil et al. [54] studied one-step process of conversion of wet algal biomass containing 90 % of water to biodiesel under supercritical methanol conditions.

The main purpose of the present work is the production of the biodiesel fuel samples from rapeseed oil by the non-catalyzed transesterification reaction with supercritical ethanol at various reaction conditions (temperature, ethanol-to-rapeseed oil molar ratio, reaction time). In our previous work [55], for FAEEs concentration changes quantification we have measured the kinematic viscosity of a few biodiesel fuel samples derived at various temperatures from (320 to 380) °C and various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios (from 6:1 to 18:1) at pressure of 30 MPa. The correlation between the FAEEs content and the viscosity of the biodiesel fuel samples was obtained. In the present work, we have measured of the *TG* (rapeseed oil) and FAEEs (reaction product) concentrations as a function of reaction time at various reaction conditions. These data were used to estimate the transesterification reaction rate constant and activation energy in the temperature range from (320 to 380) °C for ethanol - to - rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 18:1) at pressure of 30 MPa.

2. Experimental. 2.1. Reagents and material description. Rapeseed oil (yellow color) 100 % purity from Company OAO “Aston”, Rostov-na-Donu, Russia (2014) was used in this study. The fatty-acid composition of the rapeseed sample is given in Table 1. The rapeseed sample was analyzed by GC-MS (GC Trace-1310 and MS detector ISQ). The separation was performed in a quartz capillary column TR-5MS with 15 m in length and 0.32 mm in inner diameter. Stationary phase was 5 % phenylpolyphenylsilicone and 95 % siloxane with thickness of 0.25 μm. The column temperature was heated from (40 to 290) °C at rate of 15 °C·min^{-1} and thermostated for 5 min at final temperature. The temperature of interface and injector was 250°C. The total injected sample was 1 μL. Helium was used as carrier gas at flow rate of 3 mL·min^{-1} with a split ratio of 1:40. The sample preparation: 5 μL of sample was added into 300 μL of chloroform, shaken vigorously, then 1 μL of the solution used to analyze. Ethanol was analytical-grade chemicals and used without drying and purification (had

more than 95 vol. % purity, ГОСТ Р 51723-2001 [56]).

Table 1. Fatty-acid compositions of the rapeseed oil sample

Fatty acids	Chemical formula	Mass % of fatty acids
Tetradecanoic (myristic)	$C_{14:0}$	0.12
Hexadecanoic (palmitic)	$C_{16:0}$	13.23
Hexadecenoic (palmitoleic)	$C_{16:1}$	0.45
Octadecanoic (stearic)	$C_{18:0}$	6.49
Octadecenoic (oleic)	$C_{18:1}$	37.51
Octadecadienoic (linoleic)	$C_{18:2}$	20.82
Octadecatrienoic (linolenic)	$C_{18:3}$	5.80
Eicosanoic (arachidonic)	$C_{20:0}$	2.79
Eicosenoic (gondoic)	$C_{20:1}$	6.48
Docosanoic (behenic)	$C_{22:0}$	1.93
Docosenoic (erucic)	$C_{22:1}$	1.01
Tetracosanoic (lignoceric)	$C_{24:0}$	0.64
Tetracosanoic (nervonic)	$C_{24:1}$	0.41
Unidentified acids	-	1.44

2.2. Analysis. Gas chromatography-mass-spectrometry (GC-MS) study of the obtained transesterification reaction products (biofuel samples) has been performed using DFS Thermo Electron Corporation (Germany). The capillary column ID–BP5X (SGE, Australia), 50 m in length and 0.32 mm in inner diameter have been used. The composition of the capillary column stationary phase was 5 % diphenyl and 95 % dimethylpolysilicone with thickness of 0.25 μm. Helium was used as carrier gas. The column carrier gas flow rate was 2 $mL \cdot min^{-1}$. The split ratio was 1:10. The area percentage method was used to estimate the amount of alkyl esters in the product. «Xcalibur» software has been used for analysis of the mass-spectroscopic data. The extracted FAEE samples were dissolved in ethanol in a ratio of 1:100. The total volume of the injected sample was 0.1 μL. The temperature of the injector and ion's source was set to 280 °C. The column temperature was maintained at 120 °C for the first minute and then heated to 280 °C, at a rate of 20 $°C \cdot min^{-1}$, for a total of 50 minute.

2.3. Supercritical ethanol transesterification. The non-catalyzed transesterification reaction for rapeseed oil in the supercritical ethanol was studied in the experimental apparatus presented in Fig.1. The transesterification reaction has been performed at temperatures from (320 to 380) °C and at pressure of 30 MPa for various ethanol to rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 20:1). The biodiesel samples were taken after stabilization of the process at each 6 minute during 30 minute of process (reaction) time. The test measurements showed (see, for example [57,58]) that the effect of pressure on FAEEs content in the reaction product is small. Thus, all experiments in the present work were made at constant pressure of 30 MPa. The details of the method and apparatus for biodiesel production in the continuous regime with supercritical alcohols have been reported in our previous publications [57,58]. The schematic diagram of the experimental apparatus for supercritical biodiesel fuel production using continuous process is shown in Fig.1. The main difference of the present version of the apparatus for transesterification of rapeseed oil in supercritical ethanol is the ultrasonic disperser-6 (UIP 1000HD, Hielscher, Germany), see Fig. 1, used for preliminary treatment of the initial alcohol + rapeseed oil mixture. Previous studies by Kusdiana and Saka [20] showed that the conversion yield is considerably increasing up to 98 wt % with increasing the methanol to vegetable oil molar ratio to (40:1-42:1), without

preliminary preparation of the mixture, *i.e.*, large excess alcohol is needed to reach high conversation yield. Moreover, the temperature and pressure in the reactor reaches to high values (350-500)° C, which leads to large energy consuming. In order to lower the alcohol to rapeseed oil molar ratio and other reaction parameters, the ultrasonic disperser-6 (see Fig. 1) can be used for preliminary treatment of the initial alcohol + rapeseed oil mixture [59]. Ultrasonic disperser is increasing the contact area of the phase and the mass transfer coefficient [60] and improving reaction conditions.

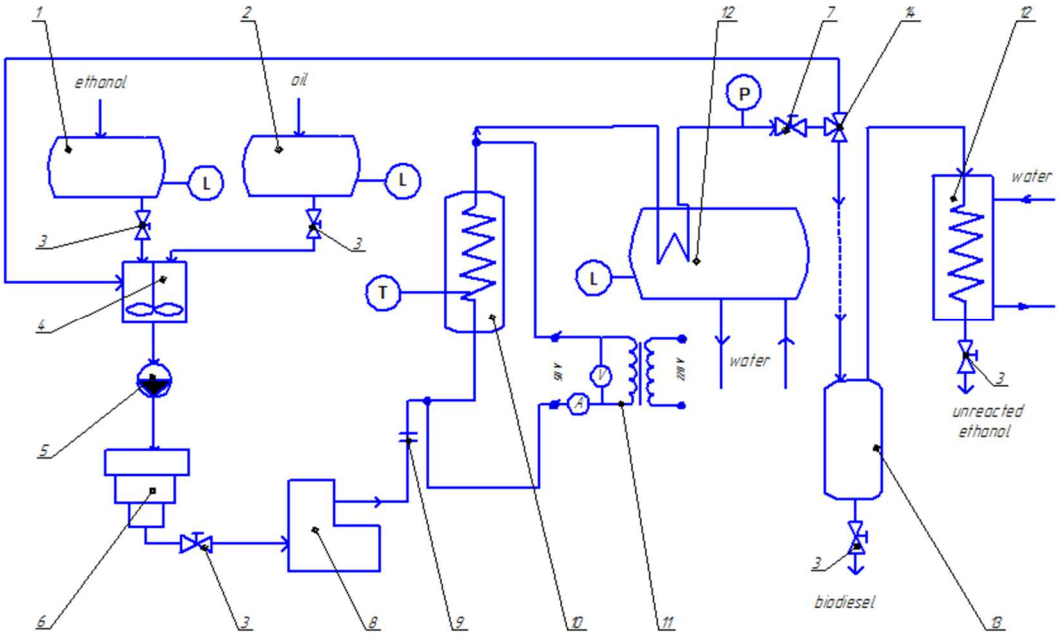


Fig.1. Schematic diagram of the laboratory-scale experimental apparatus for supercritical biodiesel fuel production (1 – container for alcohol; 2– container for raw material (oil); 3–valve; 4–mechanical stirrer; 5– spur-gear pump; 6– ultrasonic disperser; 7–high pressure valve; 8– dosing pump; 9–insulator; 10 – continuous type reactor; 11-step-down transformer; 12-cooling bath; 13 – film evaporator; 14 – T-joint)

2.4. Brief description of the procedure. The initial components (ethanol and oil) with predetermined molar ratio from the reservoir-1 and 2 supplied to the mechanical stirrer-4 (see Fig.1) for preliminary mixing. Then, using the spur-gear pump-5, the mixture is passing through the ultrasonic disperser-6 under pressure of 0.4 MPa. At this pressure, the mixture reaches the maximum stirring efficiency (maximum mixing rate) and becomes as a homogenous emulsion. Using the dosing pump-8, the mixture, under pressure 30 MPa, was transferred to continuous type reactor-10 where the emulsion heated to supercritical condition. Then, the supercritical mixture was cooled in the cooler -12 and transformed into liquid state. The reaction product, which contains FAEEs and unreacted ethanol, separated in the film evaporator-13. Then, the product used for chromatography analyses. During the extraction and further treatment, the sample was avoided from the air contact and vaporization. All biodiesel fuel samples (about 40 to 50 mL) were extracted from the reactor into special glass vessel with volume of 100 mL at temperatures between (30 and 40) °C and were tightly closed. After extraction, the sample was kept in the refrigerator.

3. Results and discussion. 3.1. Kinetics of transesterification reaction. The ethanol to rapeseed oil molar ratio is one of the most important factors, which is affecting the yields of ethyl (alkyl) esters conversion. As Fig.2 (left) shows that increasing the ethanol-to-oil molar ratio leads to increase of the conversion yield (concentration of the reaction product, FAEEs), *i.e.*, to obtain a higher conversion, and a high ethanol-to-oil molar ratio is needed. The transesterification kinetic was studied for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios at excess amount of ethanol in reaction

mixture. Transesterification is a stepwise and reversible reaction and requires an excess amount of alcohol to obtain high yield of FAEEs. Because of high ethanol-to-oil molar ratio, the reverse reaction can be ignored and assumed that the ethanol concentration is approximately constant [20,68,69]. Thus, the reaction will be a pseudo-first-order that the rate of the reaction is a function of *TG* concentration only (see below Eq. 2) [18,61]. As Fig.2 shows the ethanol concentration changes considerable affecting on the reaction rate. This is additional confirmation of the pseudo-first-order character of the reaction. In this case, we do not need to exactly know initial concentrations of rapeseed oil and fix the time when the reaction start. The study of reaction kinetics can be started at any time, because the slope of the straight-line ($\ln C_{TG}$ *vs* τ) independent on the shift of coordinate root along the axis. Since, the ethanol-to-rapeseed oil molar ratio was fixed, the concentration of ethanol was not taken account (see, for example [19,62]). This condition allows increase the accuracy of the experimental determination of the pseudo-first- order reaction rate constant. Thus, in order to simplify of the proposed kinetic model the reaction can be considered as one-step [20] (see schematic below). The overall transesterification reaction can be presented as follows (Freedman's model [18,20,61])

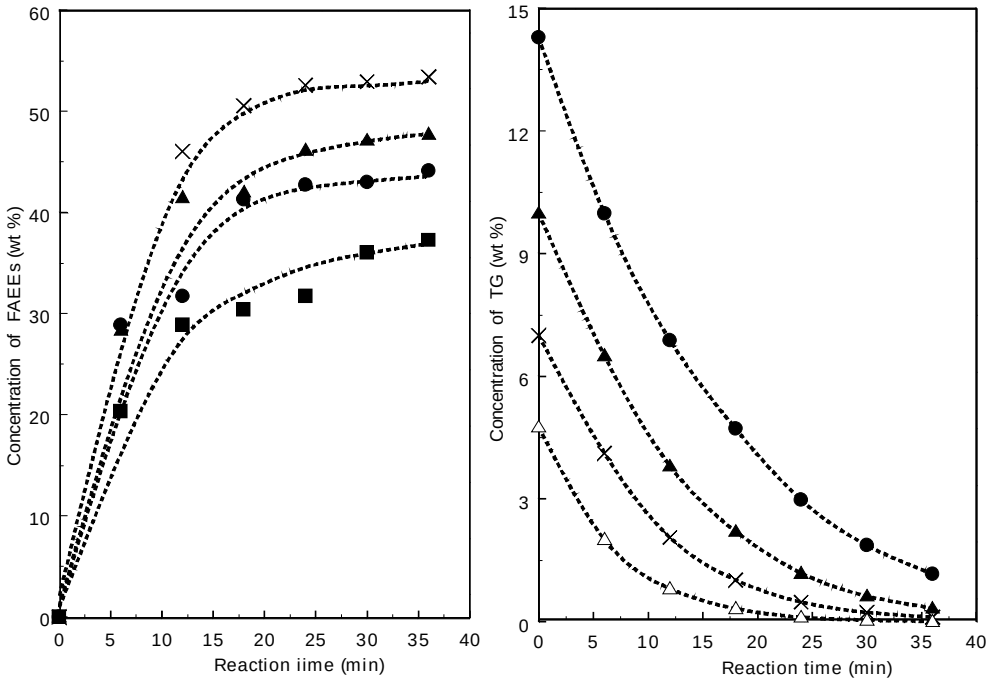


Fig.2. Concentration of the FAEEs (left) and TG (right) as a function of reaction time for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios at selected reaction temperature of 320 °C. ●, 6:1; ■, 8:1; ▲, 10:1; ×, 12:1; △, 20:1

$$\textit{One step: TG + 3EOH} \overset{k}{\Leftrightarrow} \textit{GL +3EE,} \qquad (1)$$

where *TG*- Triglycerides; *GL* –glycerin; EOH-ethanol, EE-ethyl esters. In previous studies by many authors [20,27,29,30,33,63-67] the kinetic analysis and activation energies of transesterification reaction were estimated by the various order models for alcohol and oil concentrations. Kunsdiana and Saka [20] also proposed a one-step model (1) with respect to the *TG* concentration for transesterification reactions of rapeseed oil in supercritical methanol. Due to large excess of ethanol the reaction also is irreversible. As follows from the reaction scheme (1), the differential equation

describing first order kinetics is [26,70-72]

$$-\frac{dC_{TG}}{d\tau} = k_{eff} C_{TG} \ , \qquad (2)$$

or the reaction rate can be rewritten via Arrhenius equation as

$$-\frac{dC_{TG}}{d\tau} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} C_{TG} \qquad (3)$$

where C_{TG} is the concentration of the triglycerides; τ is the reaction time; k_{eff} is the effective reaction rate constant. The study of the kinetic of reaction can be made by measuring of the concentration of main component of oil (TG or FAEEs) as a function of time. As was reported in our previous work [55], concentration of the FAEEs can be determined (monitored) from the measurements of the viscosity of reacting mixture. In the work [55] we have also studied the dependence between the FAEEs contents and viscosity of the mixture. The biodiesel samples (reaction products) were taken after stabilization of the process at each 6 minute during 30 minute of production process (reaction time). Then extracted biodiesel samples (reaction products) were used for FTIR and GC-MS analyses and to measure their kinematic viscosity. The concentrations (wt %) of FAEEs derived from FTIR and GC-MS analyses (see details in work [55]) as a function of time for various experimental transesterification reaction conditions (reaction temperatures and ethanol to rapeseed oil molar ratios) are presented in Table 2. The maximum FAEEs yield (98.31 wt %) was obtained at a reaction temperature of 380 °C, at pressure of 30 MPa, and at an ethanol-to-rapeseed oil molar ratio of 20:1 (reaction time of 36 min). The maximum FAEEs yield (95 wt %) was also found by Warabi et al. [64] for transesteriffication reaction of rapeseed oil in supercritical ethanol at temperature of 350 °C and ethanol-to oil ratio of 42:1 (reaction time of 45 min). Very close optimal operation condition (90 wt % FAEEs, reaction time 30 min, at 345 °C and at 19 MPa) was observed by Velez et al. [39].The same procedure was repeated for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios (from 6:1 to 20:1) at temperatures from (320 to 380) °C and pressure of 30 MPa. The measured data (see Table 2) were used to estimate the values of *TG* concentration changes. These results were used to calculate the values of the reaction rate constant for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios (from 6:1 to 20:1) at temperatures from (320 to 380) °C and pressure of 30 MPa.

As it follows from Eq. (2), the first order reaction rate constant can be determined as follows

$$k_{eff} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{0TG}}{C_{TG}} \ , \qquad (4)$$

where C_{0TG} is the *TG* concentration at τ=0 (initial *TG* concentration, see Table 2). If the conversion is pseudo- first- order reaction, the plot of $\ln \frac{C_{0TG}}{C_{TG}}$ *vs* τ should be linear function, as it follows from Eq. (4). The slope of $\ln \frac{C_{0TG}}{C_{TG}}$ *vs* τ line is the reaction rate constant, k_{eff}. As Fig. 3 demonstrates, the measured $\ln \frac{C_{0TG}}{C_{TG}}$ *vs* τ dependence is the straight line within their experimental uncertainty. The experimental reaction conditions and the results of the reaction rate constant calculation from Eq. (4) using the data from Table 2 are presented in Table 3 and shown in Fig.4.

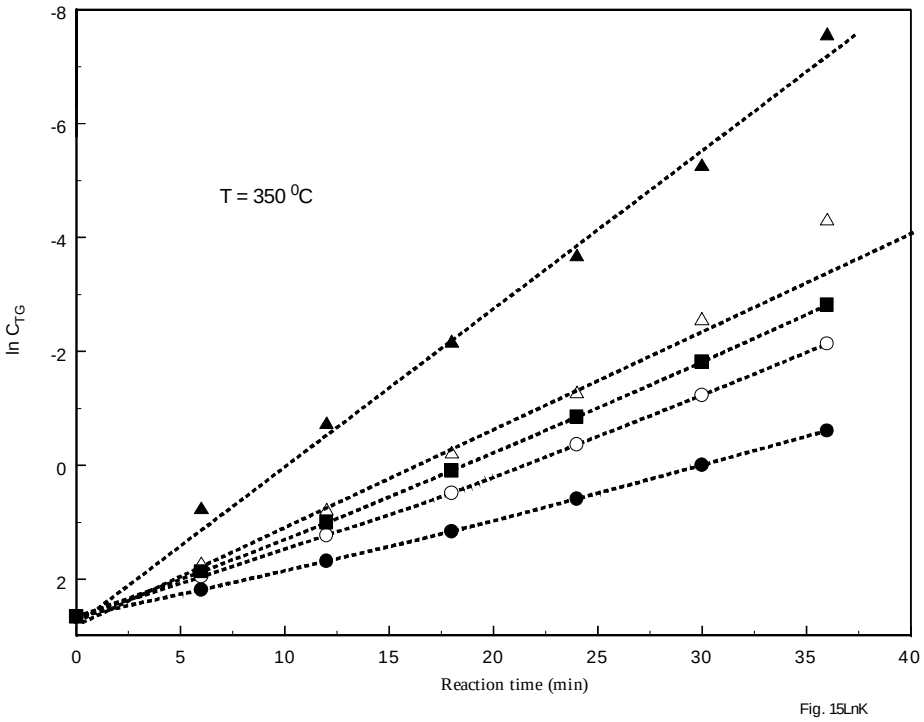


Fig.3. Measured kinetic curves ($\ln C_{TG}$ as a function of reaction time) for transesterification reaction at various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios and temperature of 350 °C and 30 MPa. ●, 6:1; ○, 8:1; ■, 12:1; ▲, 18:1; △, 20:1

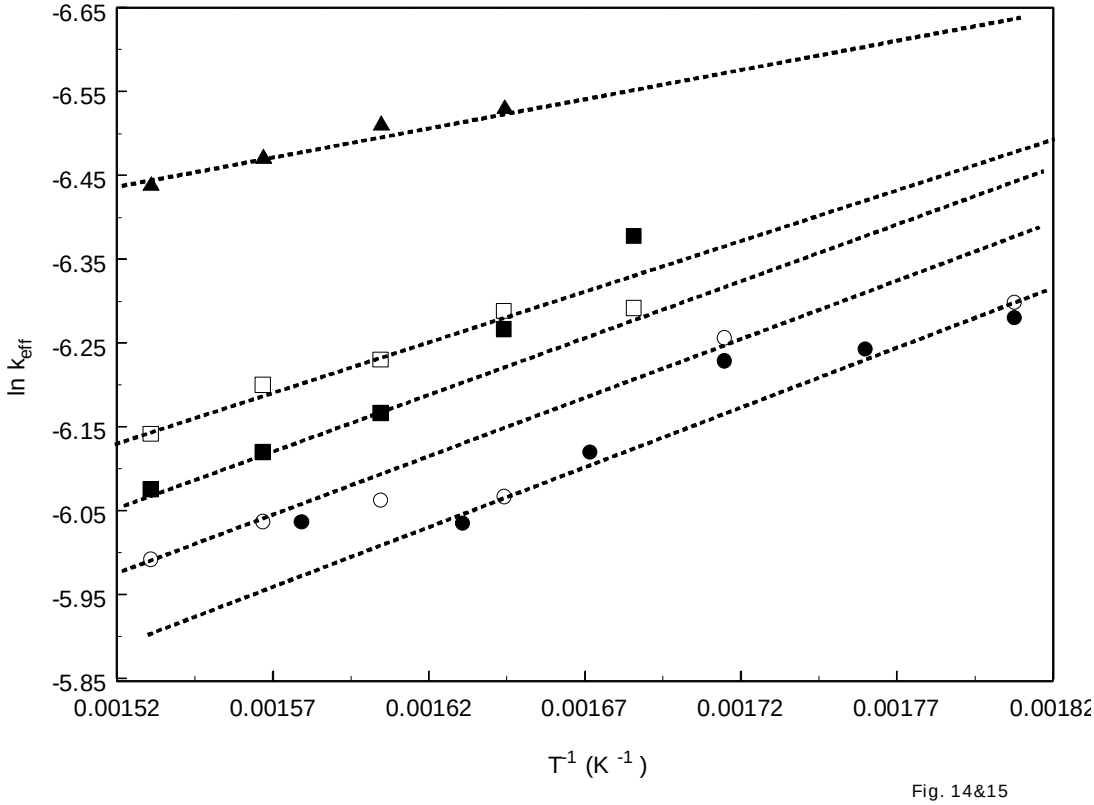


Fig.4. Measured values of first-order reaction rate constant, $\ln k_{eff}$, as a function of T^{-1} for the transesterification of rapeseed oil with supercritical ethanol for various molar ratios (Arrhenius plot). The symbols are experimental data. Dashed line is calculated from the Arrhenius equation. ●, 6:1; ○, 8:1; □, 12:1; ▲, 20:1.

Table 2. Supercritical transesterification of rapeseed oil with ethanol and the values of FAEEs and TG concentrations as a function of reaction time

№	Reacting mixture temperature (°C)	Ethanol to oil molar ration	FAEE content, (wt %)	TG content, (wt %)	τ, time (min)
1	2	3	5	6	8
1	280	6:1	0.00	14.29	0
			18.38	11.66	6
			27.89	8.41	12
			29.19	5.96	18
			31.29	4.09	24
			32.94	2.74	30
			33.97	1.81	36
2	295	6:1	0.00	14.29	0
			20.37	11.38	6
			28.88	8.09	12
			30.39	5.63	18
			31.71	3.85	24
			36.03	2.46	30
			37.26	1.54	36
3	310	6:1	0.00	14.29	0
			21.18	11.26	6
			29.27	7.96	12
			30.56	5.53	18
			32.10	3.76	24
			36.52	2.38	30
			37.49	1.49	36
4	325	6:1	0.00	14.29	0
			30.09	9.99	6
			31.12	6.88	12
			31.41	4.72	18
			36.65	2.98	24
			37.45	1.87	30
			37.69	1.17	36
5	340	6:1	0.00	14.29	0
			37.95	8.87	6
			39.31	5.38	12
			40.77	3.19	18
			43.49	1.80	24
			44.83	0.99	30
			45.28	0.54	36
6	360	6:1	0.00	14.29	0
			37.92	8.87	6
			38.53	5.45	12
			40.02	3.27	18
			44.47	1.82	24
			45.23	0.99	30
			45.81	0.54	36
7	280	8:1	0.00	11.11	0
			27.21	8.09	6
			29.42	5.71	12
			31.22	3.93	18
			32.66	2.64	24
			34.05	1.74	30
			34.65	1.14	36
8	310	8:1	0.00	11.11	0
			28.86	7.91	6
			31.71	5.39	12
			41.30	3.17	18
			42.73	1.82	24
			42.99	1.04	30
			44.15	0.58	36
9	335	8:1	0.00	11.11	0
			50.17	5.54	6
			51.25	2.69	12
			52.10	1.29	18
			54.04	0.59	24
			55.36	0.27	30
			57.05	0.11	36
10	350	8:1	0.00	11.11	0
			50.55	5.49	6
			51.64	2.66	12

			52.47	1.26	18
			57.27	0.54	24
			58.03	0.23	30
			59.55	0.09	36
11	365	8:1	0.00	11.11	0
			55.66	4.92	6
			56.43	2.15	12
			58.00	0.90	18
			61.90	0.34	24
			62.63	0.13	30
			62.95	0.05	36
12	380	8:1	0.00	11.11	0
			65.17	3.87	6
			68.85	1.21	12
			70.77	0.35	18
			74.94	0.09	24
			75.65	0.02	30
			76.33	0.01	36
13	320	10:1	0.00	9.09	0
			28.35	6.51	6
			41.48	3.81	12
			42.02	2.21	18
			46.16	1.19	24
			47.14	0.63	30
			47.76	0.33	36
14	335	10:1	0.00	9.09	0
			38.19	5.62	6
			42.21	3.25	12
			43.28	1.84	18
			47.26	0.97	24
			48.92	0.49	30
			50.55	0.25	36
15	350	10:1	0.00	9.09	0
			51.84	4.38	6
			52.53	2.08	12
			53.51	0.97	18
			57.49	0.41	24
			59.32	0.17	30
			61.22	0.07	36
16	365	10:1	0.00	9.09	0
			53.27	3.98	6
			57.65	1.68	12
			59.55	0.68	18
			62.84	0.25	24
			63.33	0.09	30
			65.65	0.03	36
17	380	10:1	0.00	9.09	0
			67.23	2.98	6
			69.33	0.91	12
			71.83	0.26	18
			75.38	0.06	24
			76.37	0.02	30
			77.80	0.00	36
18	320	12:1	0.00	7.69	0
			46.39	4.12	6
			50.03	2.06	12
			50.55	1.02	18
			52.58	0.48	24
			52.93	0.23	30
			53.39	0.11	36
19	335	12:1	0.00	7.69	0
			46.60	4.11	6
			50.55	2.03	12
			52.55	0.96	18
			53.25	0.45	24
			55.45	0.20	30
			57.21	0.09	36
20	350	12:1	0.00	7.69	0
			54.84	3.47	6
			57.58	1.47	12
			60.01	0.59	18
			60.98	0.23	24

			61.94	0.09	30
			63.19	0.03	36
21	365	12:1	0.00	7.69	0
			60.45	3.04	6
			61.56	1.17	12
			63.58	0.43	18
			65.91	0.15	24
			68.07	0.05	30
			70.94	0.01	36
22	380	12:1	0.00	7.69	0
			73.50	2.04	6
			74.54	0.52	12
			76.83	0.12	18
			78.46	0.03	24
			80.05	0.00	30
			82.71	0.00	36
23	335	18:1	0.00	5.26	0
			38.23	3.25	6
			40.11	1.95	12
			40.50	1.16	18
			42.70	0.66	24
			44.31	0.37	30
			45.56	0.20	36
24	350	18:1	0.00	5.26	0
			85.02	0.79	6
			77.52	0.18	12
			76.95	0.04	18
			77.95	0.01	24
			79.52	0.00	30
			89.98	0.00	36
25	365	18:1	0.00	5.26	0
			68.73	1.65	6
			76.74	0.38	12
			87.05	0.08	18
			88.52	0.01	24
			93.22	0.00	30
			93.22	0.00	36
26	380	18:1	0.00	5.26	0
			71.10	1.52	6
			80.15	0.30	12
			82.87	0.05	18
			87.22	0.01	24
			89.63	0.00	30
			94.24	0.00	36
27	335	20:1	0.00	4.76	0
			57.75	2.01	6
			59.78	0.81	12
			60.68	0.32	18
			64.34	0.11	24
			67.03	0.04	30
			67.99	0.01	36
28	350	20:1	0.00	4.76	0
			60.45	1.88	6
			61.36	0.72	12
			63.09	0.27	18
			65.17	0.09	24
			72.44	0.03	30
			82.55	0.01	36
29	365	20:1	0.00	4.76	0
			66.55	1.59	6
			66.67	0.53	12
			67.42	0.17	18
			67.96	0.06	24
			68.50	0.02	30
			69.13	0.01	36
30	380	20:1	0.00	4.76	0
			72.01	1.33	6
			74.50	0.34	12
			77.29	0.08	18
			80.54	0.02	24
			82.66	0.00	30
			98.31	0.00	36

Table 3. Effective reaction rate constant (s^{-1}) for various experimental conditions (ethanol-to-rapeseed oil molar ratios and reaction temperatures at pressure of 30 MPa)

Temperature of the reacting mixture (°C)	Ethanol-to-rapeseed oil molar ratio					
	6:1	8:1	10:1	12:1	18:1	20:1
280	0.00187	0.00184	-	-	-	-
295	0.00195	-	-	-	-	-
310	0.00197	0.00192	-	-	-	-
320	-	-	0.00171	0.00185	-	-
325	0.00220	-	-	-	-	-
335	-	0.00232	0.00190	0.00186	0.00127	0.00146
340	0.00239	-	-	-	-	-
350	-	0.00233	0.00212	0.00197	0.00180	0.00149
360	0.00239	-	-	-	-	-
365	-	0.00239	0.00221	0.00203	0.00169	0.00155
380	-	0.00250	0.00230	0.00215	0.00171	0.00160

3.2. Temperature dependence of the reaction rate constant. As well-known the reaction rate constant is the function of temperature and pressure. Arrhenius equation can be used to model the temperature variation of many thermally-induced processes/reactions. The Arrhenius equation [70-72]

$$k_{eff} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5)$$

is a simple and accurate formula for the temperature dependence of reaction rates at constant pressure, where R=8.413 J·mol^{-1}·K^{-1} is the gas constant. This equation has been derived from the transition state theory. The Arrhenius equation (5) contains two parameters: $E_a = E_a^+ + P\Delta V^+$ (E_a^+ activation energy, ΔV^+ activation molar volume, and P is pressure) is the apparent activation energy for the transesterification reaction or enthalpy of activation; and A is the pre-exponential factor or high temperature ($T\to\infty$) limit of reaction rate constant. Arrhenius parameters are characterizing reacting capability and independent on temperature. This equation has been physically justified and interpreted. The unit of the pre-exponential factor A is identical to those of the rate constant and will vary depending on the order of the reaction. If the reaction is first order it has the units s^{-1}, and for that reason it is often called the frequency factor of the reaction. Most simply, k_{eff} is the number of collisions that result in a reaction per second, therefore, A is the total number of collisions (leading to a reaction or not) per second and $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ is the probability that any given collision will result in a reaction. Since the activation energy E_a independent on temperature, even small temperature range of the kinetics studies is enough to accurately determine the values of E_a (minimum two experimental data points are required). The weak temperature dependence of the pre-exponential factor A is negligible compared to the temperature dependence of the $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ factor. This factor can run from zero to nearly unity, depending on the magnitudes of E_a and of the temperature. If this fraction was E_a=0 or T^1=0 (*i.e.* $T\to\infty$) the Arrhenius law would reduce to A. Therefore, A is the fraction of molecules that would react if either the activation energy is zero, or if the kinetic energy (kT, at high temperature, $T\to\infty$) of all molecules exceeded E_a.

Taking the natural logarithm of Arrhenius' equation yields

$$\ln k_{eff} = \ln A - \frac{E_a}{R} T^{-1} \ . \qquad (6)$$

This equation is linear with respect to T^{-1}. If k_{eff} is determined for various temperatures, the plot of $\ln k_{eff}$ *vs* T^{-1} (see Arrhenius plot, Fig. 4) should produce a straight line of slope $-\frac{E_a}{R}$ [20,26-34,63,65,73]. Thus, the experimental gradient (slope), $\left(\frac{d \ln k_{eff}}{dT^{-1}}\right)_P$ of the Arrhenius' plot (Fig. 4) and intercept at T^{-1}=0 (or $T \to \infty$), can be used to determine the values of the parameters E_a and *A*, respectively. This procedure has become so common in experimental chemical kinetics that most authors have taken to using it to define the activation energy for a reaction [20,26-34,63,65,73]. That is the activation energy is defined to be (-*R*) times the slope of a plot of $\ln k_{eff}$ *vs* T^{-1},

$$E_a = -R\left(\frac{d \ln k_{eff}}{dT^{-1}}\right)_P \ . \qquad (7)$$

The present reaction kinetic results (reaction rate data) were used to accurate estimate the values of apparent activation energy, E_a. Derived, from the present concentration measurement, see sec. 3.1, values of $\ln k_{eff}$ (see Table 3) as a function of reverse temperature T^{-1} (see Fig. 4), were fitted to the linear function (6) to calculate the values of Arrhenius parameters, $\ln A$ and $\frac{E_a}{R}$. The derived values of *A* and E_a for various ethanol to rapeseed oil molar ratios are given in Table 4.

Table 4. Calculated values of Arrhenius parameters (apparent activation energy, E_a and pre-exponential factor *A*) for original Arrhenius equation (4) and modified Arrhenius equation (7) various ethanol to rapeseed oil molar ratios at pressure of 30 MPa

Ethanol-to-rapeseed oil molar ratio	Original Arrhenius (Eq. 4) at *n*=0		Modified Arrhenius model (Eq. 7) at *n*=1	
	A, (s^{-1})	Apparent activation energy, E_a (kJ·mol^{-1})	$A\times10^4$, (s^{-1})	Apparent activation energy, E_a (kJ·mol^{-1})
6:1	0.01701	10.342	0.1058	5.3690
8:1	0.01560	10.012	0.0955	4.9650
10:1	0.04659	16.412	0.2754	10.655
12:1	0.00979	8.396	0.0579	3.1630
18:1	0.05592	18.831	0.3264	12.471
20:1	0.00569	6.993	0.0332	1.1630

Unfortunately, some cases the experimental curve $\ln k_{eff}$ *vs.* T^{-1} is not a straight line, especially at high temperatures and depending on type of reaction, *etc*. In these cases, the original equation Arrhenius Eq. (5) fails to accurately represent the experimental reaction rate data over the wide temperature range. By this reason some authors provides the values of activation energy for various temperature ranges (see, for example [26]). In these cases, the modified Arrhenius relation (see below Eq. 8) can be used to extend the temperature range where the equation is valid. The values of E_a considerable depend on the temperature range (see, for example [28,29,79]). Unfortunately, the theory of chemical reactions cannot predict exactly the temperature

range at which the theory, Arrhenius model (5), is valid (applicable). Different authors used various temperature ranges to fit the measured reaction rate constant data to Arrhenius equation (5). This is one of the possible reasons of large discrepancy between the reported data for activation energy (sometimes even at the same reaction conditions). Some cases (for various type reactions), to extend the temperature range of validity Arrhenius Eq. (5), modified model (8) can be used (see, for example [75])

$$k_{eff} = AT^{n} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (8)$$

where n is the constant, *i.e.*, pre-exponential factor A in original Arrhenius equation (5) is a function of temperature. The original Arrhenius expression (5) corresponds to n=0. The values of n typically lie in the range from -1 to +1. Equation (8) has been derived from the transition state theory of chemical reactions formulated in the works [76,77]. According the theory of chemical reactions [76,77] the reaction rate constant can be expressed as follows

$$k_{eff} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (9)$$

where ΔG is the Gibbs free energy of activation, k_B is Boltzmann's constant, and h is Planck's constant. As one can be note, the exponential term is multiplied by a factor that is linear function of temperature, *i.e.*, n=1. However, the Gibbs free energy of activation ΔG is itself a temperature dependent quantity, therefore, pre-exponential term in original Arrhenius equation (5) a slowly varying function of temperature (n is close to 1). The exact form of the temperature dependence of the pre-exponential term depends on the reaction type and can be calculated from statistical mechanics using the partition functions of the reactants and of the activated complex. Theoretical analyses yield various predictions for n. It is impossible exactly estimate, based on temperature dependence studies of the rate constant or experimentally exactly observe the temperature dependence of the pre-exponential factor. However, if additional experimental and theoretical evidence is available, the tests of the Arrhenius law and it modification is possible. In practice, the value of n is estimating using the experimental reaction kinetic data. For example, Noureddini and Zhu [75] provide calculations of the activation energies for n=0 and n=1. They found that the results in different activation energies when the value of n is varied. In the present work, we applied modified Arrhenius equation (8) for our measured values of reaction rate constant and found optimal value of the parameter n for various ethanol to oil molar ratios. The results are given in Table 4. As one can see from Table 4, when modified Arrhenius model with n=1 was applied to the present reaction rate data, the values of activation energy decreases almost 2 times.

3.3. Pressure dependence of the reaction rate constant, reaction activation volume. Previously the effect of pressure on the reaction rate constant was studied by several authors [20,27,29,30]. The effect of pressure on reaction rate can be interpreted using the transition state theory [78]. According to the theory, the reaction rate can be described as following relationship

$$k_{eff} = Ae^{-\frac{E_a^{+} + P\Delta V^{+}}{RT}}, \quad (10)$$

or

$$\Delta V^{+} = -RT\left(\frac{\partial \ln k_{eff}}{\partial P}\right)_T, \quad (11)$$

where E_a^+ is the activation energy; ΔV^+ is the reaction activation volume; P=30 MPa is the pressure, $E_a = E_a^+ + P\Delta V^+$ is the apparent activation energy. As follows from Eq. (11), the pressure dependence of the rate constant defines through the activation volume. The measured values of reaction rate were fitted to the relation (10) for accurately estimate the values of E_a^+ and ΔV^+, *i.e.*, contribution of the pressure term ($P\Delta V^+$) to the total apparent activation energy, $E_a = E_a^+ + P\Delta V^+$. The derived values of E_a^+ and ΔV^+ of the rapeseed oil transesterification for various reaction conditions are presented in Table 5. The derived values of ΔV^+ are within (167 to 363) $cm^{3}\cdot mol^{-1}$ depending on ethanol to rapeseed oil molar ratios. The value of ΔV^+=233.29 $cm^{3}\cdot mol^{-1}$ at 350 °C and 35 MPa reported by Choi et al. [29] is similar to the present results. He et al. [30] also reported the values of the ΔV^+ (from 191 to 225) $cm^{3}\cdot mol^{-1}$ at 280 °C and 28 MPa for transesterification of soybean oil in supercritical ethanol (ethanol-to-soybean oil molar ratio of 42:1). These values of ΔV^+ are also in the range of the present work results. At reaction condition of 30 MPa and in the temperature range from (280 to 380) °C for ethanol-to-rapeseed oil molar ratios between 6:1 and 20:1, the contribution of $P\Delta V^+$ is about (5 to 11) $kJ\cdot mol^{1}$, *i.e.* 60-70 %. The result indicates that the pressure ($P\Delta V^+$, reaction activation volume contribution) has a significant effect on the reaction rate and cannot be ignored. The values of $\left(\frac{\partial \ln k_{eff}}{\partial P}\right)_T$ at temperature of 350 °C and pressure of 30 MPa for ethanol rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 20:1) changes within from (0.031 to 0.069) MPa^{-1}.

Table 5. Calculated values of Arrhenius parameters (activation energy, E_a^+, pre-exponential factor, A, reaction activation molar volume, ΔV^+, and the pressure contribution, $P\Delta V^+$) for various ethanol to rapeseed oil molar ratios at pressure of 30 MPa

Ethanol to rapeseed oil molar ratio	**Arrhenius model (Eq. 9)**			
	A, (s^{-1})	Activation energy, E_a^+ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	Reaction activation molar volume, ΔV^+ ($cm^3\cdot mol^{-1}$)	Pressure contribution, $P\Delta V^+$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)
6:1	0.01701	3.671	222.37	6.671
8:1	0.01560	3.506	216.87	6.506
10:1	0.04659	6.706	323.54	9.706
12:1	0.00979	2.698	189.94	5.698
18:1	0.05592	7.915	363.86	10.915
20:1	0.00569	1.996	166.55	4.997

3.4. Comparison with reported reaction kinetic parameters data. The derived values of kinetic parameters (effective reaction rate constant and activation energy) were compared with the data reported by other authors. The numerical comparison various reported reaction rate and activation energy data is difficult due to reaction conditions (temperature, pressure, molar ratio, type of alcohol, preliminary treatment of the initial alcohol + oil mixture, *etc.*) differences between the present and reported data. As well-known, the kinetic parameters are very sensitive to the reaction conditions. However, sometimes such comparison allows to indirectly confirm the reliability and accuracy of the derived results. Detailed analysis most of the reaction rate

data reported by various authors [20,26-34,63,66,67,74,79] at different reaction conditions: temperature range from (200 to 500) °C and at pressures up to 40 MPa for various alcohol (methanol and ethanol) to oil (soybean, peanut, palm, rapeseed oils) molar ratios, reveals that estimated reaction rates are lied between (0.001 to 5) min^{-1} and the activation energies in the range of (6 to 110 $kJ \cdot mol^{-1}$). As one can note our results are in these ranges. For example, Liu Jiuxu [66] reported reaction rate of 0.047 min^{-1} (at 310 °C), which is close to the value of 0.111 min^{-1} derived in the present work at 320 °C for ethanol-to-rapeseed oil ratio of 12:1. Glisic and Skala [67] also reported reaction rate constant of 0.104 min^{-1} at temperature of 300 °C, for ethanol-to- rapeseed oil ratio of 12:1. This value also in good agreement with the present result of 0.111 min^{-1} at 320 °C and 12:1 for pressure of 30 MPa. Kusdiana and Saka [20] reported a reaction rate constant of 1.07 min^{-1} for the non-catalyzed transesteriification of rapeseed oil in supercritical methanol at 350 °C and 19 MPa, (oil-to-methanol molar ratio of 1:42). At similar reaction condition, Silva et al. [27] found the value of 0.10 min^{-1} for the transesterification of soybean oil in supercritical ethanol. In the present work, we observed the value of 0.114 min^{-1} at 350 °C and 30 MPa, (oil-to-ethanol molar ratio of 1:20) for the transesterification of rapeseed oil in supercritical ethanol. Ghoreishi and Moein [33] studied the rate constant of the supercritical transesterification reaction of WVO in methanol. They found that reaction rate constant of WVO in supercritical methanol at temperatures from (240 to 280) °C and at 20 MPa changes from (0.116 to 0.198) min^{-1}. The reaction rate constant of the transesterification reaction of palm olein oil in supercritical methanol reported by Choi et al. [29] at temperature of 350 °C for methanol-to-oil ratio of 40:1 is approximately 0.234 min^{-1}. The reaction rate constant reported by He et al. [30] for supercritical esterification of soybean oil with methanol at 28 MPa and at temperature of 280 °C is 0.052 min^{-1}. They found that the values of apparent rate constant of FAME are decreasing with temperature to 0.0071 min^{-1} at temperature of 210 °C. The difference between the various reported data can be explained by the vegetable oil composition and type of alcohol used for transesterification (see also [20,63,64]). For example, the content of monosaturated fatty acid (oleic acid), which is causing the reduction in the reaction rate constant, in canola oil is approximately 58 %, in soybean oil it is about 23 % [27], while in palm olein oil is 40 % [29]. The content of oleic acid in our rapeseed oil sample is 37.5 % (see Table 1). Reaction rate constants increase in the order linoleic>oleic>palmitic>stearic FAME and strongly depends on the numbers of both double bonds and carbons [29]. Linoleic acid, which has high double bonds, is rapidly esterified. The content of linoleic acid in our rapeseed oil is 20.82 %. Silva et al. [27] also observed that a rise in pressure leads to a decrease in the reaction rate constant. In the present work, the measurements were made at pressure of 30 MPa. The reaction rate constant in our rapeseed sample with 37.5 % oleic, 20.8 % linoleic, and 13.2 % palmitic acids, basically depends on the reaction rates of these three acids (their concentration governs the reaction rate constant). As one can see from the comparison of the present reaction rate data with the reported data (see above) for various reaction conditions, our results are within the same range as reported data. This is confirming the reliability and accuracy of the present results.

The present results for the activation energies for various ethanol-to-rapeseed oil ratios are given in Tables 4 and 5. As one can see from Tables 4 and 5, the derived values of activation energies are within (7 to 19) $kJ \cdot mol^{-1}$ depending on oil-to-ethanol ratios. Activation energy of the supercritical transesterification reactions for various vegetable oil with different alcohols was studied by many authors (see, for example [20,26-34,39,63,66,67,74,79]). For example, Madras et al. [48] results for the activation energies are (3 and 2) $kJ \cdot mol^{-1}$ for the biodiesel production from sunflower in

supercritical methanol and ethanol, respectively. Silva et al. [27] reported an activation energy of 92.9 kJ·mol^{-1} for ethanol-to-soybean oil ratio of 20:1, while the value of E_a reported by Kusdiana and Saka [20] is from (47.1 to 69.2) kJ·mol^{-1} for methanol transesterification of rapeseed oil. The results reported by He et al. [30,65] and Permsuwan et al. [26] for activation energy for transesterification of vegetable oils in supercritical ethanol are within (from 50.2 to 56.0) kJ·mol^{-1}. Sanjel et al. [28] estimated the activation energy value using the proposed new kinetic parameters analysis method for transesterification of WVO in supercritical ethanol. They found the value of 61 kJ·mol^{-1} for molar ratio of 6:1 in the temperature range from (210 to 350) °C. As one can see, the type of alcohol used for transesterification reaction, temperature, pressure, and alcohol-to-oil molar ratio are affecting to the activation energy value [63]. Choi et al. [29] reported value for the activation energy of the reaction for palm olein oil in supercritical methanol for molar ratio of 18:1 is 81.4 kJ· mol^{-1} at temperatures between (270 and 350) °C. Varma and Madras [43] results for E_a castor and linseed oils (oil- to-methanol molar ratio of 1:40) are (35.0 and 46.5) kJ·mol^{-1}, respectively. Jaya and Ethirajulu [31] found that the activation energy for transesterification reaction of cottonseed oil to biodiesel with methanol at temperatures from (21 to 84) °C is 22.09 kJ·mol^{-1}. The values of Arrhenius parameters of the supercritical transesterification reactions of palm, groundnut, *P .Pinnata*, and *J. Curcas* oil in alcohols at temperatures between (200 and 400) °C and at pressure of 20 MPa were reported by Rathore and Madras [34]. Ghoreishi and Moein [33] reported the Arrhenius parameters (A=3.37 and E_a=31.71 kJ·mol^{-1}) for WVO transesterification with supercritical methanol at temperatures from (240 to 280) °C and 20 MPa. The activation energies estimated by Sawangkeaw et al. [59] are (38.4 and 47.1) kJ·mol^{-1} in the temperature range from (200 to 270) °C and (from 300 to 487) °C, respectively. In general, the present results for the transesterification reaction kinetic parameters of rapeseed oil in supercritical ethanol are in within the reported data.

4. Conclusions. Non-catalyzed transesterification of rapeseed oil in supercritical ethanol has been performed at temperatures from (320 to 380) °C and at pressure of 30 MPa for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios between (6:1 and 20:1). The maximum FAEEs yield (98.31 wt %) was obtained at a reaction temperature of 380 °C, at pressure of 30 MPa, and at an ethanol-to-rapeseed oil molar ratio of 20:1. Measured values of FAEEs and TG concentrations as function of time for various reaction conditions (temperature and ethanol-to-rapeseed oil molar ratio) has been used to calculate the transesterification kinetic parameters (reaction rate constant and apparent activation energy). The derived reaction rate constant data and activation energy values are in the range of reported data for various supercritical transesterification reactions with different type of alcohol. A pseudo-first-order kinetic model was proposed to represent the experimental data. The derived reaction rate data as a function of temperature were fitted to the original and modified Arrhenius equations. The apparent activation energy values were calculated from the temperature dependence of the measured reaction rate constants for various ethanol-to-rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 20:1) at pressure of 30 MPa. Activation energy was estimated to be in the range of (from 7.0 to 18.83) kJ·mol^{1} depending on reaction conditions. The maximum values of activation energy of 18.83 kJ·mol^{-1} was found for the ethanol-to-rapeseed oil molar ratio of 18:1. The contribution of the pressure term ($P\Delta V^{+}$) of the apparent activation energy was estimated from the measured values of reaction rate constant data. The derived values of ΔV^{+} are within (167 to 363) cm^{3}·mol^{-1} depending

on ethanol-to-rapeseed oil molar ratios. The reported data for activation volume are similar to the present results (in the same range). At reaction condition of 30 MPa and in the temperature range from (280 to 380) °C for ethanol- to-rapeseed oil molar ratios between (6:1 and 20:1), the contribution of $P\Delta V^{+}$ is high (about 5 to 11 kJ·mol^{-1}), *i.e.* 60-70 %. The contribution of the reaction activation volume has a significant effect on the reaction rate and could not be ignored. The values of $\left(\frac{\partial \ln k_{eff}}{\partial P}\right)_T$ at temperature of 350 °C and pressure of 30 MPa for ethanol rapeseed oil molar ratios from (6:1 to 20:1) changes within (0.031 to 0.069) MPa^{-1}.

Acknowledgment. I.M. Abdulagatov thanks Applied Chemicals and Materials Division at the National Institute of Standards and Technology for the opportunity to work as a Guest Researcher at NIST during the course of this research. This work was supported by the Grants of Russian Scientific Found №14-19-00749 and Russian Found of Basic Research № 13-03-12078 офи-м.

References:

1. *F. Ma, M.A. Hanna,* Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70 (1999) 1-15.
2. *A.E. Srivastava, R. Prasad,* Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy 4 (2000) 111-118.
3. *R. Altin, S. Cuetinkaya, H.S. Yucesu,* The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, Energy Conversion and Management 42 (2001) 529-538.
4. *H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda,* Biodiesel fuel production by transesterification of oils, J Biosci Bioeng 92 (2001) 405-416.
5. *Demirbas,* Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey, Energy Conversion and Management 44 (2003) 2093-2109.
6. *R.O. Dunn, G. Knothe, M.O. Bagby,* Recent advances in the development of alternative diesel fuel from vegetable oil and animal fats, Recent Research Developments in Oil Chemistry 1 (1997) 31-56.
7. *S. Pinzi, I.L. Garcia, F.J. Lopez-Gimenez, M.D.L. de Castro, G. Dorado, M.P. Dorado,* The ideal vegetable oil –based biodiesel composition: A review of social, economic and technical implications, Energy & Fuels 23 (2009) 2325-2341.
8. *J.H. Maeda, S. Hagiwara, H. Nabetani, Y. Sagara, T.H. Soerawidjaya, A.H. Tambunan, K. Abdullah,* Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study, Renewable Energy 33 (2008) 1629-1636.
9. *G.R. Timilsma, A. Shrestha,* How much hope should we have for biofuels? Energy 36 (2011) 2055-2069.
10. *M. Sigrist,* Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Series Chemical Analysis, Vol.127, New York, Wiley, 1994.
11. *Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. Mclean, M. Kates,* Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment, Bioresource Technology 89 (2003) 1-16.
12. *R.L. McCormick, M.S. Graboski, T.L. Alleman, A.M. Herring,* Impact of biodiesel source materials and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine, Environmental Science Technology 35 (2001) 1742-1747.
13. *D.U. Schramm, M.S. Sthel, M.G. da Silva, L.O. Carneiro, A.P. Souza, H. Vargas,* Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines, Infrared Physics & Technology 44 (2003) 263-269.

14. *F. Karaosmanoglu*, Vegetable oil fuels: A review, Energy Sources 21 (1999) 221-231.
15. *P.H. Schweizer*, Mechanism of disintegration of liquid jets, J. Applied Physics, 8 (1937) 513-521.
16. *G. Knothe, K.R. Steidley*, Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures, Fuel 86 (2007) 2560–2567.
17. *R.E. Tate, K.C. Watts, C.A.W. Allen*, Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition, Fuel 85 (2006) 1004-1015.
18. *B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde*, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. American Oil Chemists Society 63 (1986) 1375-1380.
19. *M. Diasakou, A. Louloudi, N. Papayanakos*, Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, Fuel 77 (1998) 1297-1302.
20. *D. Kusdiana, S. Saka*, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, Fuel 80 (2001) 693-698.
21. *M.A. Dasari, M.J. Goff, G.J. Suppes*, Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil. J. American Oil Chemists Society 80 (2003) 189-192.
22. *E. Minami, S. Saka*, Kinetics of hydrolyses and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, Fuel 85 (2006) 2479-2483.
23. *E. Song, J. Lim, H. Lee, Y. Lee*, Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol, J. Supercritical Fluids 44 (2008) 356-363.
24. *N.P. Asri, S. Machmudah, W. Wahyudiono, S. Suprapto, K. Budikarjono, A. Roesyadi, M. Goto*, Non-catalytic transestrification of vegetables oil to biodiesel in sub-and –supercritical methanol: A Kinetic's study, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 7 (2013) 215-223.
25. *D. Darnoko, M. Cheryan*, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, J. American Oil Chemists Society 77 (2000) 1263-1267.
26. *Permsuwan, N. Tippayawong, T. Kiatsiriroat, C. Thararux, S. Wangkarn*, Reaction kinetics of transesterification between palm oil and methanol under subcritical conditions, Energy Science & Technology 2 (2011) 35-42.
27. *Silva, T.A. Weschenfelder, S. Rovani, F.C. Corazza, M.L. Corazza, C. Dariva, J.V. Oliveira*, Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol, Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007) 5304-5309.
28. *N. Sanjel, J.H. Gu, S.Ch. Oh*, Transesterification kinetics of waste vegetable oil in supercritical alcohols, Energies 7 (2014) 2095-2106.
29. *Ch.S. Choi, J.W. Kim, Ch.J. Jeong, H. Kim, K.P. Yoo*, Transesterification kinetics of palm olein oil in supercritical methanol, J. Supercritical Fluids 58 (2011) 365-370.
30. *H. He, S. Sun, T. Wang, S. Zhu*, Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol, J. American Oil Chemists Society 84 (2007) 399-404.
31. *N. Jaya, K. Ethirajulu*, Kinetic studies of heterogeneously catalyzed transesterification of cottonseed oil to biodiesel, J. Environmental Research & Development 5 (2011) 689-695.
32. *J. Cheng, Y. Li, S. He, W. Shen, Y. Liu, Y. Song*, Reaction kinetics of transesterification between vegetable oil and methanol under supercritical conditions, Energy Sources Part A 30 (2008) 681-688.
33. *S.M. Ghoreishi, P. Moein*, Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via

transesterification reaction in supercritical methanol, J. Supercritical Fluids 76 (2013) 24-31.
34. *V. Rathore, G. Madras*, Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical carbon dioxide, Fuel 86 (2007) 2650-2659.
35. *H.K. Reddy, T. Muppaneni, P.D. Patil, T. Schaub, S. Deng*, Direct conversation of wet algae to crude biodiesel under supercritical ethanol conditions, Fuel 115 (2014) 720-726.
36. *S. Ngamprasertsith, Ch. Laetoheem, R. Sawabgkeaw*, Continuous production of biodiesel in supercritical ethanol: A comparative study between refined and used palm oils as feedstocks, J. Brazilian Chemical Society 25 (2014) 1746-1753.
37. *O. Farobie, K. Sasanami, Y. Matsumura*, A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol, Applied Energy 147 (2015) 20-29.
38. *Y. Nan, J. Liu, R. Lin, L.L. Tavlarides*, Production of biodiesel from microalgae oil (Chlorella protothecoides) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization, J. Supercritical Fluids 97 (2015) 174-182.
39. *Velez, G. Soto, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda*, Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol, Fuel 97 (2012) 703-709.
40. *S. Saka, D. Kusdiana*, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel 80 (2001) 225-231.
41. *M. Balat*, Biodiesel fuel production from vegetable oils via supercritical ethanol transesterification, Energy Sources Part a –Recovery Utilization Environmental Effects 30 (2008) 429-440.
42. *M. Balat*, Bio-diesel from vegetable oils via transesterificated in supercritical ethanol, Energy Edu Sci Technology 16 (2005) 45-52.
43. *K.T. Tan, M.M. Gui, K.T. Lee, A.R. Mohamed*, An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production, J. Supercritical Fluids 53 (2010) 82-87.
44. *K.T. Tan, M.M. Gui, K.T. Lee, A.R. Mohamed*, Supercritical alcohol technology in biodiesel production: a comparative study between methanol and ethanol, Energy Sources Part a –Recovery Utilization Environmental Effects 33 (2011) 156-163.
45. *C. da Silva, F. de Castilhos, J.V. Oliveira, L.C. Filho*, Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor, Fuel 91 (2010) 1274-1281.
46. *Vieitez, M.J. Pardo, C. da Silva, C. Bertoldi, F. de Castilhos, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanian*, Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol, J. Supercritical Fluids 56 (2011) 271-276.
47. *Demirbas*, Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic supercritical conditions, Biomass Bioenergy 33 (2009) 113-118.
48. *G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar*, Synthesis of biodiesel in supercritical fluids, Fuel 83 (2004) 2029-2033.
49. *M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia*, Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies, J. Supercritical Fluids 49 (2009) 286-292.
50. *S.L. Gonzalez, M.M. Sychoski, H.J. Navarro-Díaz, N. Callejas, M. Saibene, I. Vieitez, I. Jachmanián, C. da Silva, H. Hense, J.V. Oliveria*, Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol, Energy & Fuels 27 (2013) 5253-5259.
51. *Santana, J. Macaira, M.A. Larrayoz*, Continuous production of biodiesel using

supercritical fluids: a comparative study between methanol and ethanol, Fuel Processing Technology102 (2012) 110-115.
52. *N. Aimaretti, D.I. Manuale, V.M. Mazzieri, C.R. Vera, J.C. Yori*, Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel, Energy & Fuels 23 (2009) 1076-1080.
53. *G. Anitescu, A. Desphande, L.L. Tavlarides*, Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration, Energy & Fuels 22 (2008) 1391-1399.
54. *P.D. Patil, V.G. Gude, A. Mannarswamy, S. Deng, P. Cooke, S. Munson-McGee*, Optimization of direct conversation of wet algae to biodiesel under supercritical methanol conditions, Bioresource Technology 102 (2011) 118-122.
55. *R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.Kh. Miftakhova, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov, R.Z. Musin, E.V. Koverzanova*, Kinematic Viscosity Measurements of Rapeseed Oil Transesterification Reaction Products (Biodiesel Fuel), Energy & Fuels (2015) submitted.
56. ГОСТ Р 51723-2001, Ethyl alcohol 95 wt. % purity. Certificate of Analysis, 2001.
57. *Sh.A. Biktashev, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, R.A. Gazizov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev*, Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol, Biomass and Bioenergy 35 (2011) 2999-3011.
58. *R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, F.N. Scshamsetdinov, I.M. Abdulagatov*, High yield biofuel production from vegetable oils with supercritical alcohols. In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production. New York: Nova Science Publisher, Inc. 2012, Chap. 3, pp. 99-146.
59. *R.R. Gabitov, R.A. Usmanov, A.R. Gabitova, F.M. Gumerov*, Study of the effect of ultrasonic treatment of ethanol + rapeseed oil mixture on the biodiesel fuel production, Bulletin Kazan Technology University 15 (2012) 64-66.
60. *R.R. Gabitov, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov*, Study of the ethanol + rapeseed oil emulsion stability derived using ultrasonic disperser, Bulletin Kazan Technology University 15 (2012) 129-132.
61. *B. Freedman*, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, J. American Oil Chemists Society 61 (1984) 1638-1643.
62. *J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, E. Sabio, M.G. Ramino*, Preparation and properties of biodiesel from cynara cardunculus L. Oil, Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (1999) 2927-2931.
63. *M.N. Varma, G. Madras*, Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids, Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007) 1-6.
64. *Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka*, Reactivity of trigycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, Bioresource Technology 91 (2004) 283-287.
65. *H. He, T. Wang, S. Zhu*, Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, Fuel 86 (2007) 442-447.
66. *Liu Jiuxu* Biodiesel Synthesis via Transesterification Reaction in Supercritical Methanol: a) A Kinetic Study, b) Biodiesel Synthesis Using Microalgae Oil, Biomedical and Chemical Engineering – Theses, 2013, Paper 3.
67. *S. Glisic, D. Skala*, Kinetic approach of methanolysis of triglycerides at supercritical conditions, Fuel 83 (2004) 229-236.
68. *Demirbas*, Biodiesel from sunflower oils in supercritical methanol with calcium oxide, Energy Conversion and Management 48 (2007) 937-941.
69. *K. Bunyakiat, S. Mankmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith*, Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical

methanol, Energy & Fuels 20 (2006) 812-817.
70. *R.D. Levine*, Molecular Reaction Dynamics, Cambridge University Press, 2005.
71. *K.J. Laidler*, Chemical Kinetics, Third Edition, Harper & Row, 1987.
72. *K.J. Laidler*, The World of Physical Chemistry, Oxford University Press, 1993.
73. *S.A. Nagornov, S.V. Romantsova, S.I. Dvoretskii, V.P. Tarov, I.A. Razyantseva, K.S. Malakhov*, Study of the kinetic of methanolysis process of vegetable treatment into biofuel, Transaction of TGTU, 15 (2009) 316-324.
74. *Koh Ashley D'Ann*, Two-step biodiesel production using supercritical methanol and ethanol, Ph.D. Diss., University of Iowa, 2011.
75. *H. Noureddini, D. Zhu*, Kinetics of transesterification of soybean oil, J. American Oil Chemists Society 74 (1997) 1457-1463.
76. *H. Eyring*, The activated complex in chemical reactions, J. Chemical Physics 3 (1935) 107–115.
77. *S. Glasstone, K. Laidler, E. Eyring*, Theory of Rate Processes. New York, McGraw-Hill, 1941.
78. *W. Moore, R.G. Pearson*, Kinetics and Mechanism, 3rd edn., New York, Wiley, 1981.
79. *R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, S. Ngamprasertsith*, A review of laboratory scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009), J. Supercritical Fluids 55 (2010) 1-13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Гусейнов Г.Г.

ФГБУН Институт физики им.Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул. М. Ярагского, 94; e-mail: guseinovgg@mail.ru

В работе приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности для системы H_2O – NaOH, с концентрациями соответственно 0 – 20 % (вес. доля NaOH), в интервале температур 293 – 400K и давлениях 0.1 – 15 МПа. Погрешность измерения теплопроводности не превышает 2 %.

Введение. Бурное развитие науки и техники требует основательного и всестороннего изучения физико-химических свойств веществ, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях. Одним из классов этих веществ являются водные растворы неорганических кислот и щелочей.

Одной из важных задач при изучении водных растворов кислот и щелочей является исследование их теплофизических свойств, в частности, теплопроводности. Особого внимания заслуживает экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов гидроксида натрия, которые широко используются: для моделирования природных гидротермальных процессов; при выращивании кристаллов из растворов [1]; как термоаккумулирующиеся материалы в энергетике [2,3]; в качестве теплоносителя на тепловых и атомных электростанциях [4,5].

Знание теплопроводности водных растворов необходимо при проектировании и эксплуатации различных энергетических установок, для повышения экономичности и надежности, а также снижения аварийности энергетических установок.

Исследования теплопроводности водных растворов гидроксида натрия проведены в ряде работ [6-8], но объем этих исследований недостаточен.
Имеющиеся в литературе данные весьма ограничены и охватывают область температур от 20°C до 100°C при атмосферном давлении, почти не изучены при более высоких температурах и давлениях [8] и не могут быть получены расчетными методами с приемлемой для практических целей точностью.

Однако исследование теплопроводности водных растворов гидроксида натрия может внести определенный вклад и в область фундаментальных исследований теории растворов и жидкого состояния вещества, установления корреляции между теплопроводностью и другими теплофизическими свойствами, в изучение структуры жидкости [9], в связи с чем экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов гидроксида натрия в широкой области температур, концентраций и давлений является актуальным.

Чтобы ликвидировать этот пробел и были проведены нами экспериментальные исследования теплопроводности водных растворов гидроксида натрия.

Постановка задачи. Цель проведенных исследований заключалась в получении экспериментальных данных по теплопроводности водных растворов гидроксида натрия, с концентрациями 0 - 20% (вес. доля NaOH), в интервале температур 293 - 400K и при давлениях 0.1 – 15МПа, и выявления их температурных, концентрационных и барических зависимостей.

Для приготовления водных растворов использованы: гидроксид натрия

(NaOH) марки ОСЧ, дистиллированная вода трехкратной перегонки.

Концентрацию приготовленного водного раствора определяли при помощи образцовых ареометров, а затем выражали в массовых долях [10].

Исследована теплопроводность растворов в области, соответствующей по диаграмме состояния жидкой фазе [11].

Методика измерения. Измерения теплопроводности водных растворов гидроксида натрия проведены стационарным методом плоского горизонтального слоя на приборе [12], при помощи специально изготовленной для этих исследований ячейки [13].

При измерениях теплопроводностей применялся измерительный прибор, изготовленный из меди, константана и асбоцемент, и измерительная ячейка, изготовленная из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Исследуемое вещество (раствор) находилось внутри ячейки [13].

Измерительный прибор ставится на ячейку, зажимается под прессом – приводится в плотный тепловой контакт с ячейкой и помещается в зажатом состоянии в автоклав. Устройство работает следующим образом: тепло, выделяемое внутренним нагревателем в измерительном приборе для определения теплопроводности, последовательно проходит сверху вниз через ячейку. В результате чего на слое раствора возникает градиент температуры.

Для расчета теплопроводности применяли формулу:

$$\lambda_p = P \cdot L \cdot S^{-1} \cdot (_{\Delta}T_p)^{-1} \qquad (1)$$

где, λ_p – коэффициент теплопроводности, [Вт/(м·К)]

P – мощность, создающая тепловой поток, [Вт]

L – толщина слоя раствора, [м]

$_{\Delta}T_p$ – перепад температуры в слое раствора, [К]

S – площадь рабочей поверхности прибора, [$м^2$].

При оценке перепада температуры на слое исследуемого вещества учитывалось падение температуры на толщине металла, от концов термопары (от спая) до рабочих поверхностей „горячей” и „холодной” пластин устройства для измерения теплопроводности:

$$\Delta T = \Delta T_{изм} - \Delta T_{м} \qquad (2),$$

где $\Delta T_{изм}$ - перепад температуры, измеренный дифференциальной термопарой,

$\Delta T_{м}$ – перепад температуры по толщине металла.

Температуру определяли при помощи медь - константановых термопар, которые индивидуально градуировались по образцовому платиновому термометру сопротивления.

Измерения коэффициента теплопроводности проводились по изобарам с последующим изменением давления от 0.1МПа до 15МПа. Для получения достоверных данных, работу экспериментальной установки проверяли по экспериментальному измерению теплопроводности эталонного вещества – дистиллированной воды. Сравнение теплопроводности воды, полученной нами, со справочными данными (Варгафтик Н.Б. и др., Sengers J.V. et. al.) показало, что в пределах точности эксперимента 2% они совпадают.

Погрешность определения коэффициента теплопроводности не превышающей 2%.

Результаты исследования. В работе приводятся результаты экспериментального исследования теплопроводности водных растворов гидроксида натрия, с концентрациями соответственно 0 – 20 % (вес. доля NaOH), в интервале температур 293 – 400K и давлениях 0.1 – 15 МПа.

Для приготовления растворов использованы: гидроксид натрия марки

ОСЧ и дистиллированная вода трехкратной перегонки.
Концентрацию водного раствора определяли при помощи образцовых ареометров [10], а затем выражали в массовых долях [11].

Исследована теплопроводность растворов в области соответствующей по диаграмме состояния жидкой фазе [11]. Результаты измерений представлены в Таблицах 1,2,3. И на графике Рис.1

По результатам экспериментальных исследований построены графики температурных, концентрационных и барических зависимостей теплопроводности для системы H_2O – NaOH, которые приведены на Рис.1.

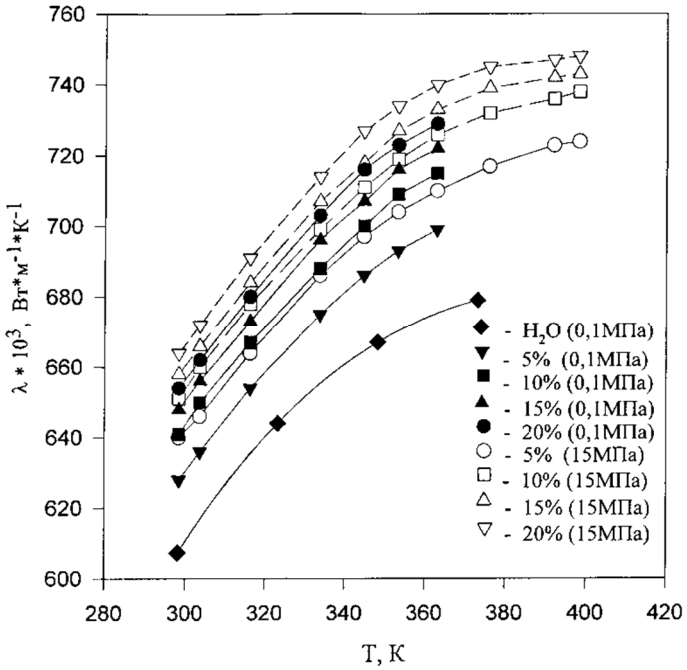


Рис.1. Зависимость теплопроводности воды и водных растворов гидроксида натрия от температуры при давлениях 0,1МПа и 15МПа по различным концентрациям (масс. доля NaOH) – по экспериментальным данным автора

На рис.1 нанесены экспериментальные данные по теплопроводности воды и водных растворов гидроксида натрия в зависимости от температуры при давлениях 0,1МПа и 15МПа, концентрациях: 0%; 5%; 10%; 15%; 20% (масс. доля NaOH) в интервале температур 290-400К (при давлении 5МПа, имеет схожую картину). Из графика температурной зависимости теплопроводности видно, что теплопроводность системы H_2O - NaOH с повышением температуры растет во всем исследованном интервале температур и имеет положительный ход. Но вместе с тем видно, что теплопроводность для раствора NaOH больше чем у воды.

По – видимому, подтверждается мнение Цедерберга Н.В. [14] о том, что близость размеров ионов натрия и молекул воды создают благоприятные условия для замещения ионами молекул воды в тетраэдрической оболочке, увеличивают их трансляционное тепловое движение, в результате чего повышается теплопроводность раствора электролита.

Положительный температурных ход для теплопроводности водных растворов (для низких и средних концентраций) в интервале температур 290-420К, по видимому, может быть объяснено теорией теплопроводности чистой воды, развиваемой в работе [15], в соответствии с льдоподобной моделью структуры воды [16].

Концентрационная зависимость теплопроводности для системы H_2O-NaOH при давлении 0,1МПа показывает, что с повышением концентрации

раствора коэффициент теплопроводность растет, при всех концентрациях NaOH, по сравнению с теплопроводностью дистиллированной воды.

Были проведены исследования, с целью изучения влияния давления на теплопроводность растворов системы H_2O - NaOH. Исследования на барическую зависимость теплопроводности для водных растворов гидроксида натрия показывает, что при значениях давления 0-15МПа, при которых производились исследования, давление оказывает незначительное воздействие (0-2,5%) на теплопроводность растворов.

Нами были анализированы, имеющиеся в литературе уравнения, пригодные для расчета теплопроводности водных растворов щелочей. Так, для расчета теплопроводности водных растворов щелочей Ридель Л. [17] предложил следующее уравнение :

$$\lambda_э = \lambda_в + \alpha * c + \varphi(c) \qquad (3),$$

где $\lambda_в$ – теплопроводность воды для данной температуры; α – коэффициент, относящийся к ионам Na^+ и K^+ (катионам); φ(с)–выражается в [ккал(м*ч*град)$^{-1}$] или (Вт*м$^{-1}$*К$^{-1}$); С– концентрация (моль*л$^{-1}$). В той же работе Ридель Л. приводит табличные значения для катионов калия и натрия [λ_{K^+} = - 0,0072 ккал*(м*ч*град)$^{-1}$ = – 0,0083736Вт*м$^{-1}$*К$^{-1}$, λ_{Na+} = 0,000] и график зависимости φ(с) от концентрации.

Для системы H_2O - NaOH уравнение (3), при различных температурах, примет следующий вид:

$$\lambda_{э(Т)} = \lambda_{в(Т)} + \varphi(c) \qquad (4).$$

Нами были рассчитаны по этому уравнению значения теплопроводностей для системы H_2O–NaOH, в тех параметрах, при которых были проведены экспериментальные измерения теплопроводности, и проведены их сравнения.

Исследования показали, что наши данные для системы H_2O–NaOH описываются указанным выше уравнением (4) в пределах ± 1,5 %, что является, на наш взгляд, вполне удовлетворительным.

Заключение. Впервые экспериментально исследован коэффициент теплопроводности водных растворов при различных концентрациях, температурах и давлениях: гидроксида натрия [Т=293-400К, Р=0,1-15МПа, С=5%; 10%; 15%; 20% (масс. доля NaOH)].

1. Анализ полученных экспериментальных данных позволил обнаружить новые закономерности (концентрационные и температурные) в поведении теплопроводности водных растворов щелочей. Поведение теплопроводности растворов связывается с изменением структуры воды под влиянием растворенных компонентов.
2. Подробно проанализированы имеющиеся в литературе уравнения и полученные нами экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов гидроксида натрия. Установлено, что принцип аддитивности для исследованных систем не выполняется.

Литература:

1. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. - М.: Наука, 1982. - 247с.
2. *Моллаков Б.М., Арнагулиева Б.А.* Термоаккумулирующие возможности моногидрата гидроксида натрия в водных растворах // Изв. АН Туркмен.ССР, сер. физ.-техн., хим. и геологич. наук. Ашхабад.– 1987, № 5, с. 89-91.
3. *Nix R.G.* A heat – pumped thermochemical energy storage system.18 th Intersoc. Energy Convers. Eng. Cong.: Tnergy Marketplace Orlando Fla, Aug, 21 –26, 1983, Proc. vol. 4". New - York, 1983

4. *Сидоренко В.Ф.* Атомная энергетика России – состояние и перспективы. // Теплоэнергетика. - 1997, № 8, с. 2 – 5.
5. *Маргулова Т.Х., Мартынова О.И.* Водные режимы тепловых и атомных электростанций. – М.: Высшая школа, 1981.
6. *Riedel L.* Warmeleitfahigkeits messungen an natron und Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur // Chemie – Enginieur –Technik.–1951.– 23, $N_0$3.– p.59 – 64.
7. *Losenicky Z.* The thermal conductivity of aqueous solutions of alkali hydroxides // J.Phys. Chem.,1969, v. 73, N2, p. 451-452.
8. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико – химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ, Химия, Москва (1988).
9. *Филиппов Л.П.* О состоянии и задачах исследований теплопроводности газов и жидкостей. – Теплофизические свойства веществ и материалов. ГСССД. - М.: Изд – во стандартов, 1979, Вып. 13, с. 77 - 86.
10. *Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А.Н.* Измерение массы объема плотности. Издательство стандартов. М., 1982. - 527с.
11. *Киргинцев А.Н.* Растворимость неорганических веществ в воде. - Л.Химия, 1972. - 248с.
12. Патент Российской Федерации №2124717 6 G01 N25/18. / Гусейнов Г. Г. Устройство для измерения теплопроводности. Бюллетень. Изобретения. 1999, N1, с.414.
13. Патент Российской Федерации № 2096773 6 G01 N25/20. / Гусейнов Г. Г. Устройство для измерения теплопроводности Бюллетень. Изобретения. 1997,N32, часть 2, с.345.
14. *Цедерберг В.Н.* Теплопроводность газов и жидкостей. Госэнергоиздат, Москва, 1963, 408 с.
15. *Андрианова И.С., Самойлов О.Я., Фишер И.З.* Теплопроводность и структура воды. // Журн. структ. химии. 1967, т.8, № 5, с.813 – 817.
16. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: 1957. – 180с.
17. *Riedel L.* Wärmeleitfähigkeitsmessungen an natron und Kalilauge verschirdener Konzentration und Temperatur. // Chem. Ing. Tech., 1950, v.22, N.3, p.54-56.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Гусейнов Г.Г.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул. М. Ярагского, 94; e-mail: guseinovgg@mail.ru

Описывается устройство для определения теплопроводности относительным стационарным методом плоского слоя, содержащее две измерительные ячейки. Ячейки изготовлены их стали 12Х18Н10Т, снабжена сильфоном. Устройство позволяет с погрешностью ±2% определять теплопроводность твердых тел, пористых сред, насыщенных флюидами, жидкостей и их растворов в интервале температур 100-700К и давлениях до 100МПа.

Введение. Развитие науки и производства нуждается в точных данных по теплофизическим свойствам веществ, находящихся в твердом, жидком и газообразном состоянии, в частности знание их теплопроводности. Для фундаментальной науки нужны очень точные данные для: составления уравнения состояния, выявления механизмов переноса тепла в твердых телах и жидкостях, изучению фазовых переходов 1-го и 2-го рода, исследованию размерных эффектов и.т.д. А для народного хозяйства нужны данные по новым веществам, а также данные по исследованным системам при высоких концентрациях, температурах и давлениях. Отсутствие данных связано с отсутствием универсальных и высокоточных устройств для измерения коэффициента теплопроводности.

Чтобы восполнить этот пробел нами были разработаны устройства для измерения теплопроводности широкого класса веществ: газов, твердых тел, жидкостей, жидких растворов, пористых материалов, насыщенных флюидами, расплавов, жидких несмешивающихся растворов различных концентраций, включая высокоагрессивные и электропроводящие жидкости.

В литературе имеются оригинальные монографии [1-4] и статьи [5-13], в которых приводятся описания различных устройств для измерения теплопроводности. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками.

Постановка задачи. Цель исследования - создание высокоточного устройства, позволяющего определить коэффициент теплопроводности по относительному варианту стационарного метода плоского горизонтального слоя для широкого класса веществ, газов, твердых тел, жидкостей, жидких растворов, пористых материалов, насыщенных флюидами, расплавов, жидких несмешивающихся растворов различных концентраций, включая высокоагрессивные и электропроводящие жидкости.

При реализации абсолютного метода плоского слоя необходимо преодолевать ряд трудностей, связанных с утечкой тепла с боковой части нагревателя, применять компенсационные – охранные нагревательные блоки, что усложняет применение метода. Все это усложняет конструкцию прибора для измерения теплопроводности. При использовании абсолютного метода плоского слоя, также приходится долго ждать выхода на режим измерения теплопроводности. Избежать и преодолевать трудностей позволяет применение относительного варианта стационарного метода плоского горизонтального слоя.

Предлагаемое устройство для измерения теплопроводности содержит две зеркально - симметричные измерительные ячейки Рис.1 и Рис.2., между которыми находится рабочий нагреватель 7 (см. Рис.1.).

В этом методе тепло, выделяемое рабочим нагревателем 7 (Рис.1.), проходит через слои исследуемого вещества (образца) и образцового материала теплопроводности. Причем, необходимо создать однородный тепловой поток через исследуемое вещество, исключив при этом отвод тепла через боковую поверхность нагревателя 7 (Рис.1).

Конструкция прибора. Предлагается устройство для измерения теплопроводности рис.1.

Для измерения теплопроводности агрессивных, электропроводящих растворов, а также пористых материалов, насыщенных флюидами была изготовлены зеркально - симметричные измерительные ячейки, между которыми находится рабочий нагреватель. Схема устройства и конструкция измерительных ячеек показаны на Рис.1 и Рис.2.

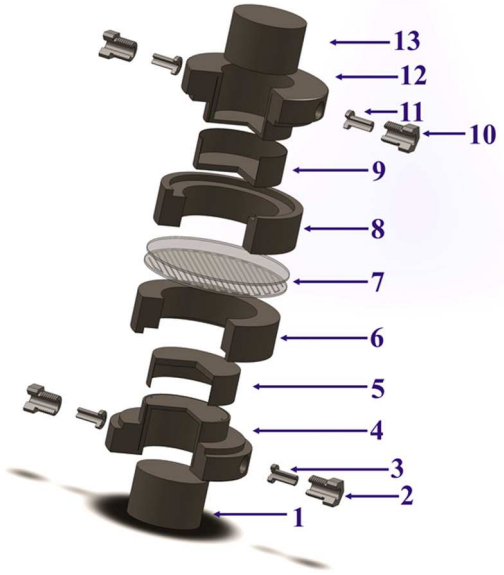


Рис.1. Конструкция устройства для измерения теплопроводности в формате 3D: разрез ячейки с указанием ее составных частей

Между двумя измерительными ячейками 1-6 и 8-13 - Рис.1. расположен нагреватель 7. Ячейки имеют одинаковые диаметры, в полостях которых располагаются исследуемый и образцовый материалы для измерения теплопроводности. В полости 5 нижней ячейки Рис.2., располагается исследуемый материал, верхней – образцовый материал для измерения теплопроводности. Образцовыми материалами могут быть плавленый кварц и полиметилметакрилат, теплопроводность которых достаточно хорошо исследована [14].

Конструкция отдельной ячейки состоит из двух дисков 1 и 6, изготовленных из стали 12Х18Н10Т, являющейся эталонным материалом по теплопроводности [15] - Рис.2.

Верхний диск *1* условно называется ”горячей” пластиной, а нижний 6 – ”холодильником”.

”Горячая” пластина имеет форму стакана с очень тонкой стенкой – перемычкой *3* толщиной от $8 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} м. В ячейке размещены две медь - константановые термопары – T_2 и ΔT (8,7). Термопара T_2 показывает температуру ”холодильника”, а термопара ΔT – перепад температуры в слое исследуемого вещества.

Определяемый из эксперимента дифференциальной термопарой градиент температуры состоит из перепада температуры на слое металла (от места

расположения спая термопар до рабочей поверхности „горячей” и „холодной” пластин) и перепада на слое исследуемого вещества.

Термоэдс термопар измеряли при помощи потенциометров постоянного тока Р363-1, имеющих класс точности 0,001.

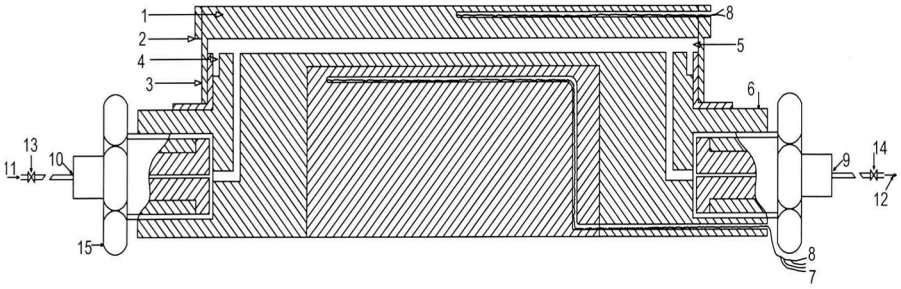


Рис.2. Ячейка для измерения теплопроводности (сталь 12Х18Н10Т) (1–верхняя – “горячая” пластина; 6–нижняя пластина – „холодильник”; 2–кольцо–ободок; 3–боковая стенка (перемычка); 4–щель; 5–полость для исследуемого вещества; 8,7– абсолютная (T_2) и дифференциальная (ΔT) термопары; 9,10 – капилляры из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; 11–впуск (газа или жидкости); 12–вывод (газа или жидкости); 13,14–вентили; 15–гайка; 16–штуцер)

Фиксированный зазор между “горячей” пластиной и ”холодильником” ячейки создается за счет регулирования высоты соединяющей их перемычки 3. В зазор 5 образуемый ”горячей” 1 и ”холодной” 6 пластинами и перемычкой 3 помещается исследуемое вещество.

При измерении теплопроводности исследуемое вещество полностью герметизировано в зазоре между ”горячей” и ”холодной” пластинами, перемычкой и сильфонами (см. рис.2), что исключает контакт исследуемого вещества с электроизмерительными частями установки. Расположение жидкости или газа в нижней ячейке, не способствует возникновению конвекции е ней, т.к. тепло передается от верхней горячей пластины в сторону нижней.

Насыщение ячейки (Рис.2) исследуемым раствором, жидкостью или пористого вещества производили по каналам, находящимся в „холодильнике” 11,12 и выходящим в пространство 5, образованным „горячей” 1, „холодной” 6 пластинами и перемычкой 3 Рис.3. Размеры зазора менялись от $1{,}505 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}915 \cdot 10^{-3}$ м.

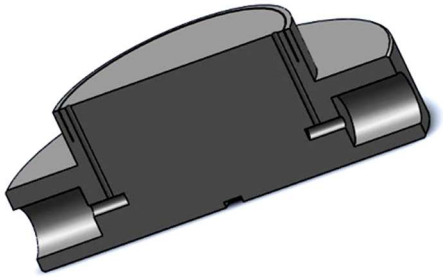


Рис.3. Конструкция и разрез ячейки для измерения теплопроводности в формате 3D: разрез ячейки с изображением каналов для насыщения полости исследуемым веществом (пористый образец), жидкостью или газом

Для измерения теплопроводности веществ под давлением устройство помещается внутрь автоклава, где и создаются необходимые давления.

Для предотвращения деформации ”горячей” и ”холодной” пластин ячейка выполнена разгруженной от одностороннего давления.

Методика измерения. При измерениях теплопроводностей применяются измерительные ячейки, изготовленные из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т – Рис.1. и Рис.2.

Исследуемое вещество (образец) находится в полости 5 внутри ячейки Рис.2.

Устройство работает следующим образом: тепло, выделяемое внутренним нагревателем 7 Рис.1. в измерительном приборе для определения теплопроводности, проходит через ячейки 1-6 и 1-13 рис.1. В результате чего на слое исследуемого образца и образцового материалах возникает градиент температуры.

Считая, что тепловой поток от нагревателя 7 - Рис.1., проходит через исследуемый образец и образцовый материалы, можно написать:

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

Учитывая, что по закону Фурье для плоского слоя:

$$Q_1 = \lambda_1 \cdot (S_1 / h_1) \cdot \Delta T_1 \quad (2)$$

$$Q_2 = \lambda_2 \cdot (S_2 / h_2) \cdot \Delta T_2 \quad (3)$$

где Q, Q_1, Q_2 - количество теплоты выделенное, соответственно, внутренним нагревателем 7 Рис.1., и прошедшее через исследуемый образец и образцовый материал;

$S = S_1 = S_2$ – эффективная рабочая поверхность исследуемого образа и образцового материала, [$м^2$];

λ_1 и λ_2 - теплопроводность исследуемого образа и образцового материала, [Вт/(м·К)];

h_1 и h_2 - толщина исследуемого образа и образцового материала, [м];

ΔT_1 и ΔT_2 - перепады температуры на слое исследуемого образа и образцового материала, [К].

Тогда формула для определения теплопроводности исследуемого материала с учетом (1), (2) и (3) примет следующий вид:

$$\lambda = (Q - Q_2) / [\lambda_2 \cdot (S_2 / h_2) \cdot \Delta T_2] \quad (4)$$

При оценке перепада температуры на слое исследуемого вещества учитывалось падение температуры на толщине металла, от концов термопары (от спая) до рабочих поверхностей „горячей” и „холодной” пластин устройства для измерения теплопроводности:

$$\Delta T = \Delta T_{изм} - \Delta T_{м} \quad (5),$$

где $\Delta T_{изм}$ - перепад температуры, измеренный дифференциальной термопарой,

$\Delta T_{м}$ – перепад температуры по толщине металла.

Температуру определяли при помощи медь - константановых термопар, которые индивидуально градуировались по образцовому платиновому термометру сопротивления.

Погрешность определения коэффициента теплопроводности не превышающей 2%.

Выводы. Разработано устройство для измерения теплопроводности, содержащее измерительную ячейку. Устройство работает по относительному варианту стационарного метода плоского горизонтального слоя, позволяет определять теплопроводность твердых, жидких и газообразных веществ в широкой области параметров состояния, включая критическую область.

Устройство содержит измерительный прибор и ячейку, снабженную сильфоном.

Применение же отдельной ячейки позволяет измерять этим устройством большой спектр веществ в широком интервале параметров состояния.

Устройство не имеет аналогов у нас в стране и за рубежом.

Устройство позволяет с погрешностью, не превышающей 2%, исследовать теплопроводность жидкостей, жидких растворов, твердых тел,

пористых материалов, насыщенных флюидами в интервале температур 100-700К и давлениях до 100 МПа, включая окрестности фазовых переходов и критического состояния вещества.

Литература:

1. *Цедерберг В.Н.* Теплопроводность газов и жидкостей. Госэнергоиздат, Москва, 1963, 408 с.
2. *Шашков Л.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.М.* Методы определения теплопроводности и температуропроводности. Энергия, Москва, 1973, 336 с.
3. *Осипова В.А.* Экспериментальное исследование процессов теплообмена. Энергия, Москва, 1979, 320 с.
4. *Филиппов Л.П.* Явления переноса. Изд-во МГУ, Москва, 1986, 120 с.
5. *Амирханов Х.И., Адамов А.П.* Теплоэнергетика, 10, 69-72 (1963).
6. *Расторгуев Ю.Л., Ганиев Ю.А.* ИФЖ, 33, 64-74 (1977)
7. *Литвиненко И.В., Литвиненко В.В.* Укр. физ. ж., 12, 203-207 (1967).
8. *Nagasaka Y., Nagashima A.J.* Phys.E: Instrum., 14, 1435-1439 (1981).
9. *Castro C.A. N., Calado J.C. G., Wakeham W.A.* J. Phys. E: Sci., Instrum., 9, 1073-1080 (1976).
10. *G. Wang G., Venart J., Prasad R.C.* High Temperatures-High Pressures, 1991, 23, 351- 361 (1991).
11. *Kitabe S., Kobayashi Y., Nagasaka Y* High Temperatures–High Pressures, 21, 219-224 (1989).
12. *Assael M.J., Charitidou, Georgiadis G.P.* Ber. Bunsenges. Phys, Chem., 92, 627-631 (1988).
13. *Mostert H.R., Van den Berg, P.S.* Van den Gulik. Rev. Sci. Instrument, 60, 3466 – 3472 (1989).
14. *Сергеев О.А.* Метрологические основы теплофизических измерений. Издательство стандартов, Москва, 1972, 156 с.
15. *Амасович Е.С., Пелецкий В.Э.* Теплофизика высоких температур, 20, 891-896 (1982).

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕГО ФОНДА СКВАЖИН И КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Темиров В.Г., Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.

Махачкалинский филиал ООО «Газпром проектирование»;
Махачкала, Россия; 367000, ул. Даниялова, 23; e-mail: sarkar55@mail.ru

В статье приведены результаты научно-исследовательских работ по анализу существующего фонда скважин, характеристике геотермальных вод и направлению возможного их использования на территории Республики Казахстан. Наличие большого фонда пробуренных скважин с подтвержденными ресурсами термальных вод различного теплового потенциала снижают риски, связанные с геологическими факторами и затратами на бурение скважин и создают благоприятные условия для инвестирования в развитие гоетермального производства.

Установлено, что перспективы геотермальной энергетики и других возможностей использования потенциала теплоэнергетических вод безграничны. Республика Казахстан располагает достаточно большими геотермальными ресурсами.

Наибольшие риски инвестирования в развитие гоетермального производства связаны с геологическими факторами и затратами на бурение скважин, которые не всегда оказываются продуктивными. Следует отметить, что в Республике Казахстан к настоящему времени сложилась благоприятная ситуация – на территории Республики пробурены сотни скважин, которыми подтверждено наличие потенциальных ресурсов термальных вод различного теплового потенциала.

Для выработки концептуальных схем использования геотермальных вод на территории Республики Казахстан нами были проанализированы имеющиеся материалы по геотермальным скважинам. При этом выявлялись и уточнялись их количество и местоположение. В результате изучения и обработки фондовых материалов были выявлены почти все ранее пробуренные глубокие скважины, каптирующие водоносные горизонты и комплексы с термальной водой, из которых наибольший интерес представляют скважины, расположенные в Арысском, Алматинском и Жаркентском артезианском бассейнах [1-4].

Скважины в пределах Арысского артезианского бассейна. Анализ промыслового материала показывает, что последние, целенаправленные гидрогеологические исследования на термальные воды были проведены в Арысском артезианском бассейне в 1993 году. С этого момента каких либо данных по состоянию использования действующих скважин отсутствуют [3].

Скважины, вскрывшие геотермальные воды Арысского артезианского бассейна, сосредоточены на территориях Байдибекского, Отрарского, Ордабасинского, Арысского, Туркестанского районов Южно-Казахстанской области (ЮКО).

Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Арысского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования приведены в таблице 1.

Скважины в пределах Алматинского артезианского бассейна. Скважины, вскрывшие геотермальные воды Алматинского артезианского бассейна, сосредоточены на территориях Илийского, Карасайского, Талгарского, Енбекшиказахского районов Алматинской области и в пределах г. Алматы.

Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Алматинского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования приведены в таблице 2.

Таблица 1. Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Арысского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования

№ пп	Номер скв.	Местоположение	Район, администр. подчинение	Характеристика	Направление использования
1	8тс*	Пос. Шалдар	Байдибекский	40°С, мин.1,2г/л	Горячее водоснабжение, теплоснабжение, теплично-парниковые хозяйства
2	19а*, 1тс, 2тс, 17а*, 18а, 20а (6 скв.)	Сел. Шаульдер Пос. Кокмардан	Отрарский	52°С, пресная (0,8-1,1 г/л), слабоагрессивная.	Горячее водоснабжение, теплоснабжение (существует), теплично-парниковые хозяйства
3	4а*	Пос. Маякум	Отрарский	66°С, минер. 1,2 г/л	Горячее водоснабжение, теплоснабжение
4	9а*	Сарыкольский рыбпрудхоз	Отрарский	55°С	Рыборазведение (существует)
5	7а*	Пос. Караконыр	Отрарский	61°С	горячее водоснабжение, теплоснабжение
6	15а*	Сел.Тортколь	Ордабасинский	43-47°С,	Горячее водоснабжение, теплоснабжение, теплично-парниковые хозяйства
7	12а	Пос. Амангельды	Ордабасинский	53°С	Горячее водоснабжение, теплоснабжение, теплично-парниковые хозяйства
8	1252* (вместо11а)	Сел. Бугунь	Ордабасинский	54°С	Горячее водоснабжение, теплоснабжение
9	6в*	Пос. Акдала	Арысский	74°С, пресная (0,7-0,96г/л), слабоагрессивная,	Горячее водоснабжение, теплоснабжение
10	25а*, 26а, 27а (3 скв.)	Гор.Арысь	Арысский	72-75°С, пресная (0,7-0,96г/л), слабоагрессивная,	25а - Санаторий Арысь, 26а, 27а - горячее водоснабжение, теплоснабжение, теплично-парниковые хозяйства
11	23ат*, 16а, 21ат, 24ат, 25ат (5 скв.)	Гор.Туркестан	Туркестанский	36-37°С,	Горячее водоснабжение, теплоснабжение, теплично-парниковые хозяйства
12	5а*	Пос. Жалантос	Туркестанский	52°С, мин. 0,49г/л	Горячее водоснабжение, теплоснабжение
13	8а*	Пос. Старый Икан	Туркестанский	32°С	Горячее водоснабжение, теплоснабжение

* переоборудованные и обследованные скважины.

Таблица 2. Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Алматинского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования

№ пп	Номер скв.	Местоположение	Район, администр. подчинение	Характеристика	Направление использования
1	17/87	Сел. Тургень	Енбекшиказахский	45-50°С (устье), минер. 120г/л	Бальнеология
2	2/83	Пос Боралдай	Илийский	34°С	В парниковых и тепличных хозяйствах
3	8т	Сел.Покровка	Илийский	42°С	Водолечебница (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения
4	2/80, 3/82	Верхняя Каменка, п.Каменка, Санаторий Алатау,	Карасайский	52-55°С	Бальнеология (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения,
5	23/89	Ремизовка, санаторий Коктем	Талгарский	60-70°С (пласт) 50°С (устье)	Бальнеология (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения,
6	5т	Нижняя Каменка (Калкаман)	г.Алматы Ауэзовский р-н	45°С	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения
7	1/83	Мкр. Достык (бывший пос. Дружба)	г.Алматы, Ауэзовский р-н	45°С	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения
8	3-Т	Мкр. Шанырак (рядом – Заря Востока, Улжан Квадрат улиц Северное кольцо – Рыскулова – Строительная – БАКанал)	г.Алматы, Ауэзовский р-н	60°С (устье)	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения
9	8/85	Санаторий Казахстан (МВД)	г.Алматы, Медеуский р-н	55°С (устье)	Бальнеология (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения,
10	14/86	Санаторий Алматы	г.Алматы (в 3,5 км), Бостандыкский	42°С (устье)	Бальнеология (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения,

Скважины в пределах Жаркентского артезианского бассейна. Скважины, вскрывшие геотермальные воды Жаркентского артезианского бассейна, сосредоточены на территориях Панфиловского (6 скважин) и Уйгурского (2 скважины) районов Алматинской области.

Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Жаркентского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования приведены в таблице 3.

На базе суммирования, критического анализа и оценки накопленного материала были определены основные направления и основные схемы использования геотермальных ресурсов рассматриваемых регионов. Рассмотрение информации по комплексу характеристик разведанных геотермальных ресурсов Арысского, Алмаатинского и Жаркентского артезианских бассейнов, а также по современному состоянию, региональному

размещению и использованию фонда скважин дает основание сделать следующее заключение.

Таблица 3. Перечень скважин, вскрывших геотермальные воды Жаркентского артезианского бассейна, характеристика геотермальных вод и направление возможного их использования

№ пп	Номер скв.	Населенный пункт	Район, администр. подчинение	Характеристика	Направление использования
1.	1-Т	Урочище Кундузлы, 40 км от г.Жаркент	Панфиловский	74°С, пресная	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения, горячего водоснабжения
2.	2-Т	Урочище Омбе	Панфиловский	90°С (забой), 31°С (устье), мин. 14г/л	Пруды для разведения рыбы
3.	3-Т	Урочище Омбе	Панфиловский	74°С, пресная	Пруды для разведения рыбы (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах,
4.	1-ТП	Санаторий Кермеагаш, (поселок Кермеагаш) отделение совхоза Октябрьский	Панфиловский	89°С (пластовая), мин.0,52г/л,	Бальнеология (есть ограниченное использование), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения, горячего водоснабжения, производства пара
5.	2-ТП	отделение совхоза Гвардейский	Панфиловский	87°С	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения, горячего водоснабжения, производства пара
6.	48	33 км от с.Чарын (с.Будеты)	Уйгурский	46°С (устье)	В парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения, горячего водоснабжения
7.	1046	Урочище Карадала, пос.Кольжат	Уйгурский	42°С (устье), мин.0,8г/л	Бальнеология (существует), в парниковых и тепличных хозяйствах, для теплоснабжения

Прогнозные эксплуатационные запасы термальных вод предопределяет возможные широкие перспективы их использования. Только в Алматинской области на термальные воды пробурено более 50 скважин с общим дебитом 35,5 тыс. $м^3$/сут и температурой до 96^0С. Потенциальное тепло составляет более 3600 тыс. Гкал/год или 720 тыс. т у.т.

Основные направления и сферы использования геотермальных ресурсов данных регионов, по которым на данный момент имеются достаточно надежные и удовлетворяющие потребности расчетов различных технико-технологических параметров их применения - это теплоэнергетика, водоснабжение и бальнеология.

Более ограничены возможности выбора из приведенных данных по фонду скважин объектов для рекомендации их использования в целях производства электроэнергии, даже с учетом применения бинарных технологий. Определенная перспектива такого использования геотермальных ресурсов есть только в Жаркентском районе, где температура основного водозаборного пласта составляет 93^oС и при обеспечении соответствующих условий добычи на устье может быть не ниже 90-91^oС.

Исходные данные позволяют рассмотреть несколько концептуальных направлений и схем использования геотермальной воды в целях теплоснабжения,

горячего водоснабжения сельских населенных пунктов и городских микрорайонов, а также на объектах промышленного и сельскохозяйственного назначения, расположенных вблизи скважин с комплексом характеристик, удовлетворяющим основным требованиям [5-7].

Основные схемы использования геотермальных вод на территории Республики Казахстан:

1. Одноконтурная схема, когда добываемая геотермальная вода непосредственно служит теплоносителем в сети теплоснабжения и не требует специальных технологических решений при ее утилизации.

2. Комбинированные схемы с использованием, как геотермального тепла, так и тепла от сжигания жидкого, газообразного или твердого топлива для организации тех или иных видов производств, в частности, там, где требуется пар.

3. Двухконтурные схемы в тех случаях, когда имеются ограничения экологического характера или температура геотермальной воды недостаточна для целей теплоснабжения.

Литература:

1. *Бондаренко Н.М, Канн М.С., Мухамеджанов С.М. др.* Гидрогеотермические ресурсы юга и северо-востока Казахстана. Алматы. Наука, 1988,-127с.
2. *Мухамеджанов С.М., Сыдыков Ж.С., Бондаренко Н.М., Канн М.С.*/ Подземные термальные воды Казахстана и др. Алма-Ата, 1990.– 90 с.
3. Месторождения подземных вод Казахстана. Справочник. Алматы, 1999, т.3.
4. *Сабанаев К.А., Шарафутдинов Ф.Г., Мухамеджанов С.М., Бондаренко Н.М./* Геотермальные воды Казахстана. (Южный Казахстан)/.,- М.: ВНИИгазпром, 1990, 73с. (Обз. информ. Сер.Бурение газовых и газоконденсатных скважин).
5. Проект: «Вовлечение в энергобаланс Республики Казахстан энергии термальных вод для уменьшения использования экологически вредных источников тепловой и электрической энергии», «Долгосрочная стратегия Республики Казахстан до 2030 года», «План Правительства Республики Казахстан на 2003-2006 гг.» и «Концепция экологической безопасности Республики Казахстан на 2004-2015 гг.» в рамках «Глобальные экологические проблемы: изменение климата».2003
6. Государственная Программа «Развитие возобновляемых источников энергии в Республике Казахстан на 2008-2010 годы». Министерство образования и науки, 2007.
7. Программа по энергоснабжению по Республике Казахстан на 2005-2015 годы. 2004.

КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ ТЕРМОМИНЕРАЛЬНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.

Махачкалинский филиал ООО «Газпром проектирование»;
Махачкала, Россия; 367000, ул. Даниялова, 23; e-mail: sarkar55@mail.ru

В статье приведены результаты научно-исследовательских работ по комплексному освоению термоминеральных и углеводородных ресурсов нефтегазоконденсатных месторождений, в том числе показали эффективности создания производств по комплексному освоению пластового флюида на месторождениях Западной Сибири, Астраханском и Северо-Ставрольском НГКМ. Технико-экономическими расчеты показали, что организация термоминерального производства целесообразна на многих нефтегазоконденсатных месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки, показатели коммерческой эффективности проектов создания гидроминеральных производств на всех рассмотренных месторождениях достаточно высоки.

Основными направлениями рационального использования минерально-сырьевой базы являются расширение комплексности использования минерального сырья, вовлечение в промышленную разработку его новых видов, создание безотходных и других ресурсосберегающих технологий.

На нефтегазоконденсатных месторождениях, вступающих в завершающую стадию разработки, добыча углеводородов часто осложняется обводнением, разрушением призабойной зоны пласта и другими негативными проявлениями, приводящими к выпадению в пласте жидких углеводородов и защемлению значительных объемов углеводородного сырья.

Такая ситуация сложилась на многих крупных нефтегазоконденсатных месторождениях Западной Сибири. Вследствие обводнения продуктивных отложений на базовых месторождениях (Медвежье, Уренгойское и Вуктыльское) в пластах остаются большие объемы защемленных жидких и газообразных углеводородов. По причине обводнения ликвидируются десятки технически исправных скважин, выводятся из эксплуатации отдельные участки, а иногда и месторождения в целом.

Одним из способов решения проблемы обводнения продуктивных пластов является водогазовое воздействие (ВГВ) на выпавший конденсат, позволяющее совместно с большими объемами пластовой термоминеральной воды добывать защемленный газ и выпавший конденсат.

Экономическая эффективность данного способа повышается при наличии в пластовой воде теплового потенциала и ценных микро- и макрокомпонентов. В этих условиях извлечение остаточных углеводородов из обводнённого пласта совмещается с добычей высококонцентрированной пластовой термальной воды, которая, являясь в пласте рабочим агентом, на поверхности становится источником тепла и ценного гидроминерального сырья для создания термоминерального производства.

В настоящее время из термоминерального сырья в промышленных масштабах получают йод, бром, бор, литий, уран и другие ценные элементы. Россия обладает значительными ресурсами термоминерального сырья [1]. Наиболее изученными подземными водами являются пластовые воды, добываемые попутно с нефтью и газом, и воды, локализованные в пределах

выработанных нефтегазовых месторождений и разведочных площадей на нефть и газ.

Минерализованные воды ряда нефтегазоконденсатных месторождений содержат, наряду с традиционными ценными компонентами, также редкие и благородные металлы, которые с учетом современной конъюнктуры экономически выгодно извлекать при комплексной переработке гидроминерального сырья (таблица 1).

Таблица 1. Среднее содержание ценных компонентов в пластовых водах нефтегазоконденсатных месторождений (мг/дм^3)

Компонент	Месторождение						Услов. МПК*
	Оренбургское	Вуктыльское	Астраханское НГКМ	Медвежье	Уренгойское	Северо-Ставропольское	
Натрий	58335,0	79800,0	52027,0	-	-	-	20000,0
Калий	20100,0	1110,0	167100,0	-	-	-	1000,0
Магний	4331,0	2250,0	4924,0	-	-	-	500
Йод	-	21,9	127,0	19,4	16,1	40,5	10
Бром	702,0	295,0	1433,0	-	-	-	200
Литий	14,5	-	-	2,1	-	0,14	10
Рубидий	-	-	-	1,96	1,23	-	1,0
Золото	0,011	0,003	-	0,008	0,0008	-	
Серебро	0,042	0,008	-	0,067	0,016	-	0,01
Палладий	0,024	0,011	0,002	0,009	0,009	-	

* МПК – минимальные промышленные концентрации, для благородных металлов МПК не установлены

Одним из перспективных объектов для организации совместной добычи и освоения остаточных углеводородов и пластовых термоминеральных вод являются обводнённые продуктивные отложения южной части Вуктыльского НГКМ [2], в которых сосредоточены большие эксплуатационные запасы пластовых промышленных термоминеральных вод и имеются более 20 обводненных и бездействующих скважин со всеми коммуникациями по сбору и транспортировке пластовых флюидов (эксплуатационные зоны УКПГ-4 и УКПГ-5).

Первоочередными для реализации комплексного подхода к освоению углеводородных и термоминеральных ресурсов на этом месторождении являются продуктивные отложения южного купола. В его сводовой части расположен участок по ВГВ на выпавший в пласте конденсат, на котором в течение нескольких лет проводятся испытания этой технологии и получены доказательства возможности реализации запатентованного механизма ВГВ в промысловых условиях.

Вуктыльское НГКМ относится к типу массивно-пластовых с большим этажом газоносности. По характеру насыщения углеводородными флюидами продуктивная толща делится на газоконденсатонасыщенную часть (газоконденсатная залежь), нефтяную оторочку, подстилающую газоконденсатную залежь и водонасыщенную область.

В процессе эксплуатации месторождения установлено, что по условиям разработки и геологическому строению залежь южного купола обособляется в отдельный (самостоятельный) объект разработки. Поэтому для расчетов текущих и прогнозных показателей добычи газа и конденсата была произведена оценка запасов углеводородов объемным методом.

Установленные прогнозные эксплуатационные ресурсы пластовых термоминеральных вод в южной части Вуктыльского НГКМ составляют 1,1-2,3 млн $м^3$ (3,1-6,5 тыс. $м^3$/сут). Оценка возможных темпов отбора этих вод, добываемых попутно с углеводородами, показала, что годовая добыча пластового флюида при организации здесь термоминерального производства может составлять 420-470 тыс. $м^3$/год.

Проведение целенаправленных промысловых работ по обеспечению повышения уровня добычи промышленных вод (разбуривание цементных мостов, установленных в эксплуатационные и контрольно-наблюдательные скважины для изоляции водопритоков, очистка забоев пьезометрических скважин в случае использования последних в качестве добывающих) позволит заметно повысить объёмы добычи как промышленно ценных пластовых вод (более 800 тыс. $м^3$), так и добываемых вместе с ними защемленного (и водорастворенного) газа и выпавшего конденсата.

В связи с этим, предложены варианты использования попутных и пластовых термоминеральных вод с УКПГ-4 и УКПГ-5, отличающиеся разными объемными расходами: 455 и 2200 тыс. $м^3$/год.

Попутные пластовые воды южного купола месторождения характеризуются повышенными значениями средней минерализации (210-250 г/$дм^3$) и концентраций макро- и микрокомпонентов, а также высокими дебитами с температурой флюида на устье скважин -50-70^oC, что представляет практический интерес для использования их в качестве термоминерального сырья.

Для уточнения состава и физико-химических свойств пластовых вод Вуктыльского НГКМ в Махачкалинском филиале ООО «Газпром проектирование» были исследованы пробы пластового флюида, отобранных из скважин южного купола №№ 26, 197 и 230.

Пластовая вода скважин южного купола Вуктыльского НГКМ имеет общую минерализацию 223,9 г/л и характеризуется высокими концентрациями йода (21,5 мг/л) и магния (2520 мг/л), температура флюида на устье скважин 55-65^oC. Исходя из установленных требований по минимальным концентрациям для промышленного извлечения ценных компонентов из подземных вод, именно йод и магний, наряду с тепловым потенциалом, представляют практический интерес для освоения термоминерального сырья (ТМС).

Сбор и транспортировку пластовой воды планируется осуществлять с использованием существующих коммуникаций. Для разделения углеводородов и попутной пластовой воды предусмотрена предварительная сепарация продукции скважин без охлаждения газожидкостной смеси с последующей её подачей в существующую систему обезвоживания при низких температурах.

Учитывая, что температура исследуемых промышленных вод составляет в среднем 57^oC, концентрации йодид-иона – 21,5 мг/л, магния – 2520 мг/л, наиболее обоснованным из рассмотренных способов извлечения йода является воздушно-десорбционный метод, извлечения магния – осадительный с помощью известкового молока.

По результатам технологических исследований и с учетом выполненных ранее работ разработана технологическая схема извлечения ценных компонентов с использованием теплового потенциала и установлена принципиальная возможность получения из пластовых промышленных вод Вуктыльского НГКМ йода марки «Ч» и оксида магния марки «Ч». Степень извлечения йода в товарный продукт составляет 87,5 %, магния – 87,0 %.

Проект создания опытно-промышленного производства по совместному

освоению углеводородного и термоминерального сырья в южной части Вуктыльского месторождения характеризуется достаточно высокими показателями экономической эффективности.

Кроме того, совместная добыча остаточных углеводородов и пластовых термоминеральных вод на Вуктыльском НГКМ и использование последних в качестве термоминерального сырья позволит, наряду с получением дополнительной прибыли, продлить срок эксплуатации месторождения и увеличить коэффициент извлечения остаточных углеводородов.

На Уренгойском НГКМ выполнен комплекс научно-исследовательских работ по доразработке обводненных участков при совместном освоении углеводородов и пластовых промышленных вод. Обоснованы технико-технологические решения по совместной добыче остаточных углеводородов и пластовых промышленных вод на выбранных обводненных объектах: предусматривается проведение ремонтно-восстановительных работ в скважинах, выполнение гидроразрыва с одновременным закреплением полученных трещин и пород призабойной зоны пласта и совместно-раздельная добыча углеводородов и пластовых промышленных вод с использованием внутрискважинного газлифта.

Выполнены расчеты технологических параметров внутрискважинного газлифта для условий выбранных бездействующих скважин УКПГ-8С и УКПГ-8В. Разработаны технологические решения по переработке пластовых промышленных вод с получением товарного йода и хлорида рубидия. Предусматривается переработка 312,4 (УКПГ-8С) и 568,0 (УКПГ-8В) тыс. $м^3$/год пластовых промышленных вод. Для извлечения йода принят сорбционный метод. Извлечение рубидия рекомендовано осуществлять хемосорбцией с применением феррицианида калия и азотнокислого никеля.

На основании проведенных исследований сделан вывод о технической возможности и высокой доходности создания производства по совместной добыче и освоению остаточных углеводородов и пластовых промышленных вод на Уренгойском НГКМ. Разработанные технико-технологические решения могут быть успешно реализованы при доразработке обводненных участков Большого Уренгоя с учетом общности геологических и гидрогеологических их характеристик.

Для месторождения Медвежье и Оренбургского НГКМ, отталкиваясь от результатов ранее проведенных в МФ ООО «Газпром проектирование» исследований [3-5], выполнена оценка эффективности инвестиций и установлена экономическая целесообразность создания опытно-промышленных производств по доизвлечению остаточных углеводородов и переработке термоминеральных пластовых вод.

Товарными продуктами на месторождении Медвежье являются природный газ, серебро и хлорид рубидия, теплоэнергия, на Оренбургском НГКМ – оксид магния, бромид кальция, водометанольная смесь, золото, серебро и палладий, теплоэнергия.

Аналогичные исследования проведены и по другим перспективным нефтегазоконденсатным месторождениям России. В результате выполненных научно-исследовательских работ разработаны технологические решения для совместной добычи и освоения пластовых термоминеральных вод и остаточных углеводородов, которые требуют проведения опытно-промысловых испытаний.

Экономический эффект при создании производств по совместной добыче остаточных углеводородов и подземных промышленных термоминеральных вод обеспечивается за счет получения значительных дополнительных объемов

углеводородов и ценной химической продукции при относительно малых инвестиционных и эксплуатационных затратах. Технико-экономическими расчетами установлено, что показали эффективности совместного освоения углеводородных и термоминеральных ресурсов на рассмотренных месторождениях достаточно высоки (таблица 2).

Результаты маркетингового анализа свидетельствуют о стабильном спросе на данные продукты в химической, электротехнической, пищевой промышленности, в медицине, сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства, что позволяет отметить благоприятные рыночные предпосылки для создания гидроминеральных производств на базе подземных вод нефтегазовых месторождений.

Таблица 2. Технико-экономические показатели создания производств по совместному освоению остаточных углеводородов и гидроминеральных ресурсов на месторождениях ОАО «Газпром»

Показатели	Ед. изм.	Месторождение			
		Вуктыль-ское	Уренгой-ское	Оренбург-ское	Медвежье
1. Объем пластовых вод	тыс. $м^3$/год	455,0	568,0	267,0	980,0
2. Мощность производства					
- йод	т/год	8,56	9,8		
- оксид магния	т/год	1653,0		1664,2	
- бромид кальция	т/год			201,3	
- золото	кг/год			2,32	
- серебро	кг/год			9,53	59,0
- палладий	кг/год			5,30	
- хлорид рубидия	т/год		1,0		2,36
- водометанольная смесь, 100% метанол	т/год			11000,0	
- газ природный	млн $м^3$/год	175,0	1260,0		64,11
- газовый конденсат	т/год	4920,0	358,6		
- теплоэнергия	тыс. Гкал	11,4	14,2	6,7	24,5
3. Выручка	млн руб./го	336,75	1542,1	263,0	56,2
4. Инвестиции	млн руб.	241,3	1970,9	353,08	113,2
5. Чистый доход	млн руб.	1933,3	2462,8	1199,9	313,0
6. Чистый дисконтированный доход (N=10 %)	млн руб.	548,6	995,9	309,1	69,3
7. Дисконтированный индекс доходности	отн. ед.	3,3	1,5	1,9	1,6
8. Дисконтированный срок окупаемости	лет	4,4	4,6	6,9	8,2
9. Внутренняя норма рентабельности	%	36,6	24,5	22,0	18,6

Экономический эффект от внедрения предлагаемых технических решений можно увеличить и за счет снятия низкопотенциального тепла с отработанных вод. Попутные и пластовые воды большинства месторождений имеют температуру на устье скважин 55-65^{0}С, что позволяет их использовать для теплоснабжения имеющейся инфраструктуры, технологических нужд и создания теплично-парниковых комплексов на объектах добычи углеводородов.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о технологической возможности и экономической целесообразности создания производств по совместному освоению остаточных углеводородов и пластовых промышленных термоминеральных вод на нефтегазоконденсатных месторождениях. Это позволит продлить срок эксплуатации месторождений, сохранить производственную и социальную инфраструктуру, создать новые рабочие места, увеличить коэффициент извлечения углеводородов, получить востребованную рынком продукцию, высокий коммерческий и бюджетный эффект.

Таким образом, решение проблем комплексного освоения углеводородных и термоминеральных ресурсов нефтегазоконденсатных месторождений должно войти в зону постоянного внимания отраслевых ведомств и компаний топливно-энергетического комплекса России.

Литература:

1. *Гришин Ф.А*. Промышленная оценка месторождений нефти и газа - М.: Недра, 1975.
2. *Саркаров Р. А*. Технико-экономическая оценка совместного освоения углеводородного и гидроминерального сырья в южной части Вуктыльского НГКМ / Саркаров Р.А., Белан С.И, Гусейнов Н.М. [и др.] // Газовая промышленность. - 2009 - №1 (январь).
3. *Саркаров Р. А*. Организация йодного производства на базе подземных промышленных вод Северо-Ставропольского месторождения / Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М., Перцев В.П.// Газовая промышленность. - 2010. - № 1 (январь).
4. Пат. 2438008 RU. Способ Совместной эксплуатации нескольких объектов в добывающей скважине и устройство для его осуществления / Саркаров Р.А., Темиров В.Г., Селезнев В.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Газпром». - № 20110137047; заявл. 03.09.2010; опубл.27.12.2011.
5. *Саркаров Р.А*. Технологические основы комплексной переработки пластовых промышленных вод нефтегазовых месторождений / Саркаров Р. А., Омаров М.А.//Инновационные технологии комплексной переработки богатств Туркменистана: материалы международной научно-практической конференции, 19-20 апреля 2012г. / Академия наук Туркменистана. - Ашгабат, 2012.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Зайченко В.М., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13, стр.2; e-mail: george.sytchev@gmail.com

Замещение ископаемых топлив биомассой, в том числе и частичная (при совместном сжигании угля и биомассы) – одна из приоритетных проблем современной энергетики. Перспективным направлением улучшения потребительских свойств гранулированных топлив из биомассы является торрефикация (низкотемпературный пиролиз) - нагрев перерабатываемой биомассы в бескислородной среде до температур 230–270˚С. При торрефикации происходит сушка исходного сырья и термическая деструкция гемицеллюлозы, входящей в состав биомассы. Торрефицированная биомасса может использоваться для частичной или полной замены угля в угольных котлах.

Одной из серьезных проблем лесопромышленного комплекса является утилизация неделовой древесины, накапливающейся в процессе санитарных вырубок леса. Санитарные вырубки предназначены для освобождения лесных массивов от больных и поврежденных деревьев с целью предотвращения распространения эпидемии на весь лесной массив. В частности, в последние годы подмосковные леса подверглись нашествию жука-короеда, и в текущем году вырубка пораженного леса для ликвидации дальнейшего распространения этого насекомого должна быть осуществлена на площади 32,4 тыс. га, что составляет 22 % всех очагов стволовых вредителей в стране. В пересчете на топливо это соответствует 1,5 млн. т.у.т. или 15-20 % затрат топлива на теплоснабжение Москвы и Московской области в год.

Разработка эффективных, экономически оправданных методов утилизации неделовой древесины с получением кондиционного энергетического топлива является весьма актуальной задачей, решение которой позволит не только освободить лес от больных деревьев и предотвратить миграцию жука-короеда, но и обеспечить региональную энергетику местным, экологически безопасным топливом. Такое топливо может стать частичной или полной заменой привозного угля на местных угольных котельных.

Наибольший интерес представляет современное твердое топливо, получаемое путем размельчения и гранулирования древесных отходов - пеллеты. Пеллеты обладают более высокой плотностью и теплотой сгорания. Основная проблема такого вида топлива заключается в его высокой гигроскопичности. Пеллеты должны храниться в специализированной таре, исключающей любой контакт гранул с окружающей средой. В противном случае пеллеты разрушаются и становятся непригодными для использования. Возможна частичная замена угля пеллетами при условии жесткого соблюдения требований по их хранению.

Производство пеллетизированного топлива в мире достигло нескольких миллионов тонн в год и продолжает увеличиваться. Основными сдерживающими факторами энергетического использования пеллет из различных видов биомассы являются трудности, с которыми приходится сталкиваться при организации их перевозки и хранения. Пеллеты активно впитывают влагу и при достижении влажности порядка 22–26 % теряют форму и рассыпаются. При исходной влажности древесных пеллет 6–7 % хранение в естественных условиях приводит к увеличению влажности до 18–22 %. Необходимо соблюдение специальных условий хранения, исключающих возможность контакта пеллетизированной

продукции с воздушной средой.

Одним из направлений улучшения потребительских свойств гранулированных топлив из биомассы является торрефикация, низкотемпературный пиролиз - нагрев перерабатываемой биомассы в бескислородной среде до температур 230–270°C. При торрефикации происходит не только сушка исходного сырья, но и термическая деструкция гемицеллюлозы, входящей в состав биомассы. Торрефицированная биомасса имеет удельную теплоту сгорания на 20-30 % выше, чем исходная, и обладает повышенными гидрофобными свойствами [1]. Исследования в области торрефикации ведутся во многих научных центрах ряда европейских стран и США, однако до настоящего времени промышленного процесса торрефикации не существует. Наиболее сложной проблемой при создании промышленной технологии является спонтанное повышение температуры перерабатываемой биомассы до 700–800 ^{o}C при ее нагреве до 270–280 ^{o}C. Мероприятия направленные на предотвращение этого нагрева требуют определенных затрат, которые могут не окупаться при использовании торрефицированного топлива несмотря на его более высокую теплоту сгорания и гидрофобность. Существует еще один аспект проблем, связанный с подготовкой топлива к сжиганию при замещении энергетического угля биомассой. Эта проблема связана с затратами электроэнергии на предварительный размол древесины перед подачей ее в топку угольного котла совместно с углем, либо целиком как основное топливо. Именно этот показатель энергозатрат определяет долю древесины в процессе её совместного сжигания с углем. Все виды древесного сырья требуют большего, чем у исходного угля, расхода электроэнергии на размол. Использование технологии торрефикации позволяет достигать больших значений экономии энергии по сравнению с затратами на размол исходной древесины. На рисунке 1 показаны результаты исследований, проведенных группой организаций Европы и США, в которых показано, что для торрефицированных пеллет удельный расход электроэнергии на размол практически равен расходу в типовой системе углеподготовки (область А-А для торрефицированных пеллет из различных сортов древесины).

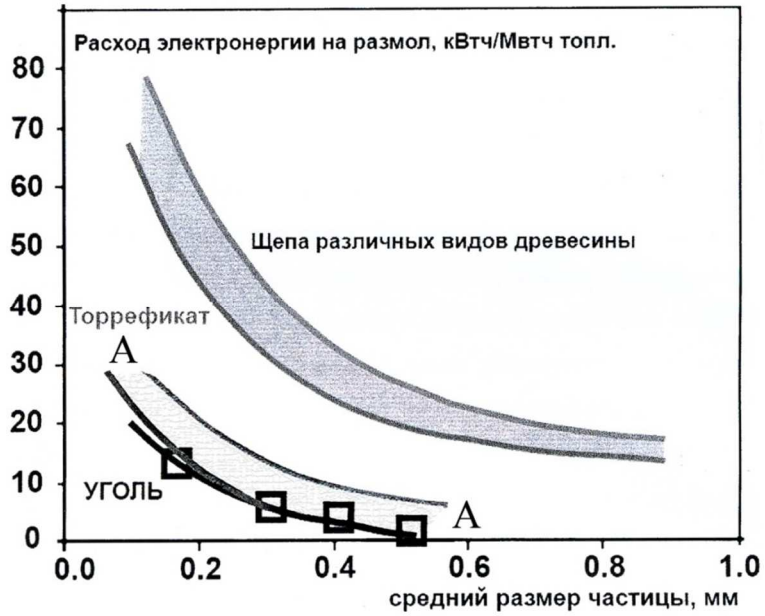


Рис.1. Расход энергии на размол топлива [2]

В ОИВТ РАН предложена новая схема промышленной технологии торрефикации с использованием газопоршневой электростанции. Наибольший

экономический эффект данной схемы обеспечиваются тем, что нагрев перерабатываемого сырья производится продуктами сгорания ГПД. В этом случае реализуется когенерационная схема использования топлива, которым в данном случае является природный газ. Газпоршневой электростанцией производится электроэнергия, а тепло отходящих газов используется для разогрева биомассы.

Реализация данной схемы потребовала отработки режимных параметров работы газпоршневой электростанции при стехиометрическом соотношении топливо-окислитесь.

Технология ОИВТ РАН позволяет по основным теплотехническим показателям приблизить пеллеты к углю в максимальной степени. Температура отжига при торрефикации определяется не только разнообразием свойств исходной древесины, но и требуемыми свойствами конечного продукта. Торрефицированный продукт является негигроскопичным и сохраняет целостность своей структуры при любых условиях хранения. Объемная плотность энергии торрефиката максимально приближена к углю, что свидетельствует о возможности замещения угля торрефицированными пеллетами.

На рис.2 приведено постатейное сопоставление всех затрат – от заготовки сырья до подачи готового топлива в котёл, выполненные для сравнения экономической эффективности использования в качестве топлива обычных и торрефицированных пеллет.

При производстве энергии решающее значение имеет только сумма всех затрат вплоть до момента сжигания топлива. В частности, представляет интерес вариант, когда предприятие–изготовитель и потребитель разделены большим расстоянием, и для доставки используется и морской, и автомобильный транспорт.

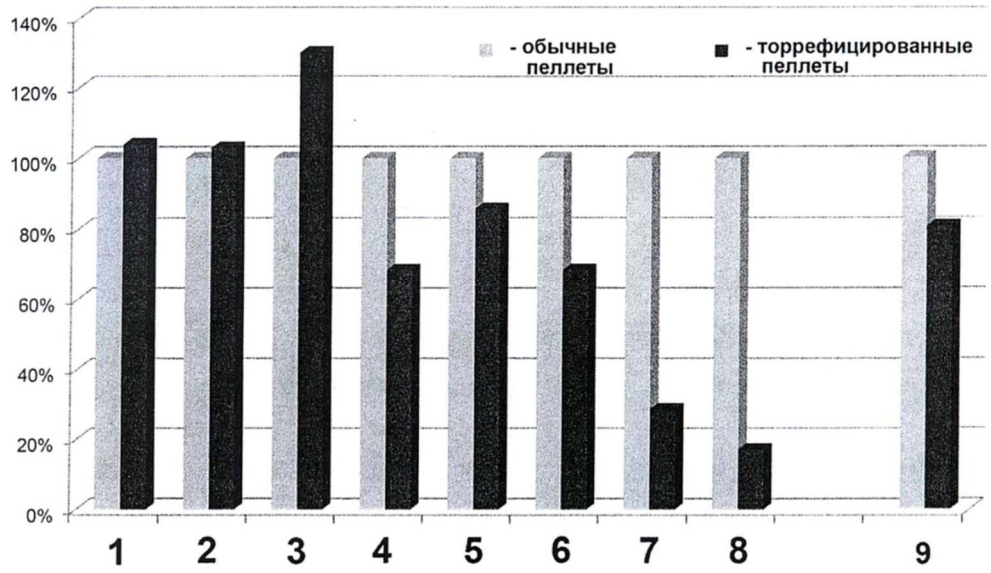


Рис.2. Сравнение затрат на производство и доставку обычных и торрефицированных пеллет (1 - заготовка сырья; 2 - транспортирование сырья; 3 - производство пеллет; 4 - промежуточное транспортирование пеллет; 5 - доставка пеллет потребителю морским транспортом; 6 - погрузочно-разгрузочные работы и хранение; 7 - хранение на электростанции; 8 - подготовка топлива к сжиганию; 9 - суммарные затраты [3])

Выполненный анализ показывает, что несмотря на то, что процесс производства торрефицированных пеллет значительно дороже, чем обычных древесных (почти на 30%), совокупность экономии по остальным составляющим затрат делает выработку энергии на базе торрефицированных пеллет более выгодной. При этом основной вклад вносит снижение транспортных расходов и

уменьшение затрат на подготовку топлива перед сжиганием на энергетической установке. При сравнении экономических параметров использованы данные литературных источников. Экономическое сопоставление с учётом схемных решений технологии ОИВТ РАН будет выполнено позднее.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Торрефикация – один из наиболее перспективных методов подготовки биомассы для энергетического использования.

Преимуществами торрефикации являются высокая теплота сгорания топлива, высокая насыпная плотность, низкий уровень влажности, отсутствие склонности к гниению, разложению, минимальная пожаро- и взрывоопасность.

Торрефицированное топливо может практически полностью заменить уголь без капитальной переделки существующих топливных систем. В тех же самых условиях щепой и необработанными пеллетами можно заменить только лишь 8-15% угля.

Литература:

1. *Бессмертных А.В, Косов В.Ф., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.* «Установка по торрефикации биомассы» - V Школа молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» - Махачкала – 2012.
2. *Dutta, Mathias A. Leon* «Pros and cons of torrefaction of woody biomass» University of Guelph. 2012.
3. *M. Wild (Wild & Partner KG)* «The ratio behind torrefaction tradeoff between additional investment & energy use vs. logistical & end user advantages» Mitteleuropaische Biomassekonferenz, Graz, January 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОГРЕВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ В ПРОЦЕССЕ ТОРРЕФИКАЦИИ

Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.

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

Торрефикация является новым технологическим процессом, способствующим улучшению и унификации теплотехнических свойств топлива из биомассы. Приведены результаты экспериментального исследования процесса торрефикации. Приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Введение. К настоящему времени производство пеллетизированного топлива в мире достигло нескольких миллионов тонн в год и продолжает увеличиваться. Основными сдерживающими факторами энергетического использования пеллет из различных видов биомассы являются трудности, с которыми приходится сталкиваться при организации их перевозки и хранения. Пеллеты активно впитывают влагу, при достижении определенной влажности, в среднем 22–26%, пеллеты рассыпаются. Необходимо соблюдение специальных условий, исключающих возможность контакта пеллетизированной продукции с воздушной средой, которая сможет явиться источником поступления влаги в пеллеты. Торрефикация (низкотемпературный пиролиз) является перспективным методом улучшения свойств гранулированных топлив из биомассы. При торрефикации при нагреве до 220–270 °С пеллеты становятся гидрофобными, способность поглощать влагу резко снижается. Оценки показывают [1], что предварительная термическая обработка позволяет экономить до 30% затрат на хранение и транспортировку за счет того, что обработанная гранулированная биомасса имеет более высокую плотность энергии. В зависимости от условий, при которых проводится торрефикация, теплота сгорания торрефицированных гранул из древесных отходов может достигать величины 19 – 23 МДж/кг, т.е. увеличивается по отношению к исходной древесине на 5-25% [1].

Для определения параметров торрефикацпии необходимо получить данные о теплотехнических свойствах перерабатываемого сырья, в частности о времени, требуемом для равномерного прогрева торрефицируемых пеллет. С этой целью были проведены измерения температурного распределения в древесной пеллете в процессе нагрева.

1. Проведение эксперимента. Схема эксперимента представлена на рисунке 1. Исходное сырье для эксперимента – древесная пеллета (диаметр – 8 мм, длина – 15 мм).

Две термопары ХК устанавливались соответственно по центру (Т1) и на поверхности пеллеты (Т2). После чего осуществлялся нагрев пеллеты в электропечи до температуры 230 °С с темпом нагрева 20 °С /мин. Изменение температуры на поверхности и в центре пеллет в процессе нагрева представлено на рисунке 2.

На рисунке 2 представлен график изменения разницы температур в центре пеллет и на поверхности в процессе нагрева. Из графика видно, что температура в центре пеллет становится равной температуре на поверхности пеллеты через 10 минут.

На свойства пеллет влияет время выдержки при температуре торрефикации. На рисунке 3 представлены фотографии пеллет, прошедших

процесс торрефикации с разной выдержкой. В результате 7-ми минутной выдержки при температуре 230 °С наблюдается потемнение только наружной поверхности пеллеты, в центральной части цвет остается неизменным, что свидетельствует об отсутствии деструкции древесины во внутренних слоях пеллеты. При выдержке в течение 17 минут пеллета приобретает равномерный темный цвет по сечению. Это означает, что процесс торрефикации закончен.

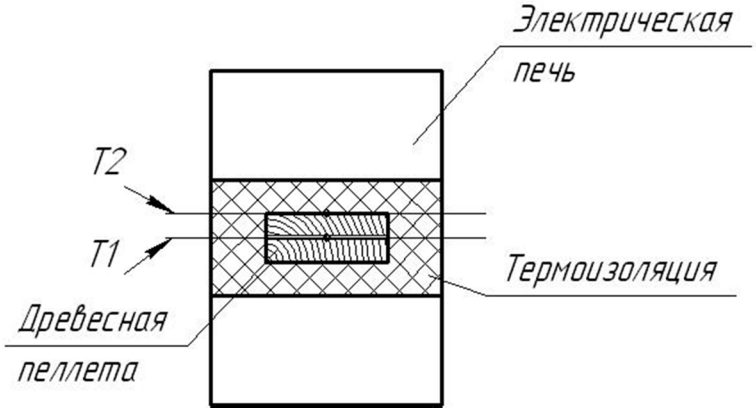


Рис.1. Схема эксперимента

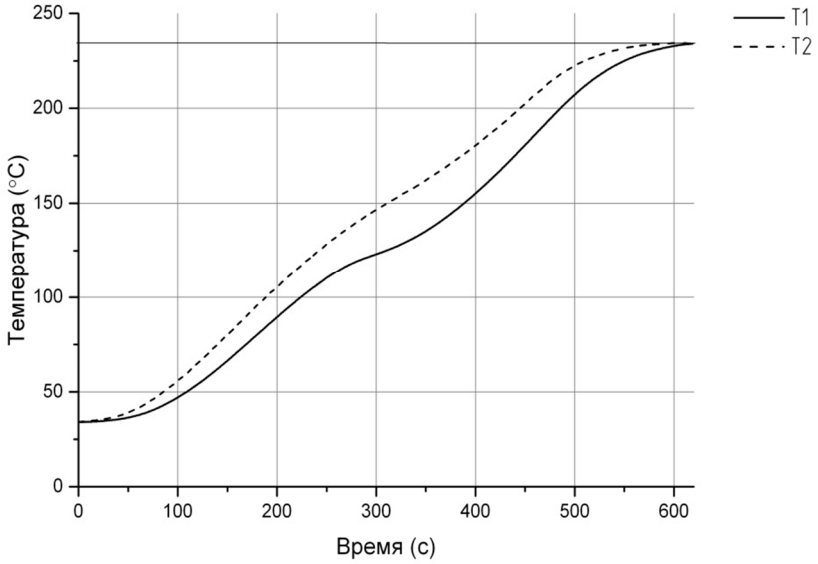


Рис.2. Изменение температур на поверхности (Т2) и в центре (Т1) пеллеты в процессе нагрева

Рис.3. Фотографии пеллет

При переходе к опытно-промышленному объему производства торрефицированных пеллет проведение предварительных исследований исходного сырья с целью определения режимных параметров процесса не целесообразно. Необходимо иметь расчетную модель, которая позволит определять режимные параметры процесса торрефикации для конкретного сырья.

2. Математическое моделирование. Исходными данными для определения температурного поля внутри пеллеты являются теплотехнические

параметры и геометрические размеры исходного сырья. Пеллеты представляют собой цилиндры конечной длины. Заданы размеры, исходная влажность, плотность пеллет, коэффициент теплопроводности и теплоемкость в сухом состоянии. Принимаем, что внутренние источники тепла отсутствуют. В этом случае дифференциальное уравнение теплопроводности имеет вид [2]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a\nabla^2 T \qquad (1)$$

где α=λ/cρ – коэффициент температуропроводности, ∇ - оператор Лапласа.

Теплопроводность и теплоемкость пеллеты принимаются постоянными. Условия однозначности задаются в виде начальной функции распределения температур в теле и условий на границе (граничные условия). В расчетах в качестве граничных условий принималась температура окружающей среды и температура процесса торрефикации.

При рассмотрении нестационарного процесса теплопроводности в цилиндре конечной длины необходимо решить уравнение (1) для цилиндра заданного диаметра и бесконечной длины, который пересекается плоскостью бесконечной длины и толщиной, равной длине цилиндра.

Таким образом, задача разбивается на две: решение уравнения (1) для бесконечного цилиндра и для бесконечной пластины. Безразмерная температура в цилиндре конечной длины является пересечением температурных полей, т.е. произведением безразмерных температур цилиндра и пластины.

На рисунке 5 представлены результаты расчета изменения температуры в процессе нагрева древесных пеллет с размерами и характеристиками, аналогичными представленных в эксперименте, где $T1_t$ и $T2_t$ температуры в центре пеллеты и на ее поверхности соответственно. Для сравнения на графике также представлены данные, полученные в эксперименте.

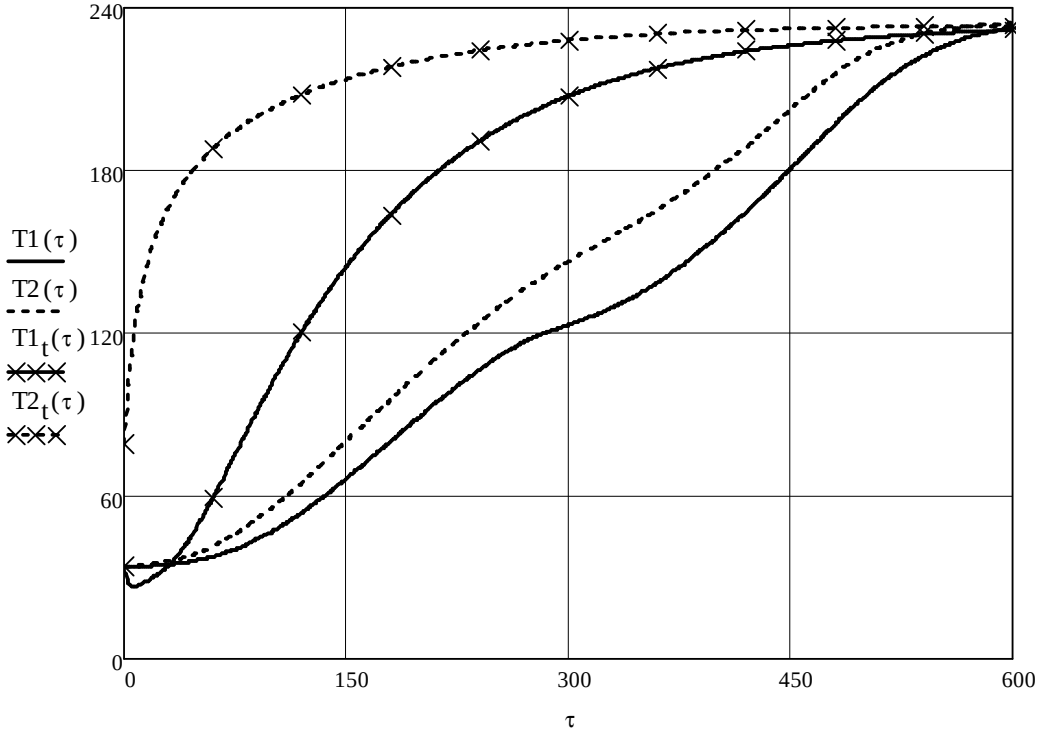


Рис.4. Расчетное и экспериментальное изменение температуры

Расчётное время прогрева пеллеты совпадает с экспериментальным. Отклонение экспериментальной кривой от расчетной связано с допущениями, принятыми при расчете.

Заключение. Таким образом показано, что возможно моделирование прогрева гранулированного топлива. Однако дальнейшие моделирование процесса торрефикации с учетом дополнительных параметров, таких как внутренние источники энергии, энергия экзотермических реакций, может дать более полную картину и точнее коррелировать с экспериментальными данными.

Литература:

1. *Kosov V.F., Kuzmina I.S., Lavrenov V.A., Zaychenko V.M.* Optimization of Pilot Torrefaction Moving Bed Plant Operating Parameters // 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2014) Book of Abstracts, October 16-19, 2014, Mugla, Turkey. P.114.
2. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник./ Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. − 512 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕПЛОГЕНЕРИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА МЕСТНЫХ И ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ТОПЛИВНЫХ РЕСУРСАХ

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Ларина О.М.

ФГБУН Объединённый институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13; e-mail: info@oivtran.ru

В докладе предложены варианты замены привозного твердого и жидкого топлива для котельных на местные топливные ресурсы. На примере Архангельской и Нижегородской областей рассмотрены необходимость и возможность задействования древесины и торфа в качестве источников тепловой энергии.

Введение. На территории России по данным Росстата на 2008г. находится более 72 тысяч котельных. Основными видами топлива, используемыми в котельных, являются привозное жидкое и твердое или газовое топливо.

В городах теплоснабжение населения осуществляется в основном за счёт ТЭЦ, а котельные устанавливаются на отдельных предприятиях и жилых комплексах для создания автономной системы энергопотребления.

Получение тепловой энергии от котельных в небольших поселениях является острой необходимостью, т.к. такие районы чаще всего не газифицированы. Ситуацию с теплоснабжением населения вне крупных городов нашей страны можно наглядно рассмотреть на примере Архангельской области.

Основное количество источников производства тепловой энергии в области (83 %) – мелкие котельные, большинство из которых являются муниципальной собственностью [1]. 50 % котельных работают на дровах и древесных отходах, 44 % котельных работают на привозном топливе – каменном угле и жидком виде топлива [2]. В отдельных районах возникают трудности с завозом топлива и, как следствие, проблемы с теплоснабжением населения в осенне-зимний период. Одной из основных проблем, связанных с привозным топливом, является стоимость отпускаемой энергии. Так на территории Архангельской области находятся 63 местных дизельных электростанции (ДЭС). В связи с тем, что дизельное топливо является дорогостоящим, тарифы на производство энергии от ДЭС устанавливаются ниже экономически обоснованного уровня, при этом собственники ДЭС получают из бюджета компенсацию убытков на разницу в тарифах. Размер компенсации составляет порядка 1 млрд. руб. в год [3].

Аналогичная ситуация образовалась в Нижегородской области. В северной её части находятся 12 энергодефицитных районов, обеспечиваемых тепловой и электрической энергией за счёт средств бюджета области. В качестве источников тепловой энергии в Нижегородской области используется более 8 тысяч котельных, из которых 13 % приходится на эти 12 районов. На рисунке 1 представлена диаграмма используемого топлива в котельных в энергодефицитных районах Нижегородской области.

Из рисунка 1 видно, что привозное топливо – уголь, мазут, печное бытовое топливо (ПБТ) – являются основными для котельных. На торф отводится только 3 %. Котлы, использующие в качестве топлива дрова (33 %), требуют реконструкции или замены (рисунок 2).

Рис.1. Виды котельных по используемому топливу в 12 энергодефицитных районах Нижегородской области

Рис.2. Котел КВ-0,5, работающий на дровах, котельная Лесотехникума, г.Ветлуга, Нижегородская область

1. Основные трудности, возникающие при переводе твердотопливных котлов на местные топливные ресурсы. Существует устойчивая тенденция роста цен на энергоносители. Высокая стоимость энергоносителей, а также необходимость снижения выбросов вредных веществ заставляет предприятия искать возможности по внедрению энергосберегающих технологий, по изменению топливного баланса в сторону использования возобновляемых источников энергии.

27 декабря 2010 г. была принята Государственная программа Российской Федерации «Энергосбережение и повышения энергетической эффективности в период до 2020 года». Целью её является максимально эффективное использование природных энергетических ресурсов и потенциала энергетического сектора для обеспечения устойчивого роста экономики, повышения качества жизни населения страны и содействия укреплению её внешнеэкономических позиций [2].

Перевод котельных жилищно-коммунального хозяйства с завозимых и поставляемых в регионы традиционных видов топлива (угля, мазута, печного бытового топлива) на альтернативный вид топлива позволит снизить бюджетную нагрузку региона и сэкономить дорогостоящие топливно-энергетические ресурсы.

Одной из энергосберегающих технологий является получение тепловой энергии в котельных за счёт использования местных топливных ресурсов: торфа, древесины.

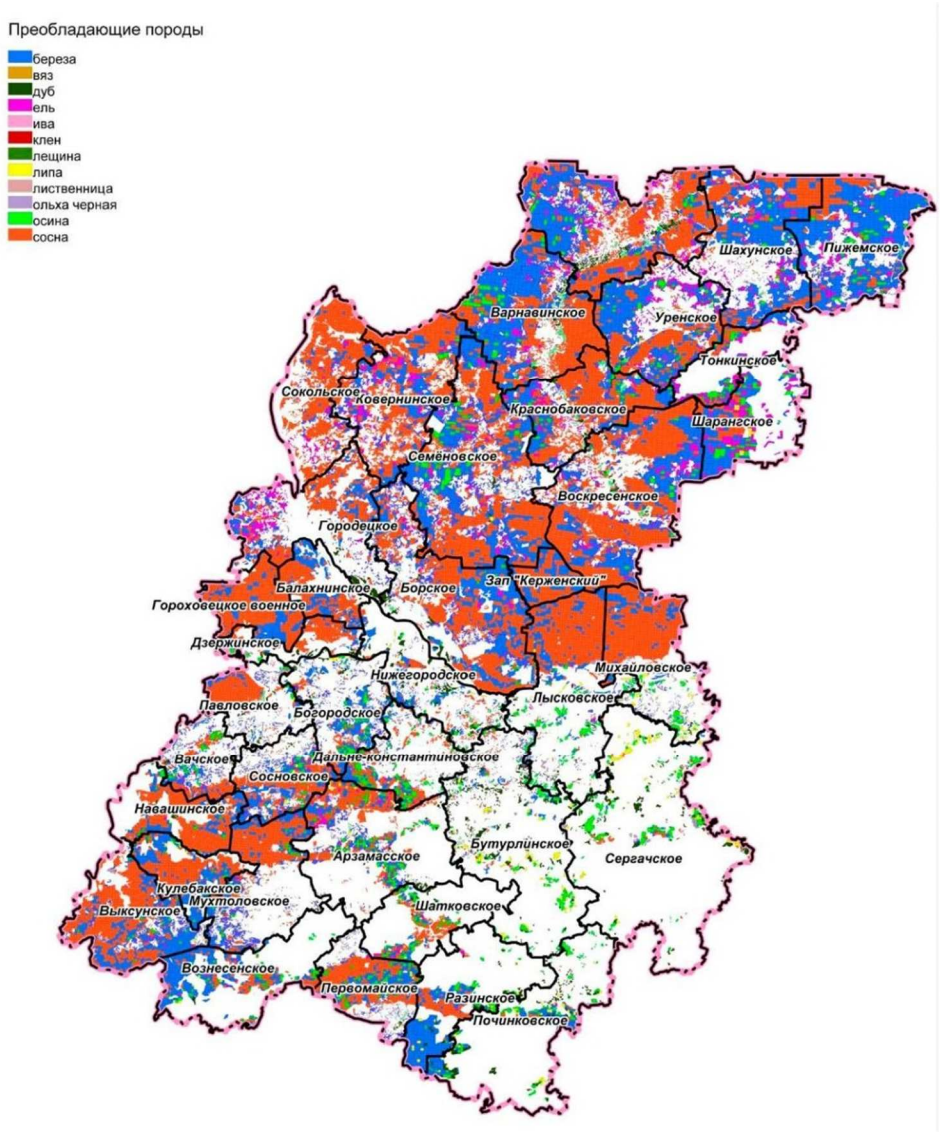


Рис.3. Карта лесов Нижегородской области [4]

Территория Нижегородской области, а особенно её северная часть, богата лесными ресурсами (рисунок 3). С экономической точки зрения использование древесины в качестве топлива для котлов будет существенно снижать затраты на транспортировку сырья. Перевод жидкотопливных и угольных котлов на местные топливные ресурсы является трудоёмким и экономически затратным процессом.

На рисунке 4 представлено изменение объёмной теплоты сгорания угольного и древесного топлив в зависимости от их влажности. Из рисунка видно, что объемная теплота сгорания угля остается постоянной – 25-27 МДж/дм^3 вне зависимости от влажности угля. А объемная теплота сгорания древесной цепы уменьшается с увеличением влажности древесины и при стандартной влажности свежесрубленного дерева 30-40 % имеет величину менее 5 МДж/дм^3, что в более чем 5 раз меньше, чем объёмная теплота сгорания угля. Таким образом, для получения одного и того же количества тепловой энергии для потребителя требуется в 5 раз больше по объёму древесной щепы, чем угля, т.е. объём топки котла должен быть увеличен.

Теплота сгорания древесного топлива может быть увеличена в 2-3,5 раза за счет использования процессов пеллетизации и торрефикации (процесс пиролиза при температуре 250 °С) (рисунок 4), что требует дополнительных финансовых вложений.

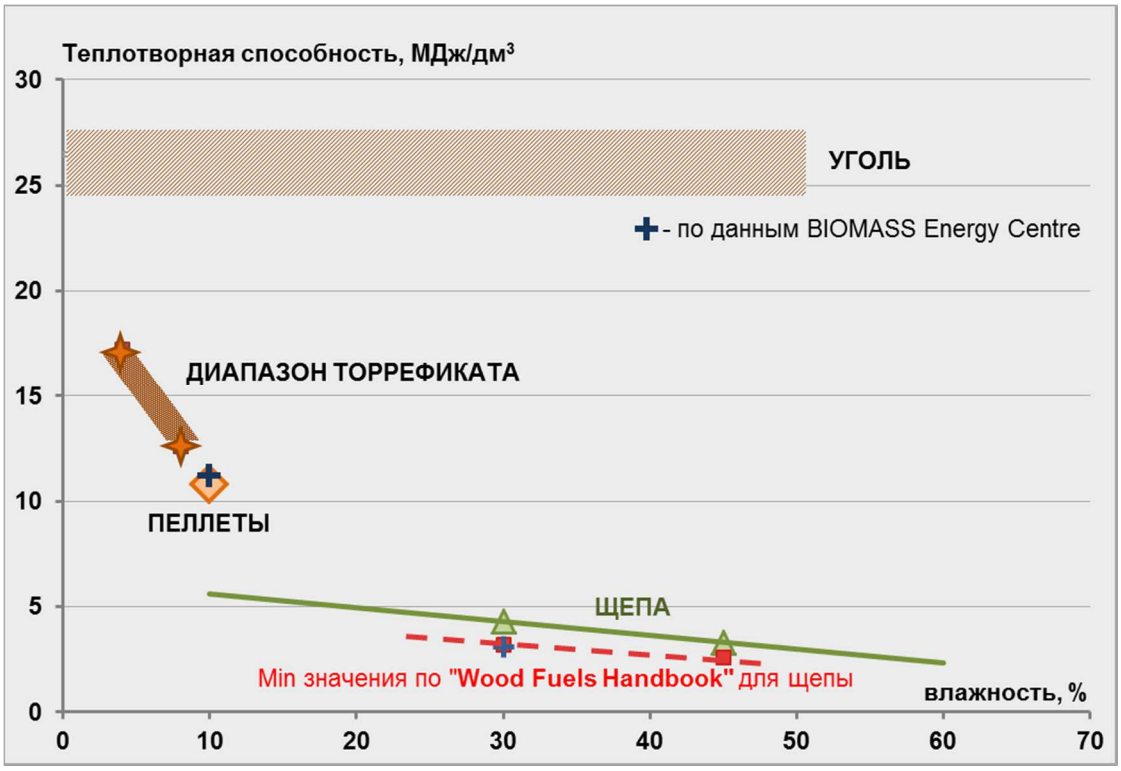


Рис.4. Изменение теплоты сгорания топлив из древесины и угля в зависимости от влажности топлива

В Архангельской области было принято решение переводить коммунальную энергетику на биотопливо - низкокачественную древесину и отходы лесопереработки [2]. Учитывая, что 44 % котельных работает на привозном жидком и твердом топливах, реконструкции или замене подлежит значительная часть котлов. Благодаря вкладу инвесторов и муниципальных бюджетов идет работа по замене котлов в котельных, закрытию старых котельных и строительстве новых, работающих на биотопливе. Такой способ перехода на местные топливные ресурсы является финансово затратным, т.к. найти инвесторов сложно и не каждый бюджет области или района может позволить себе такие большие финансовые вложения.

2. Вариант перевода жидкотопливных котлов на местные топливные ресурсы. Существует и другой способ перехода на местные топливные ресурсы. Особенно эффективно он может быть применен для жидкотопливных котлов. Он заключается в первоначальном превращении древесины в топливный газ теплотой сгорания 10-12 МДж/м^3 [5] посредством её термохимической конверсии с последующим сжиганием в котле. Для осуществления процесса подачи газа в котел потребуется замена горелки с жидкотопливной на газовую либо использование комбинированной горелки. Второй вариант горелки является наиболее удобным, так как позволяет создать запас резервного жидкого топлива (в случае, если поступление древесины в котельную по каким-то причинам прекратилось). Процесс перевода котла с одного жидкого топлива на газовое является трудоёмким, требующим отладки работы горелки. Но такой вариант возможен. В ОИВТ РАН проводятся

экспериментальные исследования по отработке перевода жидкотопливных котлов на древесное топливо.

Заключение. Перевод котельных на местные топливные ресурсы в первую очередь позволит сократить бюджетные дотации, которыми возмещались разности тарифов стоимости тепловой энергии, во-вторых, задействовать запасенные в регионах лесозаготовительные отходы, уменьшить долю привозного топлива. А основная выгода от такого рода нововведений заключается в обеспечении населения небольших районов бесперебойной подачей тепловой энергии, вне зависимости от времени года и погодных условий.

Литература:

1. Сайт портала по энергосбережению Энергосовет Использование биотоплива на котельных в Архангельской области. http://www.energosovet.ru/stat561.html.
2. Сайт регионального центра по энергосбережению Архангельской области. Ориентир коммунальной энергетики Архангельской области – биотопливо. http://www.aoresc.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=172:2011-10-10-08-15-35&catid=4:cat-info&Itemid=31.
3. Данные заседания экспертно-аналитического совета при Губернаторе Архангельской области 31 мая 2012 года «Состояние и проблемы развития энергетического комплекса Архангельской области».
4. Лесной план Нижегородской области, 2008 год.
5. *Батенин В.М.,. Зайченко В.М, Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо // Доклады академии наук, том 446, № 2, 2012. С. 179-182.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО ФЛЮИДА НА ПРИМЕРЕ БИНАРНОЙ СМЕСИ «МЕТАН-ПЕНТАН»

Зайченко В.М., Молчанов Д.А., Торчинский В.М.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13/2; e-mail: dmitriy.molchanov13@gmail.com

Целью данной работы является исследование особенностей течения газоконденсатных смесей в пористой среде.
Проведен обзор теорий возникновения природных углеводородов, описаны случаи восстановления запасов нефтяных месторождений. При этом восстановление пластового давления происходит за счет газоконденсата, что ведет к смене типа месторождения с нефтяного на газоконденсатный. Описаны фазовые превращения, происходящие с газоконденсатным флюидом при его фильтрации от пласта к устью скважины. Приведены результаты физического моделирования подобного процесса и получены подтверждения его колебательного характера.

Введение. Россия — страна с огромными запасами энергоресурсов, при этом часть регионов до сих пор остаются энергодефицитными. К примеру к таковым относятся Южный и Северокавказский федеративные округи. На ближайшую и среднесрочную перспективы дефицит энергии в этих округах будет увеличиваться. Поэтому единственной возможным решением проблемы энергодефицита является создание собственных энергопроизводящих мощностей. Для этого должно быть проведено ранжирование новых энергетических технологий, после чего следует сделать выбор в пользу тех решений, которые обладают оптимальными технико-экономическими показателями, т.е. обеспечивают максимальную доходность при минимальных сроках окупаемости.

К настоящему времени существует значительное количество технологий автономного энергоснабжения. Технически и экономически наиболее востребованными являются газопоршневые и газотурбинные установки. Удельные капитальные затраты на производство и введение в эксплуатацию подобных установок существенно ниже, чем у других установок автономной энергетики, таких, как фотоэлектрические и ветровые, при этом возможно обеспечение бесперебойного энергоснабжения потребителя. Это не означает, что солнечная и ветровая энергетика не имеет сфер практического использования, для всех возобновляемых источников энергии существуют свои области, где их применение оправдано. Но начинать следует с технологий, обеспечивающих максимальный экономический эффект.

1. Теории происхождения природных углеводородов. Автономность подразумевает использование местных ресурсов, а именно – малых и средних газовых и газоконденсатных месторождений. При этом вопрос об истощаемости природных углеводородов остается открытым: существуют две противоположные теории их происхождения — органическая и неорганическая. Природный газ и нефть способны к миграции внутри земной коры и ее осадочной оболочки на большие расстояния, и их скопления нередко обнаруживают вдали от предполагаемого места образования, что затрудняет определение их происхождения.

Главным аргументом абиотической теории образования нефти являются случаи обнаружения ее месторождений в вулканических, метаморфических и интрузивно-магатических породах. Особенно ярким примером является подобного месторождения является месторождение «Белый тигр» на юге

Вьетнама. Здесь осадочные породы (около 3 км) пробурили насквозь, вошли в фундамент земной коры и обнаружили нефтеносные горизонты. При этом запасы были оценены в 120 млн. тонн, но после извлечения этого количества углеводородов темпы поступления нефти снизились незначительно.

Еще одним примером является месторождение в Терско-Сунженском районе на Северном Кавказе, неподалеку от Грозного. Здесь добыча нефти началась в 1893 году, в местах естественных нефтепроявлений. Со временем приток нефти иссяк, но спустя годы вновь появился [1].

Ограниченность запасов углеводородов может привести к так называемому «пику нефти» - достижению максимально возможного общемирового темпа добычи нефти, после чего неизбежно последует его снижение. Это приведет не только к неспособности полного удовлетворения мирового спроса, но и повлечет за собой усложнение самого процесса нефтедобычи, так как для его продолжения будут требоваться все большие энергетические и экономические затраты. Наша цивилизация основана на потреблении углеводородных ресурсов, при этом происходит постоянный рост их потребления, поэтому «пик нефти» является огромной преградой для дальнейшего прогресса.

Абиогенная гипотеза в вопросе исчерпаемости мировых запасов углеводородов разделяется на слабую и сильную. Согласно слабой гипотезе, скорости образования и накопления углеводородов близка к соответствующим скоростям, описанным в биогенной теории. Поэтому, даже если данная гипотеза верна, то пик нефти рано или поздно будет достигнут, так как темпы добычи и потребления углеводородных ресурсов (сотни лет) значительно превышают темпы их генерации (сотни миллионов лет) [2].

Сильная абиогенная гипотеза утверждает, что скорость образования углеводородов достаточна высока для того, чтобы заместить все углеводородные ресурсы, добываемые человечеством. Подобные высокие скорости можно объяснить, к примеру, наличием сверх-глубокого нефтеносного горизонта, соединенного с эксплуатируемым месторождением и медленно его пополняющим.

Примечательным является тот факт, что часто восстановление пластового давления в истощенных нефтяных месторождения происходит не из-за притока с более глубоких горизонтов нефти, а за счет газоконденсата. Наиболее полно процесс возобновления запасов разработанного месторождения был изучен и охарактеризован на Алексеевском месторождении в Волгоградской области, в западной левобережной части Прикаспийской впадины. Подобные процессы наблюдались и на соседних объектах — Малышевском и Северо-Алексеевском месторождениях. На Восточно-Умётовском месторождениий в северной части Волгоградской области с 1973 г. велось бурение, со временем месторождение было выработано, его законсервировали и покинули. По прошествии 10 лет местными жителями было замечено, что из-под цементной пробки сочится нефть. Скважину вновь открыли, и оттуда пошли притоки газового конденсата. Сходные события происходили на месторождениях Зых и Говсаны в Азербайджане в юго-восточной части Абшеронского полуострова к востоку от Баку. За долгие годы разработки производство нефти значительно снизилось, однако до сих пор добывается большой объем газового конденсата, и давление внутри скважин не падает. Запасы месторождений уже дважды пытались пересчитать. По всей видимости, процесс генерации газового конденсата стимулируется расположенным поблизости грязевыми вулканами. Подобные объекты есть и в

море, к их числу относятся, например, такие известные месторождения, как Шах-Дениз и блок Азери-Чираг на Азербайджанском шельфе Каспийского моря [3].

2. Особенности разработки газоконденсатных месторождений. Эксплуатация газоконденсатных месторождений имеет свою специфику. В России месторождения подобного типа разрабатываются в режиме истощения, т.е. без поддержания пластового давления. К сожалению, при таком подходе к разработке огромные запасы газового конденсата остаются неизвлеченными, что связано с особенностями физико-химических свойств газоконденсата. При разработке газоконденсатного месторождения происходит двухфазная фильтрация пластового флюида. При этом фазовые проницаемости жидкой и газообразной фаз различны, что может привести к образованию так называемой «конденсатной пробки», препятствующей фильтрации углеводородной смеси к устью скважины. При определенных условиях образовавшаяся «пробка» может полностью перекрыть движение газоконденсатного флюида. Подобное поведение смеси обусловлено ее специфическими свойствами, а именно — наличием на фазовой диаграмме ретроградной области, т.е. области, где, в отличие от других смесей, происходит конденсация жидкой фазы при снижении давления при постоянной температуре.

Таким образом, при падении давления от пластового до давления скважины в пористой структуре пласта происходит выпадение жидкой фазы, и, за счет меньшей по отношению к газовой фазе скорости движения жидкой фазы, наблюдается накопление конденсата — образование «конденсатной пробки». При этом происходит увеличение давления со стороны пласта, что ведет, в силу ретроградных свойств флюида, к частичному испарению конденсата и снижению давления, а «пробка» сдвигается по направлению к устью скважины. При достаточном уровне пластового давления процесс повторяется, если же давление недостаточно, то «пробка» уже не может быть удалена из пласта, и, вне зависимости от остаточного содержания газоконденсата в пласте, его добыча прекращается, как обычно и происходит при эксплуатации месторождения в режиме истощения.

Явление периодического увеличения давления по ходу движения газоконденсата к скважине было показано в исследованиях лаборатории распределенной генерации № 2.1.3.1 ОИВТ РАН, т.е. система «пласт - жидкостная пробка - устье скважины» представляют колебательный контур с собственной частотой колебаний [4].

3. Экспериментальные исследования. Физическая апробация разработанной математической модели фильтрации газоконденсатного флюида в пористой среде проводилась на экспериментальном стенде «Пласт». Схема стенда представлена на рис. 1.

Модель пласта представляет собой изготовленную из нержавеющей стали трубу внутренним диаметром 8 мм и длиной 3 м, на которую через равные промежутки установлены 8 датчиков давления. Пористая структура пласта имитировалась кварцевым песком с фракционностью 0,09 — 0,125 мм.

В качестве модельной смеси газоконденсата выступала бинарная смесь «метан-пентан», при этом мольная доля метана составляла 90%, а пентана — 10 %. Подобные соотношения были выбраны для того, чтобы исследуемая смесь обладала ретроградной областью на фазовой диаграмме, что позволило получить «конденсатную пробку» при физическом моделировании.

Модельная смесь сжималась в цилиндрах высокого давления до 210 атм., что соответствует закритическому состоянию данного флюида. Затем смесь

поступала в модель пласта, при этом на выходе поддерживалось давление в 170 атм., что соответствует уже двухфазному состоянию. Перепад давления на модельном участке поддерживался постоянным для обеспечения постоянства расхода исследуемого флюида.

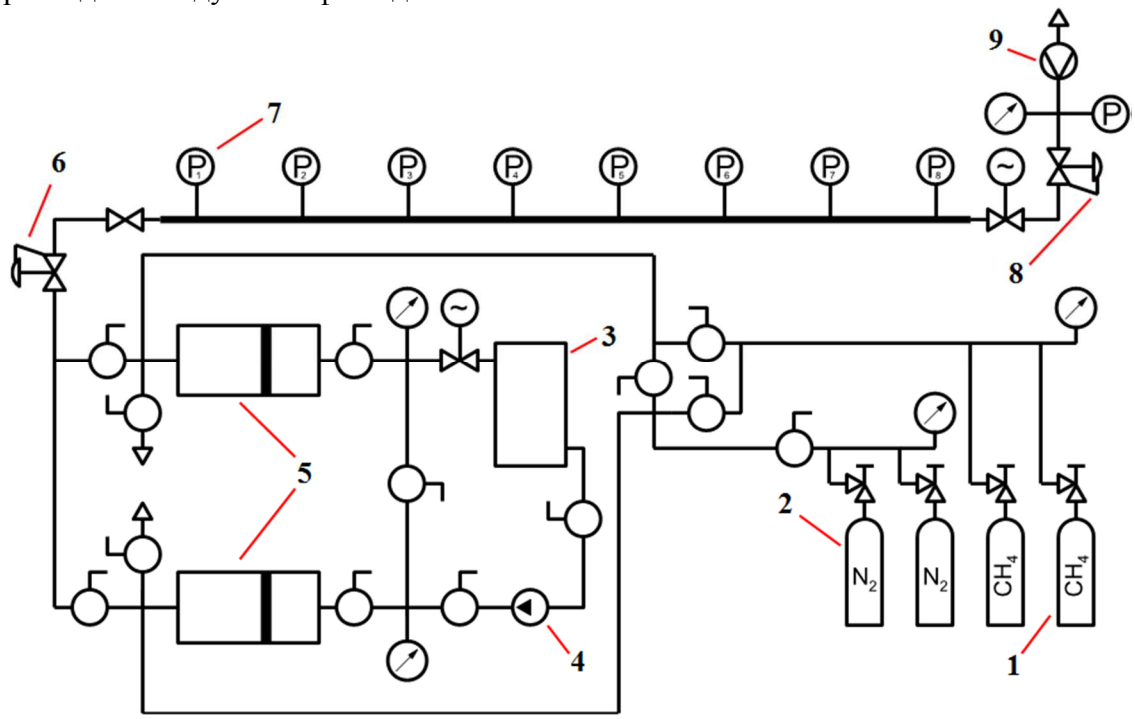


Рис.1. Блок-схема экспериментального стенда «Пласт» (1 – баллоны с метаном; 2 – баллоны с азотом; 3 – бак с водой; 4 – насос; 5 – цилиндр высокого давления; 6 – регулятор давления «после себя»; 7 – датчик давления; 8 – регулятор давления «до себя»; 9 – расходомер)

На рис.2 и рис.3 приведены графики зависимости давлений и безразмерного расхода от времени. Ближе к концу эксперимента наблюдаются периодические пики расхода, многократно превышающие его среднее значение. Период этих колебаний составляет около 120 с, при этом на графиках давления присутствуют провалы давления с таким же периодом, наблюдаемые ближе к выходу из экспериментального участка. Данные колебания свидетельствуют об образовании жидкостной пробки на расстоянии 900 мм от выхода из модели пласта, при давлении 185 атм., что для данной модельной смеси соответствует давлению перехода из закритической области в ретроградную область на фазовой диаграмме.

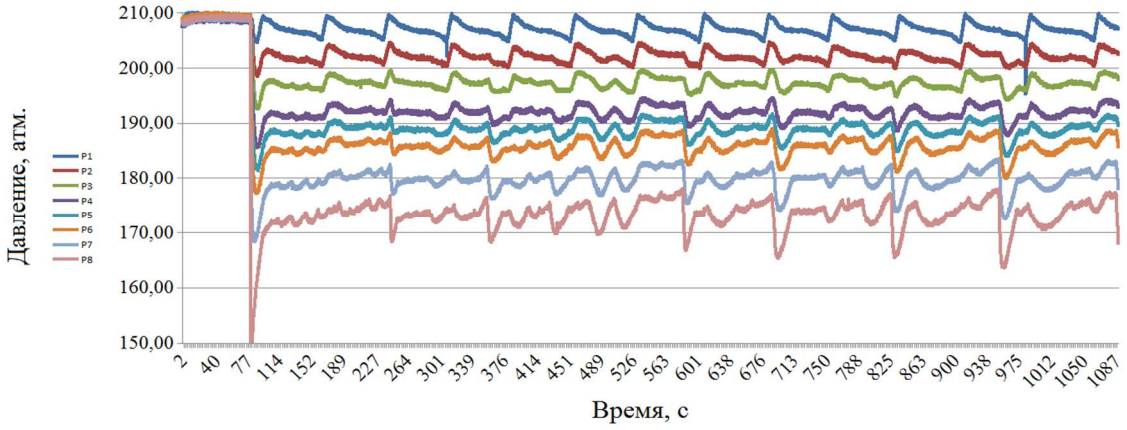


Рис.2. Графики зависимости давлений по длине трубы от времени

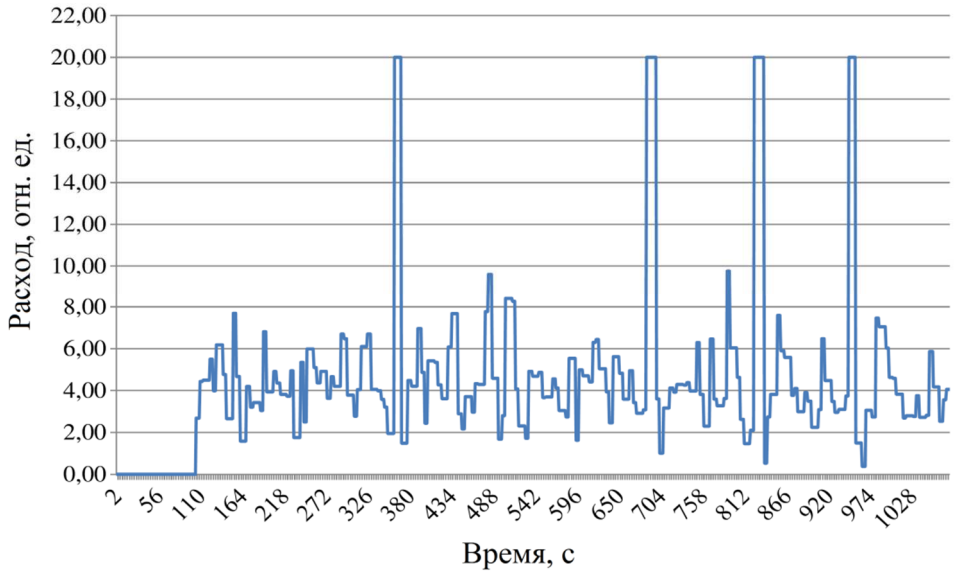


Рис. 3. График зависимости безразмерного расхода модельной смеси от времени

Заключение. Приведенные случаи восстановления пластового давления на различных месторождения позволяют сделать предположение о том, что углеводородные ресурсы могут относиться к категории возобновляемым источникам энергии.

Были проведены экспериментальные исследования одномерной двухфазной фильтрации двухкомпонентной смеси «метан-пентан». В процессе течения исследуемого флюида в пористой среде была получена «жидкостная пробка». Результаты физического моделирования согласуются с разработанной ранее математической моделью [4].

Литература:

1. *Ильясов И.К.* Особые месторождения нефти и газа // Молодёжь и наука: сборник материалов VIII всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения к. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012.
2. *Mikael Höök.* Development of oil formation theories and their importance for peak oil// Marine and Petroleum Geology Volume 27, Issue 9, October 2010, Pages 1995-2004.
3. http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=50707
4. *Качалов В.В., Майков И.Л., Молчанов Д.А., Торчинский В.М.* Газоконденсатная залежь как колебательная система осцилляторного типа // Вести газовой науки №2 (18) 2014, С.106-112.

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЧАСТНОГО ДОМА И ЭКОНОМИЯ ОТ ВНЕДРЕНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Бабаев Б.Д., Шевердиев Р.П.

ФГБОУ ВПО Дагестанский Государственный университет;
Махачкала, Россия; 367000, ул. М.Гаджиева, 43а; e-mail: bdbabaev@yandex.ru

В статье проведен теплотехнический расчет частного дома общей площадью 200 кв.м/ до и после проведения мероприятий по энергосбережению и определен годовой экономический эффект от внедрения мероприятий.

Каждый из нас мечтает о красивом, уютном и теплом доме. В то же время, все мы прекрасно понимаем, что содержание такого жилища в плане энергопотребления (освещение, работа электроприборов, обогрев) обходится весьма недешево, особенно, если учесть, что цены на энергоносители растут с каждым годом, и, судя по всему, эта тенденция будет сохраняться и в дальнейшем.

Возможно, для тех, кто живет в тропическом лесу, обогрев помещений не представляет проблемы. Для нас, живущих в холодном климате, необходимо придумывать искусственные методы сохранения тепла. В энергосбережении проблема не в том, как доставить достаточно тепла. Наша проблема в том, как сохранить это тепло.

Итак, энергоэффективность всего дома можно повысить за счет:

- разработки эффективной системы отопления;
- повышения эффективности отопительного оборудования;
- конструкции окон;
- рационального использования электроэнергии;
- утепления пола, стен и крыши.

Описание мероприятия «Установка штор из ПВХ-пленки в межрамноепространство окон» в натуральном и денежном выражении [1].

Важным элементом в домеявляются окна, которые не только обеспечивают достаточное естественное освещение, но и свежий воздух. Стоит также обратить внимание на значительную потерю тепла сквозь окна. Потери тепла в доме через окна, по данным проведенного нами расчетапри количестве окон **5** шт., достигает **0,81кВт**, что составляет **20%** от общего количества тепловых потерь в доме [1].

Энергосберегающая светопрозрачная пленка предназначена для снижения потерь радиационной части тепловой энергии через окна. Толщина пленки 80 микрон.

Пленку устанавливают в межрамное пространство, либо с внутренней стороны окна[1]. После установки создается эффект дополнительного стекла. По данным производителей пленка экономит от 15 до 30% тепла, что сравнимо с применением стеклопакетов, но при гораздо меньших затратах. Экономический эффект от внедрения данного мероприятия возможен только при наличии системы регулирования и учета тепловой нагрузки.

После осуществления данного мероприятия, по данным проведенного расчета, потери тепла в домеобщей площадью 200 кв.м. через окна снизились до **0,61 Вт**. Годовая экономия тепловой энергии после реализации мероприятия составила **25%**. А годовая экономия в денежном выражении, при тарифе на тепловую энергию 589,47 руб/Гкал, составила **530** рублей.

Описание мероприятия «Автоматизация освещения в местах общего пользования»[1]. Освещение в доме выполняет очень важную роль. Освещение влияет на окружающее пространство, от него зависит, насколько может показаться уютным интерьер дома. Однако, затраты на освещение дома сильно бьют по бюджету владельца. По данным проведенного расчета, потребление электроэнергии на освещение дома составляет **1534 кВт·ч**. Проведем ряд мероприятий, которые позволят значительно снизить затраты электроэнергии на освещение.

Освещение в туалетных комнатах, гардеробе и подсобных помещениях управляется обычными механическими выключателями. Человеческий фактор (забывчивость персонала) – причина постоянной работы осветительных приборов в этих помещениях в течение рабочего дня, несмотря на потребность в освещении в течение кратковременного периода времени.

Предлагается оснастить осветительные приборы устройствами на базе датчиков присутствия. Это усовершенствование позволит включать освещение только в случае присутствия человека в помещении. В настоящее время на рынке электротехнических устройств существует ряд недорогих изделий, позволяющих автоматизировать управление освещением.

Устройство предназначено для монтажа на стене или потолке для использования совместно с ранее установленными светильниками. Встроенное реле позволит постепенно снижать электрическую нагрузку на люминесцентные лампы накаливания, что позволит увеличить срок их службы.Установка датчиков движения и присутствия позволит сократить число часов работы системы освещения до **1-2** часов[1].

Описание мероприятия «Замена ламп накаливания на компактные люминесцентные лампы» [1]. Использование ламп накаливания для освещения помещений приводит к значительному перерасходу электрической энергии, поскольку люминесцентные или светодиодные лампы, генерирующие аналогичный по мощности световой поток, потребляют в 4-9 раз меньше электроэнергии. Соответствие мощностей ламп накаливания и компактных люминесцентных ламп приведено на рис. 1 [1].

Срок службы люминесцентных ламп в 2-3 раза больше, чем у ламп накаливания. Поскольку устанавливаются компактные люминесцентные лампы в те же цоколи, что и лампы накаливание, переоборудование системы освещения – процесс нетрудоемкий.

Рис.1. Соответствие мощностей ламп накаливания и компактных люминесцентных ламп [1]

Замена ламп накаливания на компактные люминесцентные лампы позволит снизить использование электроэнергии на работу осветительных установок. После реализации данных мероприятий, по расчетным данным, потребление электроэнергии на освещение дома составляет **253,24 кВт·ч**, т.е. годовая экономия электроэнергии на освещение составляет **80%**. В денежном выражении, годовая экономия, при тарифе на электроэнергию **5,39 руб./кВт·ч**, составляет **6900руб**.

Описание мероприятия «Улучшение теплозащитных свойствограждающих конструкций дома» [1]. Как известно, воздух, нагреваясь, поднимается наверх. Значительная часть тепла из дома уходит через крышу.

Причиной этому может быть, например, плохая изоляция, щели в кровле крыши и т.д. Из-за этого работа отопительной системы отчасти становится бесполезной. Поэтому нужно задуматься об утеплении крыши дома. Утепление дома дорогостоящая и ответственная составляющая современного строительства, поэтому важно обоснованно принимать толщину утеплителя.

Данное мероприятие направлено на снижение тепловых потерь через кровлю и может привести к изменению класса энергетической эффективности дома.

Потери тепла в доме, по данным проведенного расчета при общей площади кровли **120 кв.м**., до утеплениясоставило **2,8 кВт**.

В ходе утепления кровли утеплитель должен быть закреплен на несущих конструкциях во избежание его перемещений под собственным весом. Для крепления применяются тарельчатые дюбели или клей.

Энергетический и экономический эффекты от утепления кровель зависят от климатических условий размещения объекта.

По данным проведенного расчета, потери тепла в доме через кровлю после реализации данного мероприятия составляет**1,5 кВт**. Годовая экономия в денежном выражении составила **2548 руб**.

Наибольшая часть тепла в доме уходит через стены. По данным проведенных расчетов для нашего дома, потери тепла через стены из красного кирпича общей площадью **120 кв.м** достигает **3,3 кВт**,что составляет **35%** от общего количества тепловых потерь в доме.

Традиционные материалы, применяемые в строительстве (кирпич, бетон и т.п.), способны достаточно надёжно предотвратить потери тепла в доме только при большой толщине стен.

Например, кирпичная стена по-настоящему выполняет теплозащитную функцию аж при толщине в два метра, что экономически не целесообразно.

Отсюда вывод: чтобы стены были тоньше, но не в ущерб климату в помещении, нужно применять утеплители.

В качестве утеплителя мы использовалитрехслойную конструкцию стен из красного кирпича, пенопласта и облицовочного красного кирпича (см. рис. 2).

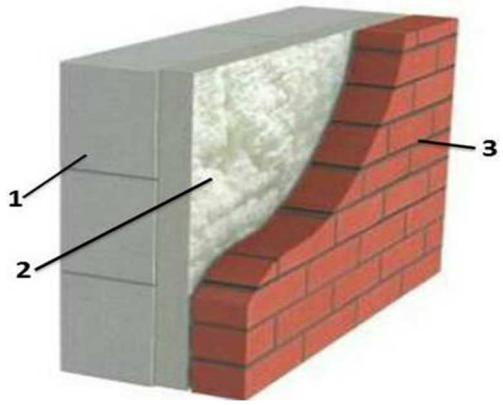


Рис.2: 1 – красный кирпич; 2 – пенопласт; 3 – слой облицовки из красного кирпича

Утепление пенопластом производится с внешней стороны стен. При этом используются плиты пенопласта, или пенополистирола – это тот же пенопласт, изготовленный по более современным технологиям. К достоинствам этого метода относятся низкая теплопроводность утепляющего слоя, простота выполнения,

устойчивость материала к влаге, хорошие звукоизоляционные свойства.

Потери тепла через стены после реализации данного мероприятия, по данным расчета, составляет **1,96 кВт**. Годовая экономия от внедрения пенопласта в денежном выражении составила **2653 руб**.

По данным проведенного расчета, потери тепла в доме через подвальные стены при общей площади **100 кв.м** составляет **1,13 кВт**. При наличии отапливаемого подвалаутепление имеет большое значение. Подвальные стены дома находятся в достаточно неблагоприятных влажностных условиях: она постоянно соприкасается с грунтом и увлажняется дождем, талыми водами и брызгами капель, падающих с крыши. По этой причине для утепления цоколя используют материалы, имеющие нулевоеводопоглощение и способные сохранять теплозащитные свойства во влажной среде. Этим требованиям полностью удовлетворяют пенопласты, имеющие замкнутые поры.Теплоизоляция подвала позволяет значительно снизить неоправданные потери тепла[1].

При водонасыщенных грунтах рекомендуется устроить дренаж для отвода воды от подвала. Дренажные трубы укладывают ниже уровня пола подвала на подушку из гравия с уклоном 3-5% и засыпают слоем гравия. Вода просачивается через гравий и попадает в дренаж, а затем в специальный колодец или канализацию.

Со стороны грунта пенопласт защищают специальными дренажными плитами, после чего выемку вновь заполняют грунтом, предварительно удалив из него крупные камни и металлические предметы.

После реализации данного мероприятия, по данным проведенного расчета, потери тепла через подвальные стены снизились до **0,46 кВт**. Годовая экономия после реализации мероприятия в денежном выражении составляет **1312 руб**.

Заключение. В России сложилась сложная ситуация с чрезмерной затратой энергетических ресурсов на коммунальное хозяйство, в частности на жилые здания.

Повышение энергоэффективности зданий является важной задачей на данный момент.

Улучшение термоизоляции важнейшим образом влияет на потенциал энергосбережения. При значительном улучшении термоизоляции происходит не только существенная экономия энергетических ресурсов государством и повышение комфортности в здании, но и значительная экономия денежных средств частных лиц, владеющих зданием. Важно помнить: сберечь одну единицу энергии гораздо лучше, чем произвести новую.

В данной работе была показана эффективность внедрения основных энергосберегающих технологийдля частного дома общей площадью 200 кв.м. в условиях РеспубликиДагестан.

На нас лежит огромная ответственность сохранить мир пригодным к проживанию людей, животных, растений, всех живых организмов. Пусть это станет нашей общей целью и целью каждого из нас!

Литература:

1. *Бухмиров В. В., Нурахов Н. Н., Косарев П. Г., Фролов В. В.* Методические рекомендации по оценке эффективности энергосберегающих мероприятий. М.: Инст. качества высш. образ. НИТУ «МИСиС», 2014. -96 с.

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ЗЕЛЕНОЙ МАССЫ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

Доржиев С.С., Базарова Е.Г.

ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства; Москва, Россия; 109456, пр. 1-й Вешняковский, 2, e-mail: Dss.61@mail.ru

Повсеместное распространение борщевика Сосновского принимает катастрофические размеры вследствие широкой и неконтролируемой экспансии в природные экосистемы, сельскохозяйственные и лесные угодья, а также городские насаждения. Эти растения теснят местные виды травянистых и кустарничковых растений вдоль дорог, линий электропередач, по берегам рек, озер и каналов, на заброшенных землях, пустырях, парках и местах массового отдыха людей. Способы борьбы с ними дорогостоящие, применяются не повсеместно, особенно тяжело проводить эти меры в отдаленных, труднодоступных местах, вследствие чего они становятся малоэффективными. Поэтому разработав различные варианты использования зеленой массы растений рода *Heracleum* с пользой для человека можно ограничить распространение и вредоносность этих растений. Один из таких вариантов - использовать зеленую массу дикорастущих растений рода *Heracleum* в качестве дешевого сырья для производства биоэтанола.

В настоящее время спрос на потребление энергоресурсов в мире стремительно растет, мировые запасы нефти и газа сокращаются, а цены на нефть увеличиваются, поэтому необходимо искать другие альтернативные источники энергии.

Одним из таких альтернативных источников является биоэнергетика, которая сейчас стала быстроразвивающейся самостоятельной отраслью современной мировой энергетики, основанная на получении топлива и энергии из биомассы, в том числе из органических отходов растительного и животного происхождения. Из всего этого сырья можно производить жидкое топливо – биоэтанол и биодизель, биогазы – метан и смесь метана с другими газами, а также твердое топливо – пеллеты и брикеты.

На данный момент больший интерес представляет жидкое биотопливо, которое используется на транспортные цели. Лидирующие позиции в производстве биоэтанола безоговорочно принадлежат Америке: США и Бразилии, развитие биодизельного топлива растет в странах Евросоюза, и лидируют там Германия, Франция, Италия.

Большая часть мирового производства этанола приходится на сахарный тростник (Бразилия) или кукурузу (США). К другим значимым культурам относятся маниока, рис, сахарная свекла и зерновые культуры. Наиболее популярным сырьем для получения биодизеля являются рапс (в странах ЕС), соя (США, Бразилия, Африка), пальмовое, кокосовое и касторовое масло (Индонезия, Филиппины), арахис (Китай, Индонезия, Япония), интерес возрастает также к ятрофе (Африка). И это далеко не полный список используемых для производства биотоплива продовольственных культур.

Для получения биотоплива можно использовать любое сырье, содержащее масла, значительное количество сахара, или материалы, которые могут быть преобразованы в сахар, например, крахмал или целлюлоза, см. табл. 1 [7].

В России, к сожалению, на большей части территории, климат диктует ограниченное количество выращиваемых растений на биотопливо. Это зерновые культуры, свекла и отходы свекловичного производства, картофель, сорго,

кукуруза, топинамбур, рапс, соя, многолетние травы, но даже из этих культур наибольшая урожайность получаются только на юге (центрально-черноземная зона) и культивируются они с целью производства продовольствия и кормов. Выращивание их на биотопливо ведет к переориентировке пахотных площадей и росту цен на продовольствие.

Таблица 1. Источники биомассы для производства биоэтанола

Культуры	Метод переработки	Биотопливо
Сахароносные культур: Сахарный тростник Сахарная свекла Сладкое сорго	Ферментация и дистилляция	Этанол
Крахмалосодержащие культуры: Кукуруза Ячмень Пшеница Рожь Картофель	Сахарообразование, ферментация и дистилляция	
Целлюлозосодержащие культуры: Просо Ива Тополь Солома с/х культур		
Масличные культуры: Рапс Масличная пальма Подсолнечник Арахис	Экстракция и этерификация	Биодизель

Решить данную проблему можно, используя растения борщевика Сосновского, которые по биологическим и химическим показателям превосходит культивируемые растения, как в России, так и в странах с тропическим и субтропическим климатом. Но есть и отрицательное свойство – вызывает ожоги при контакте с кожей человека и животного и уходит в «дичку» (растет и размножается без участия человека) [2].

В естественной флоре Европы, юго-восточной Африки и Северной Америки насчитывается до 70 видов растений борщевика Сосновского, из них 40 видов произрастают в России и странах СНГ. Растения борщевика Сосновского встречается почти везде, но больше его (26 видов) сосредоточено на Северном Кавказе. На территории России наиболее широко распространился один из самых жгучих представителей этих растений Heracleum sosnovsky.

В настоящее время во многих странах их повсеместное распространение принимает катастрофические размеры вследствие широкой и неконтролируемой экспансии в природные экосистемы, сельскохозяйственные и лесные угодья, а также городские насаждения.

Растения борщевика Сосновского относятся к семейству Сельдерейные (Apiaceae) или Зонтичные (Umbelliferae). Цикл развития: двулетники или многолетники. Корень стержневой с боковыми отверстиями, стебли толстые, полые, округлые, высотой от 1 до 5 м. Листья крупные, розетчатые с длинными зубчатыми черешками. Соцветие – сложный многолучевой зонтик. Плод – дробная двусемянка. Плодики плоские светло-коричневые с крылатками с запахом эфира. Масса 1000 семян – 12-15г. Одно растение, развивающееся в оптимальных условиях и сильно ветвящееся, способно формировать десятки тысяч семян. Ветер, вода, животные и человек - основные переносчики семян на

новые территории. Вот почему так легко растения борщевика Сосновского занял уже многие тысячи гектаров в разных регионах страны [3].

Растения борщевика Сосновского неприхотливые, холодостойкие, листья и стебли переносят заморозки -5 -6°С, хорошо перезимовывают, при достаточном снежном покрове выдерживает -35 -40°С. Весеннее отрастание листьев на второй и последующие годы начинается сразу после схода снега. Максимальный урожай зеленой массы образуется через 3-4 месяца от всходов. После скашивания быстро отрастают, формируя урожай отавы, который может быть убран еще через 3-4 месяца, т.е. за месяц до наступления морозов. В целом урожайность зеленой массы растений борщевика Сосновского от 500 ц/га и до 2000, в благоприятных условиях произрастания урожайность достигает 2500 ц/га [4].

Зеленая масса растений борщевика Сосновского характеризуется высокими кормовыми достоинствами и своеобразными химическими свойствами. В пересчете на сухое вещество в нем содержатся 10-17% сырого белка, 3-5% – жира, 10-12% – золы и много витаминов А и С. Если количество белка снижается от фазы цветения до фазы бутонизации с 20% до 10%, то содержание сахаров напротив – повышается от 10% до 31%, значительный разброс в содержании сахаров и урожайности обусловлен видовым разнообразием растений борщевика Сосновского и варьированием по фазам вегетационного периода [5].

Так как растения борщевика Сосновского обладают мощным конкурентным потенциалом (быстрый рост, развитие большой надземной массы, неприхотливость к почве, влаге и т.д.), они уже стали аборигенными растениями в нашей стране. Они теснят местные виды травянистых и кустарничковых растений на открытых пространствах - вдоль дорог, линий электропередач, по берегам рек, озер и каналов, на заброшенных землях, пустырях, парках и местах массового отдыха людей. В последние годы они окружают деревни, проникают в крупные города, в парки и даже заповедники. Во многих странах борьбу с данными растениями осуществляют следующими методами: 1) ручное или механическое выкапывание стеблекорней; 2) выкашивание; 3) стравливание путем выпаса скота; 4) использование гербицидов; 5) запашка и посев травосмесей или посадка лесных культур [5]. Но данные способы борьбы применяются не повсеместно, особенно трудно проводить эти меры в отдаленных, труднодоступных районах, вследствие чего они малоэффективны. Разработав различные методы использования зеленой массы растений борщевика Сосновского для пользы человека можно ограничить распространение и вредоносность этих растений.

Возможность использовать зеленую массу растений борщевика Сосновского в качестве сырья для производства биоэтанола обусловлено достаточно высоким содержанием в зеленой массе сахаров и высокой урожайностью. Предварительные расчеты показали, что при урожайности 50 т/га и 10% сахаров выход биоэтанола составит от 2500 л/га, при урожайности 200 т/га и 31% сахаров - 29000 л/га, а то и выше. Даже при минимальном выходе биоэтанола по сравнению со специально выращиваемыми продовольственными культурами это достаточно неплохой результат, см. табл. 2 [7].

Повсеместное распространение растений борщевика Сосновского снижает, по крайней мере, расходы по его выращиванию, а между тем именно себестоимость получения биомассы является важным критерием для рентабельности производства биотоплива.

Для производства биоэтанола сбор зеленой массы необходимо провести в период с конца бутонизации до массового цветения растений, так как в этот период содержится наибольшее количество сахаров.

Зеленая масса растений борщевика Сосновского последовательно проходит этапы технологической схемы получения биотоплива, см. на рис.1.

Таблица 2 Производство биотоплива из различного сырья

Культура	Урожайность, т/га	Содержание веществ, %	Выход л/т	Выход л/га
Сахарный тростник	65	Сахара 15%	70	4550
Сорго зерно	1,3	Крахмал 60%	380	494
Сахарное сорго	50	Сахара 18%	85	4250
Сахарная свекла	46	Сахара 24%	110	5060
Кукуруза зерно	4,9	Крахмал 65%	400	1960
Рис зерно	4,2	Крахмал 70%	430	1806
Пшеница зерно	2,8	Крахмал 55%	340	952
Маниока	12	Крахмал 24%	180	2070
Соя	2,7	Масло 22%	205	552
Подсолнечник	2,2	Масло 52%	441	970
Масличная пальма	17,8	Масло 25%	230	4092
Рапс	3,5	Масло 45%	435	1520
Топинамбур	60	Сахара 14%	67	4020
Топинамбур клубни	40	Сахара 22%	101	4040
Картофель клубни	20	Крахмал 20%	115	2400
Растения борщевика Сосновского	50-200	Сахара 10-31%	47-145	2500-29000

Растения сначала измельчают, чтобы облегчить дальнейшее отжатие из него сока. Затем он поступает на отжимный пресс. Обычно растения отжимают дважды, смачивая между первым и вторым разом водой, чтобы разбавить содержащуюся в жоме сладкую жидкость (мацерация). Максимально возможная выжимка 90-93% всего содержащегося в стеблях сахара при малом разжижении сока. Отжатый сок проходит через фильтр, где отделяются примеси, мелкие кусочки стеблей и т.п. Твердая отжатая фракция идет на производство твердого биотоплива (пиллет, брикетов).

Часть отжатого сока отбирается и подается в дрожжегенератор для культивирования дрожжей, остальное смешивается с закваской в бродильном аппарате.

Для брожения в растительный сок добавляют культуру Saccharomyces cerevisiae, которые благодаря своим ферментам (инвертазы и зимазы) перерабатывают сахарозу в этанол.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
сахароза глюкоза фруктоза

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{зимаза}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$
глюкоза/ этанол
фруктоза

В хорошо сбродившем продукте содержание этанола должно составлять не менее 10%, но и не более 13%. Концентрация остаточных сахаров - не более

0,45%, кислотность - не более 0,2%. На выход этанола, скорость его образования и физиологическое состояние культуры Saccharomyces cerevisiae большое влияние оказывает их концентрация в продукте брожения. Оптимальной концентрацией является 15-20 г в 1 л сброживаемого продукта. Это количество дрожжей быстро сбраживает сахар, обычно в течение 6-7 ч, и выход этанола достигает 57-59 л из 100 кг сбраживаемых сахаров.

Далее сбродивший продукт идет на перегонку, метод основан на том, что этанол и вода имеют разную температуру кипения. Если вода при нормальных условиях закипает при температуре в 100 градусов, то этиловому этанолу нужно для этого 78°С. Помимо воды и этанола, сбродивший продукт содержит массу примесей. Легкие начинают закипать при температуре в 68°С, а тяжелые при 85°С.

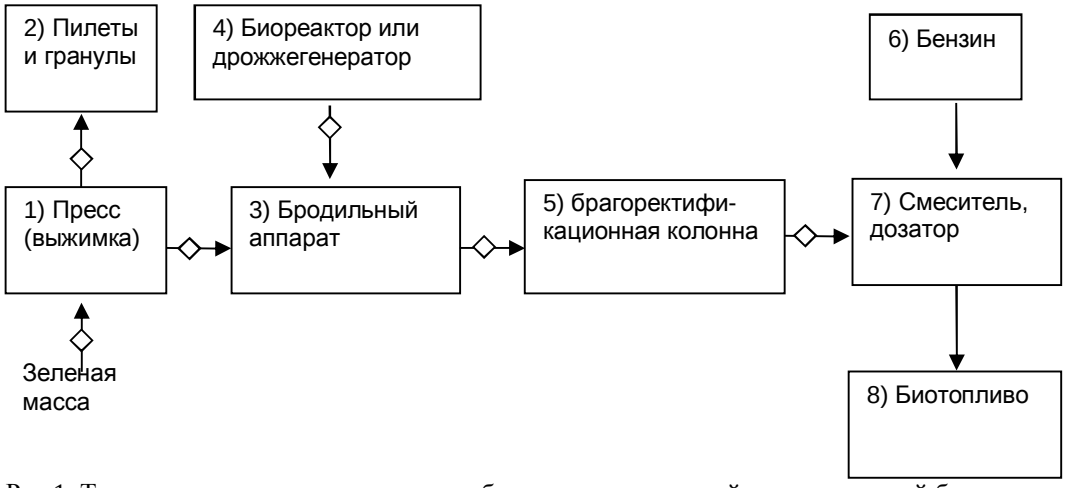


Рис.1. Технологическая схема получения биотоплива из зеленой массы растений борщевика Сосновского

Именно поэтому при перегонке сбраживаемого продукта важно добиваться такой температуры, при которой этанол уже кипит, а сивушные масла еще нет.

На выходе из брагоректификационной колонны получается этанол крепостью не более 96-96,2 %. По техническим требованиям для смесей с повышенным (более 10%) содержанием биоэтанола в моторном топливе нужно использовать абсолютный этанол, то есть полностью обезвоженный.

Оставшаяся барда идет на корм животным, так как сохранила все составные части исходного сырья, за исключением сахара, и дрожжи. Барду сушат, направляя затем на заводы, производящие комбинированные корма. На фильтрате (жидкой части) барды выращивают специальные расы кормовых дрожжей – актиномицеты, продуцирующие антибиотик биомицин и одновременно витамин В12, используемые в животноводстве.

Полученный на ректификационной колоне биоэтанол смешивается с бензином, в результате чего на выходе получаем автомобильное биотопливо. Режим дозирования бензина устанавливается в зависимости от желаемой марки топливной смеси: 1) Е5, Е7, Е10 - смеси с низким содержанием этанола (5, 7 и 10 весовых процентов, соответственно), наиболее распространённые в наши дни. В этих случаях добавка этанола не только экономит бензин путём его замещения, но и позволяет удалить вредную оксигенирирующую добавку МТБЭ, 2) Е85 - смесь 85 % этанола и 15 % бензина. Стандартное топливо для т. н. «Flex-Fuel» машин, распространённых, в основном в Бразилии и США, и в меньшей степени - в других странах. Из-за более низкой энергоплотности продаётся дешевле, чем

бензин. 3) Е95 - смесь 95 % этанола и 5 % топливной присадки, 4) Е100 - под Е100 подразумевают стандартную азеотропную смесь этанола (96 % C_2H_5OH и 4 % воды, (по весу); 96,5 % и 3,5 % в объёмных процентах).

Выводы. В нашей стране на большей части территории климат умеренный или умеренно-континентальный, поэтому выращивание одновременно высокоурожайной, достаточно сахароносной или крахмалистой культуры даже не для производства биотоплива, а лишь на продовольственные цели очень трудно и это требует не малых затрат.

Возможность использовать зеленую массу растений борщевика Сосновского в качестве сырья для производства биоэтанола обусловлено достаточно высоким содержанием в зеленой массе сахаров и высокой урожайностью. Предварительные расчеты показали, что выход биоэтанола составит от 2500 до 29000 л/га, а то и выше. Даже при минимальном выходе биоэтанола из дикорастущих растений борщевика Сосновского по сравнению со специально выращиваемыми продовольственными культурами это приемлемый результат.

Используя такие перспективные растения как Heracleum, которые по биологическим и химическим показателям превосходит культивируемые растения, как в России, так и в странах с тропическим и субтропическим климатом, можно решить проблему рентабельности производства биотоплива в России, одновременно сбор дикорастущих растений борщевика Сосновского позволит ограничить их распространение и вредоносность.

Литература:

1. Патент РФ №2458106. Биоэтанол из борщевика как дикорастущего, так и культивируемого/ Стребков Д.С., Доржиев С.С., Базарова Е.Г., Патеева И.Б.// БИ. 2012. № 22
2. *Виноградова Ю.К.* Внимание: борщевик Сосновский растение из «Черной книги». М, 2009.
3. *Социперова И.Ф.* Борщевики флоры СССР, Л.: Наука, 1984.
4. *Кулешов Н.И.* Разработка приемов возделывания борщевика Сосновского в условиях центральных районов Нечерноземной зон. Автореферат диссертации. М., 1990.
5. Гигантские борщевики – опасные инвазивные виды для природных комплексов и населения Беларуси / Н.А. Ламан, В.Н. Прохоров, О.М. Масловский. Институт экспериментальной ботаники им. В.Ф. Купревича НАН Беларусии.: Минск, 2009. – С.40.
6. Коллектив авторов «Практическое пособие по борьбе с гиганскими борьщевиками (на основе европейского опыта борьбы с инвазионными сорняками)»/ред. Ш. Нильсен, Г.П. Равн, В. Нетвинг, М. Вэйд. Hoersholm Dennmark, 2005.-43с.
7. Интернет источники: http://www.fao.org/docrep/.htm

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ДЛЯ ТЕПЛОВОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ

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

Филиал ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т Шамиля, 39а; e-mail: jakhya@yandex.ru

Для получения теплофизических данных эвтектического сплава предложена принципиально новая схема установки для определения теплофизических свойств фазопереходно-теплоемкостного теплоаккумулирующего состава на основе безводных неорганических солей с применением измерителя-регулятора ТРМ136-Р.Щ7, подключенного к персональному компьютеру через преобразователь интерфейса АС4. Полученные в цифровом формате данные зависимости температуры от времени в разных точках установки позволяют рассчитывать каждое из составляющих теплоаккумулирующего состава: фазопереходное (плавление-кристаллизация) и теплоемкостное (в твердофазном и жидкофазном состояниях). Данная установка позволяет получить достоверные результаты экспериментальных данных в цифровом формате и дает возможность полностью автоматизировать их сбор и обработку.

В настоящее время в качестве теплонакопителей для теплового аккумулирования для различных целей все более широкое применение находят эвтектические сплавы, полученные физико-химическими исследованиями многокомпонентных солевых систем. Для этого большой практический и научный интерес представляет изучение физических и теплофизических свойств не только расплавов чистых солей, но и их эвтектических сплавов, а также изучение закономерностей изменения этих свойств при кристаллизации. Необходимость получения экспериментальными и расчетными методами этих свойств эвтектических сплавов неорганических солей прежде всего связано с малой изученностью даже ранее полученных нонвариантных составов в плане определения хотя бы их элементарных физических свойств, а отсюда и практическим отсутствием в справочной литературе этих данных. Наличие физических и теплофизических свойств эвтектических сплавов имеет и большое прикладное значение при их применении как теплонакопителей, т.к. эти данные являются основой исходных данных при проектировании конкретного теплового аккумулятора для конкретных целей.

Данная работа является продолжением проводимых нами исследований в рамках темы «*Разработка энергоемких теплоаккумулирующих составов и высокотемпературных жидких теплоносителей для установок автономной системы теплоснабжения*». Исследования предприняты с целью экспериментального получения ряда физических и теплофизических свойств конкретного нонвариантного сплава в жидком и твердом состояниях. В качестве объекта исследований взят эвтектический состав, полученный исследованием системы $Na//F,Cl,NO_3$ [1]. Выбор данного объекта в первую очередь обусловлено тем, что температура плавления нонвариантного состава этой системы равна 288 ^oC. Это связано с тем, что температура плавления применяемых для автономных установок для отопления и горячего водоснабжения теплоаккумулирующих составов должна находиться в диапазоне температур жидкофазного состояния (диапазон рабочих температур) высокотемпературного жидкого теплоносителя при нормальном атмосферном давлении.

Преимущества высокотемпературного теплоносителя по сравнению с водяным паром - передача значительного количества тепловой энергии на

большие расстояния за короткий промежуток времени. Пар при температуре +300 °С будет иметь давление более 90 атм, что приводит к значительным капитальным и эксплуатационным затратам при высокой степени опасности. При этом физические свойства высокотемпературного жидкого теплоносителя позволяют доставлять тепловую энергию до потребителя при низком рабочем давлении и без значительных затрат на оборудование и его эксплуатацию, поэтому находит все более широкое применение в технологических процессах и энергетике.

По всем критериям для выбора теплоносителя наиболее приемлемыми для автономных установок для отопления и горячего водоснабжения теплоносителями являются силиконовые масла (Syltherm 800, Duratherm S, Софэксил ТСЖ-в) с диапазоном рабочих температур от -60 ºС до +400 ºС [2], которые производятся на основе термостабилизированной кремнийорганической жидкости. Эта жидкость пожаробезопасна, не имеет запаха, не токсична и имеет высокие технические параметры. Наиболее оптимальным из силиконовых масел для наших целей является масло марки Syltherm 800 с рабочим диапазоном рабочих температур от – 40 ºС до +400 ºС и плотностью при 15 ºС 0,936 г/см^3 [3]. Отсюда следует, что для автономных энергоустановок теплоснабжения с применением фазопереходно-тепрлоемкостных тепловых аккумуляторов в качестве теплонакопителей желательно использовать именно энергоемкие эвтектические сплавы с температурой плавления до +400 ºС.

Одной из основных задач для получения поставленной цели в данной работе было создание в лабораторных условиях экспериментальной установки для получения достоверной информации о физических и теплофизических свойствах теплоаккумулирующего состава. Трудности проведения физико-химических исследований для получения данных по различным параметрам (особенно по теплофизическим свойствам) теплоаккумулирующего состава главным образом связаны с тем, что для этого требуется дорогостоящее оборудование и инструментальное обеспечение, что сегодня может быть доступно только для крупных лабораторий и исследовательских центров. Кроме того, надо учесть, что даже если и есть в наличии такое оборудование, то для работы на таком оборудовании необходимы и специалисты, владеющими специальными навыками работы на нем и имеющие соответствующее базовое образование.

Основными теплофизическими параметрами теплоаккумулирующего состава, предполагаемых получить на создаваемой установке, являются фазопереходное (плавление-кристаллизация) и теплоемкостное (в твердофазном и жидкофазном состояниях) составляющие запасаемой тепловой энергии данного состава.

Разрез контейнера с теплоаккумулирующим составом для нашей установки приведен на рис. 1. Сам контейнер (1), выполнен из толстостенной трубы из нержавеющей стали (марка стали 12Х18Н10Т) диаметром 159 мм, высотой 150 мм и толщиной стенки 6,5 мм. Нагрев теплоаккумулирующего состава (3) до требуемой температуры в контейнере осуществляется электронагревателем (7), установленным в плотно прижатом положении к наружной стороне днища контейнера. Основными экспериментально получаемыми параметрами на данной установке являются данные *зависимости температуры от времени при нагревании (охлаждении)* теплоаккумулирующего состава в трех точках, а именно: 5_1 – в центре объема теплоаккумулирующего состава, 5_2 – в середине высоты внутренней боковой поверхности (граница теплоаккумулирующий состав – внутренняя боковая поверхность контейнера), 5_3

– в середине высоты внешней боковой поверхности (граница внешняя боковая поверхность контейнера – окружающий воздух). Причем термопары 5_2 и 5_3, пропущенные через керамические трубки и жестко закрепленные специальными хомутами в соответствующих точках боковой поверхности стального цилиндра, расположены на одной горизонтали в радиальном направлении. А для ввода термопары 5_1 специально в корпусе цилиндра предусмотрена тонкая металлическая трубка соответствующей длины. В качестве термодатчиков использованы стандартные хромель-алюминиевые термопары (ТХА) [4]. Вся наружная поверхность контейнера с основанием покрыта теплоизоляционным материалом *Re-therm* с коэффициентом теплопроводности 0,0011 Вт/(м·К) [5] и толщиной 3 мм, наносимым на поверхность тонкими слоями в жидком состоянии.

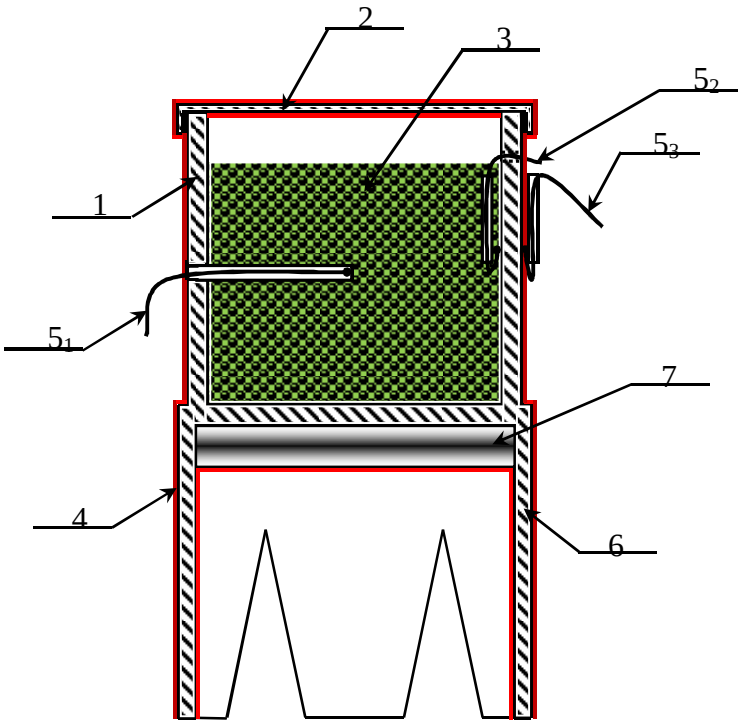


Рис.1. Разрез контейнера с теплонакопителем установки для определения теплофизических характеристик теплоаккумулирующего состава (1 – корпус контейнера с теплоаккумулирующим составом; 2 – крышка корпуса; 3 – теплоаккумулирующий состав; 4 – теплоизоляция; 5 – хромель-алюминиевые термопары; 6 – основание контейнера с теплоаккумулирующим составом; 7 – электронагреватель)

Принципиальная схема установки приведена на рис.2. Теплоаккумулирующий состав в контейнере (1) нагревается электронагревателем до плавления + 50 ºС. За все время процесса нагрева данные с термопар поступают на измеритель-регулятор шестиканальный ТРМ136-Р.Щ7, которые после преобразования в цифровом формате через преобразователь интерфейса АС4 передаются на персональный компьютер (ПК). Вес процесс прогрева выводится на мониторе ПК в виде графика зависимости *температура – время* отдельно для каждой из четырех термопар (четвертая термопара показывает температуру окружающего воздуха).

Теоретическое обоснование. Для проведения энергетических расчетов составим тепловой баланс процесса нагрева теплоаккумулирующего состава:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3 + \Delta Q_4, \quad (1)$$

где ΔQ_1 – приходная часть теплового баланса, равная тепловой энергии, выделяемой электронагревателем от момента начала нагрева, Дж, а сумма $(\Delta Q_2 + \Delta Q_3 + \Delta Q_4)$ – расходная часть теплового баланса за тот же период, Дж, причем ΔQ_2

– тепловая энергия, расходуемая на нагрев материала корпуса контейнера с основанием; ΔQ_3 – теплота, запасаемая фазопереходно-теплоемкостным аккумулятором в диапазоне температур $t_1 \div t_2$ ($t_1 < t_{ф.п.} < t_2$); ΔQ_4 – тепловые потери установки в процессе нагрева.

Теперь определим значение каждого составляющего теплового баланса.

Теплоту, выделяемую электронагревателем (ΔQ_1) в Дж, определяется по закону Джоуля-Ленца (в неподвижном металлическом проводнике вся энергия электрического тока превращается в тепло) [6]:

$$\Delta Q_1 = U \cdot I \cdot \tau, \qquad (2)$$

где **U** – напряжение в сети, В; **I** – сила тока, протекающего по спирали электронагревателя, А; τ – промежуток времени, за который измеряется количество теплоты, с.

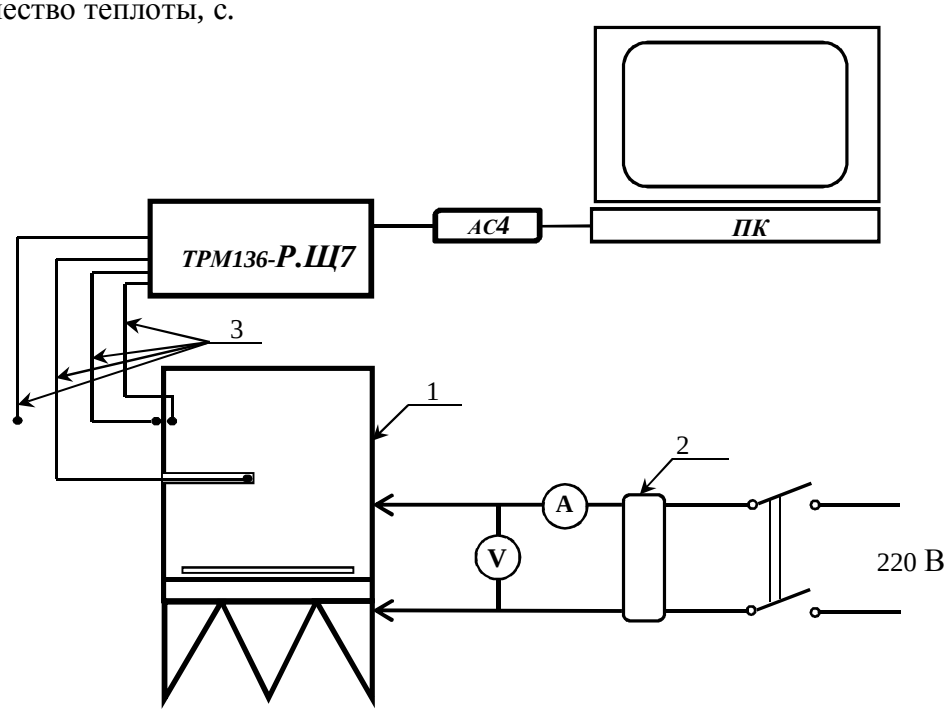


Рис.2. Принципиальная схема установки для определения теплофизических характеристик теплоаккумулирующего состава (1 - контейнер с теплоаккумулирующим составом; 2 - автоматический стабилизатор напряжения ТМ-1000VA; 3 – термопары)

Тепловая энергия, расходуемая на нагрев материала корпуса контейнера с основанием (ΔQ_2), равна изменению энтальпии этого материала при переходе его от первоначальной до конечной температуры и (при отсутствии фазового перехода и полиморфизма в этом диапазоне температур) определяется по формуле [7]:

$$\Delta Q_2 = \Delta H_2 = \int_{t1}^{t2} Cp(t)dt, \qquad (3)$$

где $C_p(t)$ – зависимость изобарной теплоемкости материала от температуры в диапазоне температур $t_1 \div t_2$. Для нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т в справочной литературе даны значения теплоемкости ее при различных температурах (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость теплоемкости стали 12Х18Н10Т от температуры

t, °C	100	200	300	400
C_p, Дж/(кг·К)	462	496	517	538

Эта зависимость хорошо описывается формулой:

$\mathbf{C_p(t) = -0{,}00065t^2 + 0{,}535t + 415}$.

Тогда

$$\mathbf{\Delta Q_2 = \int_{t1}^{t2} C_p(t)dt = \int_{t1}^{t2}(-0{,}00065t^2 + 0{,}535t + 415)dt =}$$
$$\mathbf{= (-1/3\cdot 0{,}00065t^3 + 0{,}2675t^2 + 415t)\Big|_{t_1}^{t_2}} \qquad (3.1)$$

Теплота, запасаемая фазопереходно-теплоемкостным аккумулятором ($\mathbf{\Delta Q_3}$) в диапазоне температур $\mathbf{t_1 \div t_2}$ ($\mathbf{t_1 < t_{ф.п.} < t_2}$), определяется формулой [7]:

$$\mathbf{\Delta Q_3 = \Delta H_3 = (H^o_{tфп} - H^o_{t1}) + \Delta H_{фп} + (H^o_{t2} - H^o_{tфп}) = \Delta Q_{3.1} + \Delta Q_{3.2} + \Delta Q_{3.3}}, \qquad (4)$$

где $\boldsymbol{t_{фп}}$ – температура фазового перехода. Первое слагаемое в этой формуле учитывает изменение энтальпии твердой фазы, второе – изотермического фазового перехода, а третье – жидкой фазы аккумулируемого материала. Обозначим каждое слагаемое $\mathbf{\Delta Q_3}$ через $\mathbf{\Delta Q_{3.1}}$, $\mathbf{\Delta Q_{3.2}}$ и $\mathbf{\Delta Q_{3.3}}$ соответственно. Как излагалось выше, в основном именно нахождению значений каждого из этих слагаемых для конкретного теплоаккумулирующего состава посвящена данная работа. Кроме того, далее, найдем и значение плотностей расплава и твердой фазы этого же состава, что необходимо для определения габаритов контейнера с данным теплоаккумулирующим составом.

Основная трудность нахождения значений $\mathbf{\Delta Q_{3.1}}$ и $\mathbf{\Delta Q_{3.3}}$ расчетным способом по формуле (3) заключается в том, что в справочной литературе практически отсутствуют значения изобарной теплоемкости эвтектических составов неорганических солей хотя бы при стандартных условиях, не говоря при различных температурах. Да и значения изобарной теплоемкости не всех индивидуальных солей приведены в той же справочной литературе и различных интернет-ресурсах.

Значение каждого составляющего правой части формулы (4) можно найти из формулы (1), если известно значение тепловых потерь для соответствующего процесса. Например, значение $\mathbf{\Delta Q_{3.1}}$ можно найти, если известны все остальные значения составляющих уравнения (1):

$$\mathbf{\Delta Q_{3.1} = \Delta Q_{1.1} - \Delta Q_{2.1} - \Delta Q_{4.1}}, \qquad (5)$$

где $\mathbf{\Delta Q_{1.1}}$ - тепловая энергия, выделяемая электронагревателем от момента начала нагрева до начала плавления теплоаккумулирующего состава; $\mathbf{\Delta Q_{2.1}}$ - тепловая энергия, расходуемая на нагрев материала корпуса контейнера с основанием в диапазоне температур: от начальной температуры нагрева до температуры плавления теплоаккумулирующего состава; $\mathbf{\Delta Q_{4.1}}$ – теплопотери установки за период от момента начала нагрева до начала плавления теплоаккумулирующего состава. Соответственно:

$$\mathbf{\Delta Q_{3.2} = \Delta Q_{1.2} - \Delta Q_{2.2} - \Delta Q_{4.2}}, \qquad (6)$$

$$\mathbf{\Delta Q_{3.3} = \Delta Q_{1.3} - \Delta Q_{2.3} - \Delta Q_{4.3}}. \qquad (7)$$

Значения $\mathbf{\Delta Q_{1.}}_{\boldsymbol{i}}$ можно найти, имея значения силы тока, напряжения и времени нагрева. Время нагрева с точностью до секунды мы получим по графику зависимости изменения температуры теплоаккумулирующего состава от времени на мониторе ПК (термопара 5_1). Значения $\mathbf{\Delta Q_{2.1}}$ (твердая фаза) и $\mathbf{\Delta Q_{2.3}}$ (жидкая фаза) получим расчетом по формуле (3). Теперь неизвестными остаются только значения $\mathbf{\Delta Q_{4.}}_{\boldsymbol{i}}$. Эти значения можно получить, имея под рукой зависимость температуры термопары 5_3 от времени при нагревании теплоаккумулирующего состава. Теплопотери при процессе фазового перехода кристалл-расплав ($\mathbf{\Delta Q_{2.2}}$) определяется по формуле теплопотерь при стационарном режиме (изотермический процесс) [8]:

$$\mathbf{\Delta Q_{2.2} = S_{ус}\cdot\lambda\cdot\Delta t\cdot\tau/\delta}, \qquad (8)$$

где $\mathbf{S_{ус}}$ – полная площадь поверхности теплопотерь установки, м^2, $\boldsymbol{\lambda}$ – коэффициент теплопроводности теплоизоляционного материала, Вт/(м·К), $\Delta\mathbf{t}$ –

разность температур внутри и снаружи контейнера с теплоаккумулирующим материалом, К; **τ –** продолжительность времени процесса плавления, с; **δ** – толщина теплоизоляционного материала, м.

Процессы нагрева и охлаждения материала, как известно, являются нестационарными режимами, температурное поле при которых в отличие от температурного поля при стационарном режиме, меняется во времени. Количество переданной теплоты (соответственно и теплопотери – $\Delta Q_{2.1}$ и $\Delta Q_{2.3}$) при таком режиме также непостоянно во времени.

Задача о распространении теплоты в условиях нестационарного режима в общем случае не может быть решена аналитически из-за большой ее сложности. Для решения этой задачи необходимо знать краевые условия рассматриваемой задачи. Наиболее распространенным способом задания краевых условий при решении этой задачи является способ, при котором задаются температура t_0 среды, окружающей поверхность тела (окружающего воздуха), и коэффициент теплоотдачи **α** между средой и поверхностью. Аналитическое решение дифференциальных уравнений теплопроводности возможно лишь для некоторых частных задач, из которых для данного случая имеет значение ее решение для *плоской стенки*.

Цилиндрическая стенка, у которой отношение внутреннего радиуса к ее стенке больше 8 ($r_{внутр.}/\delta_{ст.}>8$), вполне может быть рассмотрена как плоская. (В нашем случае $r_{внутр.}$= 73 мм, а $\delta_{ст.}$= 6,5 мм и $r_{внутр.}/\delta_{ст.}$ = 73/6,5 = 11,23 > 8.)

Для решения задач теплопроводности при нестационарном режиме применяется графоаналитический метод, методика аналитической части решения которого заключается в определении закона распределения температур и теплоотдачи для плоской стенки для любого момента времени. При этом расчетные уравнения записываются в форме критериальных уравнений вида [9]:

$$\Theta_{x,\tau}/\Theta_a = f_x(Bi, F_o, x/\delta); \quad (9.1)$$

$$\Theta_{S,\tau}/\Theta_a = f_S(Bi, F_o); \quad (9.2)$$

$$Q_\tau/Q_a = f_Q(Bi, F_o), \quad (9.3)$$

где $\Theta_{x,\tau}$ – распределение температур в плоской стенке для любого значения времени, равное разности температур в точке сечения стенки и окружающей среды: $\Theta_{x,\tau} = t_x - t_0$; Θ_a – начальное заданное распределение температур в стенке, равное разности температур стенки и окружающей среды: $\Theta_a = t_a - t_0$; $\Theta_{S,\tau}$ – распределение температур на поверхности стенки при ее нагревании (охлаждении), получаемое при принятии значения $x = \delta_{ст}$; Q_τ – количество теплоты, передаваемой за время **τ** стенкой при ее остывании или воспринимаемой стенкой при ее прогревании; Q_a – общая теплоотдача (или тепловосприятия) 1 м^2 стенки за время полного ее охлаждения (или прогревания), равная $Q_a = c\cdot\rho\cdot\delta_{ст}\cdot\Theta_a$ (**c** – теплоемкость в Дж/(кг·К), **ρ** – плотность в кг/м^3, $\delta_{ст}$ – полная толщина в м материала стенки, соответственно); **Bi** – критерий Био; F_o – критерий Фурье.

Особо важное значение для тепловых расчетов при нестационарных режимах теплопередачи имеют *критерии Био и Фурье*.

Критерий Био является количественной мерой интенсивности теплоотдачи с поверхности тела **α** по сравнению с интенсивностью притока теплоты изнутри тела к его поверхности, значение которого определяется по формуле [9]:

$$Bi = \alpha\cdot\delta/\lambda, \quad (10)$$

где **α** – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м^2·К); **δ** – толщина стенки, м; **λ** – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·К).

Критерий Фурье характеризует нестационарность режима теплопередачи

и определяется по формуле [9]:

$$\mathbf{F_o} = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\tau}/\boldsymbol{\delta}^2, \quad (11)$$

где $\boldsymbol{a}$ – температуропроводность материала стенки, характеризующая скорость выравнивания температуры в различных точках тела, и равная $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{\lambda}/(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{\rho})$, м^2/с; $\boldsymbol{\tau}$ – время прогревания (или охлаждения), с;); $\boldsymbol{\delta}$ – толщина стенки, м.

Значения указанных в уравнениях (9.1 – 9.3) функций от критериев **Bi** и $\mathbf{F_o}$ определяют графическим путем, для чего следует найти лишь числовые значения этих критериев. В [9] приведены графики, составленные Бурдиным Д.В. и Красовским Б.А. для функций $\boldsymbol{\Theta_{S,\tau}/\Theta_a}$ и $\boldsymbol{Q_\tau/Q_a}$ от критериев **Bi** и $\mathbf{F_o}$. Эти графики охватывают широкий диапазон изменения критериев **Bi** и $\mathbf{F_o}$, поэтому с их помощью можно рассчитать практически все возможные случаи охлаждения или прогревания стенки.

Для проведения расчетов необходимых параметров для конкретного случая неизвестным остается значение критерия Био, т.к. неизвестно значение коэффициента теплоотдачи $\boldsymbol{\alpha}$ в формуле (10). Если известно значение **Bi**, то значение $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{Bi}\cdot\boldsymbol{\lambda}/\boldsymbol{\delta}$.Значение критерия Био мы получим графически. Для этого надо иметь конкретное значение температуры на поверхности стенки в определенный конкретный момент времени от начала прогрева. А значение температуры на поверхности стенки найдем по данным зависимости температуры от времени термопары 5_3, выведенной на монитор ПК. Только для этого надо вычислить значение функции $\boldsymbol{\Theta_{S,\tau}/\Theta_a}$ по формуле:

$$\boldsymbol{\Theta_{S,\tau}/\Theta_a} = (\mathbf{t_S} - \mathbf{t_0})/(\mathbf{t_a} - \mathbf{t_0}). \quad (12)$$

Имея конкретное значение $\mathbf{F_o}$ и $\boldsymbol{\Theta_{S,\tau}/\Theta_a}$ по графику для функции $\boldsymbol{\Theta_{S,\tau}/\Theta_a} = \mathbf{f_S}\ (\mathbf{Bi,}\ \mathbf{F_o})$, графически получим конкретное значение критерия **Bi**, а оттуда по формуле (12) рассчитаем и значение $\boldsymbol{\alpha}$.

Количество теплоты, теряемой с 1 м^2 поверхности стенки ($\mathbf{Q_\tau}$), вычисляем по графику $\boldsymbol{Q_\tau/Q_a} = \mathbf{f_Q}\ (\mathbf{Bi,}\ \mathbf{F_o})$, после чего и рассчитывается конкретное значение теплопотерь $\boldsymbol{\Delta Q_{4.1}}$ и $\boldsymbol{\Delta Q_{4.3}}$.

Зная значения $\boldsymbol{\Delta Q_{4.1}}$ и $\boldsymbol{\Delta Q_{4.3}}$, по формулам (5) и (7) найдем значения теплоемкостных составляющих аккумулируемой тепловой энергии $\boldsymbol{\Delta Q_{3.1}}$ и $\boldsymbol{\Delta Q_{3.3}}$.

В настоящее время экспериментальные работы для состава из солей NaF-NaCl-$NaNO_3$ с температурой плавления +288 ^oC продолжаются. В дальнейшем планируются эксперименты и на других составах с температурой плавления до +400 ^oC.

Литература:

1. *Бабаев Б.Д.* Система NaF–NaCl–$NaNO_3$ // Журн. Неорганические материалы. – 2002, №38 (1). – С. 83 – 84.
2. http://yandex.ru/clck/jsredir?from=yandex.ru%3Bsearch%2F%3Bweb%3B%3B&text=&etext Высокотемпературные теплотехнические процессы и установки.
3. http://www.himrezalt.ru/kompany.html?id=57. Силтерм 800.
4. ГОСТ Р 8.585-2001. ГСИ. Термопары. –М.: 2002.
5. http://ecosferakazan.ru/zhidkaya-teploizolyatsiya-re-therm/printsip-deystviya.html Принцип действия RE-THERM.
6. *Калашников С.Г.* Электричество: учебн. Пособие, 6-е изд. – М.: Физматлит, 2008, 624 с.
7. *Артемов А.В.* Физическая химия. – М.: ACADEMIA, 2013, 288 с.
8. *Уонг Х.* Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: пер. с англ./ Справочник. – М.: Атомиздат, 1979. – 216с.
9. *Лариков Н.Н.* Теплотехника: Учеб. для вузов. 3-е изд. – М.: Стройиздат, 1985. – 432 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ СОЛНЕЧНО-ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ТЕПЛОВЫМ НАСОСОМ

Алхасов А.Б.[1,2], Дибиров М.Г.[2], Дибирова З.Г.[3]

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

[2]ФГБУН Филиал института высоких температур РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И. Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru

[3]ФГБОУ ВПО Московский автомобильно-дорожный технический университет Москва, Россия; 125319, Ленинградский пр., 64.

В данной работе приведены результаты изучения комбинированной солнечно-геотермальной установки, предназначенной для горячего водоснабжения и отопления экспериментального 2-х этажного жилого дома на полигоне «Солнце» ФОИВТ РАН. Установка состоит солнечного водонагревателя с площадью коллекторов 20 кв.м., теплового насоса с тепловой мощностью 16 квт., термальной скважины глубиной 100 м, теплового аккумулятора емкостью 2000 л. Исследования проводились с целью определения тепловых характеристик солнечного водонагревателя и скважины в течении года и оптимизации режимов эксплуатации теплового насоса. Исследования показали, что солнечный водонагреватель в неотопительный период полностью обеспечивает потребности дома в горячей воде. Большая часть тепла, вырабатываемой солнечными коллекторами, расходуется на разогрев грунта вокруг скважины, которая в отопительный период используется для теплоснабжения дома с помощью теплового насоса.

В России практическое применение ВИЭ существенно отстает от ведущих стран. Отсутствует какая-либо законодательная и нормативная база, равно как и государственная экономическая поддержка. Всё это крайне затрудняет практическую деятельность в этой сфере. Основная причина тормозящих факторов затянувшееся экономическое неблагополучие в стране и, как следствие трудности с инвестициями, низкий платежеспособный спрос, отсутствие средств на необходимые разработки. Тем не менее, некоторые научно-исследовательские работы и практические меры по использованию ВИЭ в нашей стране проводятся. В частности, в ФОИВТ и ИПГ проводятся работы по разработке и исследованию комбинированных энергетических установок на основе разных видов ВИЭ. Наиболее удачным сочетанием возобновляемых источников энергии в целях теплоснабжения (горячее водоснабжение и отопление) жилых домов является комбинация солнечных водонагревательных установок, ветровых энергетических установок, термальной скважины для грунтового аккумулирования тепла и теплового насоса.

Нами разработана комбинированная солнечно-геотермальная энергетическая система для теплоснабжения децентрализованных потребителей небольшой мощности, состоящая из солнечного водонагревателя, теплового насоса и термальной скважины.

Целью работы является изучение потенциальных возможности солнечных коллекторов для получения горячей воды, разработка основ и методики определения оптимальных режимно-эксплуатационных параметров теплового насоса, а также исследований по аккумулированию тепла в горной породе, за счет циркуляции подогретой солнечным коллектором воды в летнее время, и использование аккумулированного тепла для горячего водоснабжения и напольного отопления жилого дома в зимнее время. Расчетные характеристики дома приведены в таблице 1. Количество жильцов – 4 чел.

Таблица 1. Месячные тепловые потребности дома на горячее водоснабжение (ГВС), отопление (Qот) и суммарные (Qс), кВтч/месяц

Месяц	1	11	111	1Y	Y	Y1	Y11	Y111	1X	X	X1	X11	за год
ГВС	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	3600
Qот	8600	7800	5300	2500	0	0	0	0	0	3300	7000	8500	43000
Qс	8900	8100	5600	5500	300	300	300	300	300	3600	7300	8800	46600

Принципиальная схема солнечно-геотермальной системы с тепловым насосом для теплоснабжения дома приведена на рис.1.

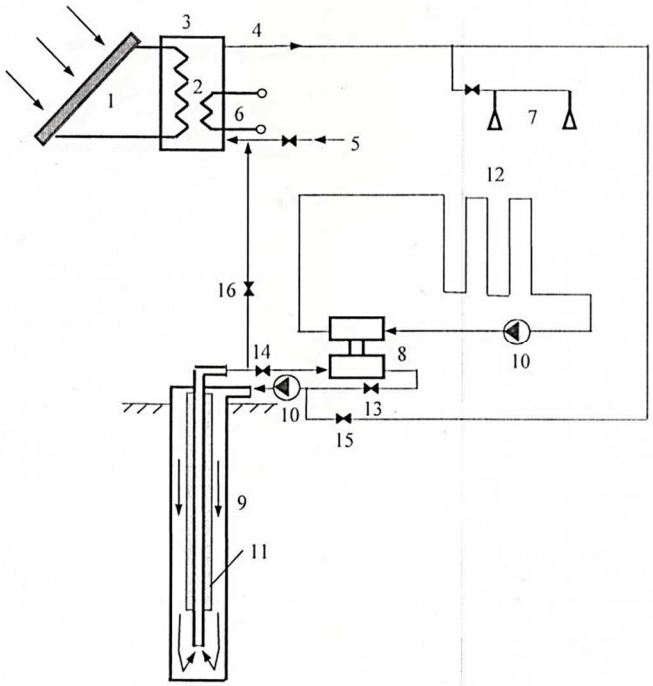


Рис 1. Схема гелио-геотермальной системы с тепловым насосом (1-солнечные коллекторы; 2-теплообменник бака-аккумулятора, 3- бак-аккумулятор,4-отвод горячей воды из аккумулятора, 5-подача холодной воды в бак-аккумулятор,6- дополнительный водонагреватель электрический, 7-потребитель горячей воды,8- тепловой насос, 9- скважина-теплообменник, 10- насосы циркуляционные,11- внутренняя теплоизолированная труба скважины, 12- отопительная система дома, 13-16- краны)

Система состоит из солнечных коллекторов (1), бака-аккумулятора (3), теплового насоса (8) и скважины-теплообменника (9) [1].

В исследуемом доме основным источником тепловой энергии является солнечная водонагревательная установка мощностью 12 квт. Установка состоит из солнечных коллекторов (1) (рис.1) с площадью 20 кв.м., теплового аккумулятора (3) с жидкостным теплоаккумулирующим веществом объемом 1500 л, циркуляционных насосов и контрольно-регулирующих приборов.

Бак-аккумулятор для горячего водоснабжения рассчитан на трехсуточный запас горячей воды, т,е. 1200л. (количество жильцов – 4 чел х 100л/день х 3 дня = 1200литров). Внутри бака смонтирован металлический водо-водяной теплообменник, образующий с коллекторами первичный замкнутый контур, который заполняется незамерзающей жидкостью. Это обеспечивает установке работоспособность в зимний период года. В баке-аккумуляторе вмонтирован дублирующий источник тепловой энергии – трубчатый электрический нагреватель воды (6). При отсутствии солнечной радиации и понижении

температуры в баке-аккумуляторе ниже допустимого значения электронагреватель автоматически включается и догревает воду до заданной температуры.

Объем теплового аккумулятора солнечной установки рассчитан из требований 3-х суточного аккумулирования тепла. Этого достаточно для бесперебойного горячего водоснабжения дома. Если же речь идет об отоплении дома, то необходимо сезонное аккумулирование. Для сезонного (годичного) аккумулирования излишков тепла, вырабатываемого солнечной установкой, используется скважина 9, рис.1. В летнее время вода, нагреваемая в солнечных коллекторах [2], прогоняется через теплообменник, установленный в скважине. Горная порода вокруг скважины разогревается, т.е происходит аккумулирование тепловой энергии в горной породе. В зимний (отопительный период) в теплообменник в скважине подается остывшая вода от теплового насоса, которая подогревается за счет накопленного в грунте (в летний период) тепла. Подогретая в скважине вода поступает на вход теплового насоса. Важным элементом является скважинный теплообменник. Внутренняя лифтовая труба теплоизолирована в целях уменьшения теплообмена между выходящими и входящими потоками воды. Глубина скважины – 100м. Диаметр скважины 146 мм, диаметр внутренней трубы 54 мм, толщина трубы 7 мм, толщина теплоизолированного слоя 10 мм, кольцевой зазор составляет 29 мм. Вода нагнетается и летом и зимой в кольцевой зазор между лифтовой колонной и скважиной, чтобы иметь лучшие возможности накопления тепла или его съёма.

Переключение коллекторов на скважину происходит только при достижении в баке-аккумуляторе заданного значения температуры горячей воды. Процесс аккумуляции тепла в горной породе и его отдачи в скважину при пониженных температурах воды является периодическим во времени, с периодом в 1 год.

Рис.2. Вид солнечных коллекторов и теплоаккумулятора (слева)

В системе отопления дома используется тепловой насос типа «вода-вода» MSR – J043WHC, потребляемая мощность – 3,44квт, теплопроизводительность при температуре воды на входе в первичный контур

20^oC – 14,8 квт.

Солнечная установка эксплуатируется круглогодично и обеспечивает дом горячей водой, система отопления дома с тепловым насосом (ТН) и скважиной-теплообменником включается в эксплуатацию только в отопительный период.

Установка (система) работает в двух режимах:

-летний режим;

-зимний режим.

В летнем режиме часть (около 20%) тепловой энергии, вырабатываемой солнечной установкой, расходуется на горячее водоснабжение дома [3]. Остальная, основная часть, прогоняется через скважину и расходуется на прогревание грунта вокруг скважинного теплообменника. В этот период тепловой насос (ТН) не функционирует.

Зимний режим - солнечные коллекторы производят тепло, одновременно работает ТН. Вода из коллекторов подается или на ТН или в скважину. Если температура теплоносителя в коллекторах больше температуры в скважине, то теплоноситель из коллекторов подается на ТН. При этом циркуляция через скважину прекращается.

Если же температура в коллекторах меньше, чем температура в скважине (что наблюдается в ночное время и, возможно, в пасмурную погоду), тогда прекращается работа солнечной установки и происходит циркуляция воды через скважину и ТН.

Испытания системы проходили 2014г. Результаты теплоэнергетических испытаний солнечной водонагревательной установки приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что годовая тепловая производительность солнечных коллекторов составляет 16380квтч. Годовая тепловая нагрузка дома на горячее водоснабжение и отопление составляет 46600квтч. При условии полного (100%-ного) использования тепловой энергии солнечной установки для теплоснабжения дома, коэффициент замещения составляет 0,35, т.е. солнечная установка с состоянии обеспечить 35% потребности дома в тепловой энергии. Остальная часть (70%) потребности дома обеспечивается за счет тепла грунта вокруг скважины.

Таблица 2. Дневная (в солнечный день) и месячная тепловая производительность солнечной водонагревательной установки

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
N	4	4	16	15	17	20	22	25	23	20	14	5	
$Q_{днев}$, кВт·ч	50	60	70	88	92	100	98	96	94	90	80	60	
$Q_{мес}$, кВт·ч	200	240	1120	1320	1564	2000	2156	2400	2160	1800	1120	300	16380

N – число солнечных дней в месяце [5] Махачкале по общей облачности

Это полностью соответствует утверждению авторов [4], что без использования солнечной водонагревательной установки в неотопительный период происходит только частичное (до 70 %) восстановление температурного поля вокруг скважины за счет притока тепла от пород вне зоны охлаждения. Достичь полного восстановления температурного поля вокруг скважины за время ее простоя не удается. В нашем случае использование солнечной установки позволяет восстановить температурный потенциал скважины к началу следующего отопительного периода.

Испытания теплового насоса ТН проводились с целью определения зависимости температур теплоносителя в первичном контуре «ТН-скважина» в

зависимости от скорости теплоносителя. Результаты необходимы для выбора оптимальной скорости теплоносителя через скважину и тепловой насос. Результаты испытаний приведены в таблице 3 и 4.

При расходе теплоносителя через «ТН-скважина» меньше чем 0,4 кг/сек температура теплоносителя на выходе из ТН уменьшается более чем на 8^oC. При такой скорости теплоносителя через скважину температура теплоносителя на выходе скважины не превышает 8,8 ^oC. В случае использования в качестве теплоносителя воды (что обычно и наблюдается), то возникает риск замораживания системы. Уменьшение скорости теплоносителя через скважину, например до 0,1 кг/сек, приводит к повышению температуры теплоносителя на выходе из скважины до 14^oC (таблица 4). Но при этом резко увеличивается разница температура теплоносителя на выходе из теплового насоса, уменьшение температуры составляет уже 33 ^0C, (таблица 3), т.е. температура на выходе из теплового насоса составляет -19^0C.

Увеличение скорости теплоносителя по контуру «ТН-скважина» более (например до 0,8 кг/сек) приводит к уменьшения температуры теплоносителя на выходе из скважины до 7^0C, при этом теплоноситель в ТН охлаждается всего на 4,2 ^0C. Такие условия работы контура «ТН-скважина» необходимо считать более надежными с технической стороны, но возникает вопрос экономической эффективности, ведь в этом случае необходимо использовать более мощные насосы.

Таблица 3. Изменение температуры теплоносителя в тепловом насосе в зависимости от скорости теплоносителя

Скорость теплоносителя, кг/сек	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$(T_{вх} - T_{вых})$	3,77	16,0	11,1	8,3	6,7	5,6	4,8	4,2

где $(T_{вх} - T_{вых})$ - разница температур теплоносителя на входе и выходе в первичный контур теплового насоса.

Таблица 4. Значения температур T_1 промежуточного теплоносителя на выходе из скважины-теплообменника в зависимости от расхода теплоносителя

Параметр	Расход промежуточного теплоносителя, кг/с							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Температура, °С	14	11,7	9,5	8,8	8	7,6	7,2	7
Извлекаемая тепловая мощность, кВт	3,77	4,7	5,7	6,0	6,3	6,4	6,5	6,6

Выводы:

Испытания комбинированной солнечно-геотермальной системы с тепловым насосом для теплоснабжения жилого дома показали техническую возможность и перспективность такой системы.

Солнечная водонагревательная установка мощностью всего 10-15квт может обеспечит 35-40% тепловой годовой потребности небольшого жилого дома в условиях равнинной прибрежной зоны Дагестана.

Комбинированная система из солнечной установки, скважины–теплообменника глубиной 100м в сочетании с тепловым насосом с тепловой мощностью в 14-15квт в состоянии обеспечить 100% тепловую годовую потребность жилого дома.

Оптимальный дебит теплоносителя через контур «ТН-скважина» составляет 0,5-0,6кг/сек.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. // Москва, Физматлит, 2010 г, 220 с.
2. *Дибиров М.Г., Дибирова М.М.* Исследование экспериментальной партии солнечных коллекторов из поликарбоната.// Отчет НИР. Рег.№ 01200952464 ЦИТИС, 2012 г.
3. *Дибиров М.Г., Дибирова М.М.* Состояние использования возобновляемых источников в Дагестане. //Возобновляемая энергетика. Проблемы и перспективы. Сентябрь 2014.
4. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика.// Москва, Физматлит, 2008 г, 186 с.
5. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3, часть 1-6, выпуск 15. Ленинград, Гидрометеоиздат, 1990г.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В СИНТЕЗ ГАЗ МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Лавренов В.А.

ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН,
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр. 2; e-mail: v.a.lavrenov@gmail.com

В работе рассмотрены возможные методы увеличения эффективности установки двухстадийной термической конверсии биомассы в синтез-газ за счет более полного использования энергии исходной биомассы. Приведены результаты расчета эффективности установки конверсии для трех вариантов: исходный показатель, соответствующий экспериментальным данным, а также два значения: для случая полной внутрицикловой паровой газификации избытка угольного остатка биомассы и для случая сжигания последнего с целью обеспечения собственных тепловых нужд установки.

Введение. Биомасса является возобновляемым источником энергии с огромным потенциалом. Частичная замена традиционных ископаемых топлив, используемых для нужд энергетики, на биомассу способствует сокращению вредных выбросов в окружающую среду. Кроме того, для удаленных от централизованного энергоснабжения территорий использование местных топливных ресурсов биомассы позволяет получить значительную экономию за счет замещения привозного топлива.

Сотрудниками объединенного института высоких температур РАН была разработана двухстадийная схема термической переработки твердой биомассы (например, древесины или торфа) в среднекалорийный синтез-газ, который может использоваться для производства электроэнергии в газопоршневых агрегатах или небольших газотурбинных установках. Основными достоинствами схемы являются сравнительно высокие теплотехнические характеристики синтез-газа (низшая теплота сгорания 11 МДж/м^3, около 90 % объема составляют смесь водорода и монооксида углерода), а также отсутствие в составе синтез-газа смол, наличие которых характерно для большинства газогенераторных процессов и сильно усложняет дальнейшее использование газа.

Для полноценного исследования процесса были проведены лабораторные испытания, а затем эксперименты на опытно-промышленном образце установки конверсии (производительностью до 50 кг/ч по исходному сырью), которые показали удовлетворительные результаты. После проведения расчета эффективности установки по данным экспериментов было принято решение о разработке возможных схем по увеличению эффективности термической конверсии, суть которых состоит в более полном использовании энергии биомассы.

Описание установки. Установка двухстадийной термической конверсии состоит из двух герметичных последовательно расположенных реторт, называемых реактором пиролиза и реактором крекинга, через которые в процессе конверсии перемещается перерабатываемая биомасса. Биомасса из загрузочного бункера посредством поршневого питателя загружается в реактор пиролиза, при этом на входе образуется газоплотная пробка, препятствующая проникновению газообразных продуктов термического разложения биомассы за пределы реактора. Постепенно перемещаясь за счет поступления новых порций по реактору пиролиза, обогреваемого снаружи горячими продуктами сгорания,

биомасса подвергается сушке и пиролизу. Твердый угольный остаток продолжает двигаться по реактору пиролиза, пока не попадает в реактор крекинга – реторту большого объема, наполненную угольным остатком биомассы и разогретую до температуры порядка 1000°С. Летучие продукты термического разложения отводятся из реактора пиролиза через перфорацию в коллекторы, через которые затем также попадают в реактор крекинга. В реакторе крекинга происходит термическая деструкция летучих продуктов, проходящих через слой горячего угольного остатка биомассы, до простых газов, в основном водорода (H_2) и монооксида углерода (CO). Газ выводится из нижней части реактора крекинга и, после охлаждения и очистки от пыли, накапливается в газгольдере, откуда подаётся на сжигание. Схема установки представлена на рисунке 1.

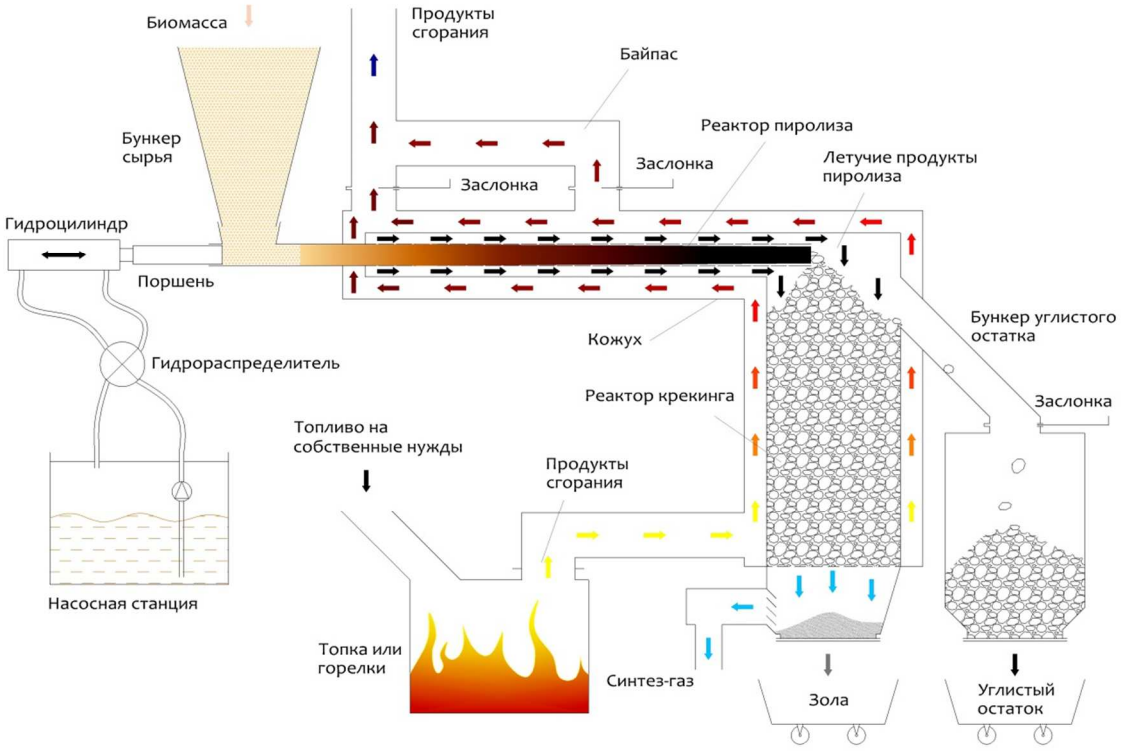


Рис.1. Схема установки

При работе установки в реакторе крекинга скапливается избыточное количество угольного остатка биомассы, который требуется периодически разгружать из специального бункера. При расчете по данным проведенных экспериментов энергия этого избыточного количества угольного остатка не учитывалась. В случае использования данного остатка в качестве топлива для обеспечения собственных нужд установки в тепловой энергии, либо при его дополнительной паровой газификации внутри реактора крекинга можно достичь существенного увеличения эффективности всей установки в целом за счёт более полного использования энергии исходной биомассы.

Результаты и обсуждение. Расчеты эффективности конверсии биомассы в синтез-газ проводились для трех случаев:

1) Избыточное количество угольного остатка биомассы не используется и выводится из установки;
2) Избыточное количество угольного остатка биомассы используется в качестве топлива в твердотопливной топке, и его теплота расходуется на обеспечение собственных нужд установки в тепловой энергии;

3) Избыточное количество угольного остатка биомассы полностью газифицируется водяным паром и превращается в дополнительное количество газа.

В первом случае расчетное значение эффективности установки конверсии, рассчитываемое как отношение произведения низшей теплоты сгорания образующегося синтез-газа и его объема к суммарным энергозатратам, включающим энергию перерабатываемой биомассы, затраты тепла на обеспечение собственных нужд, а также затраты электроэнергии на работу приводов и автоматики, составило 58,2 %.

В случае сжигания угольного остатка для обеспечения собственных нужд в тепловой энергии изменяются потребление биомассы для обеспечения собственных нужд в тепловой энергии и, соответственно, эффективность установки в целом. В данном случае эффективность установки конверсии резко повышается и достигает значения 77,0 %. Сложностью при реализации такой схемы является необходимость герметичной разгрузки горячего угольного остатка, последующего охлаждения и загрузки в твердотопливную топку.

В случае газификации угольного остатка водяным паром происходит значительное увеличение выхода газа на килограмм исходной биомассы, что позволяет уменьшить примерно на треть количество загружаемой в реактор биомассы для производства такого же количества газа. Расчетное значение эффективности установки для данного случая составляет 76,3 %. Взаимодействие угля и пара при высокой температуре происходит в соответствии с эндотермической реакцией $C + H_2O = CO + H_2$. Для ускорения протекания данной реакции должны быть обеспечены следующие условия: высокая температура и интенсивный подвод тепла в зону реакции, невысокое давление в реакторе, высокая концентрация водяного пара и быстрое отведение продуктов реакции – водорода и монооксида углерода. В данном случае основной проблемой может стать передача через стенку достаточного количества теплоты для осуществления реакции газификации. Это может отрицательно сказаться на увеличении габаритов реактора крекинга или необходимости повышения рабочей температуры в зоне крекинга, что, в свою очередь, уменьшит ресурс.

Заключение. Разработанный в ОИВТ РАН метод двухстадийной термической конверсии биомассы в синтез-газ может быть использован для создания эффективных автономных когенерационных электростанций, работающих на местных видах органического топлива, в том числе на возобновляемых экологически чистых природных ресурсах биомассы. Непрерывные исследования, направленные на отработку оптимальных режимов конверсии и разработку схем, имеющих целью дальнейшее увеличение эффективности конверсии, позволяют говорить о возможности широкого промышленного внедрения данного класса установок на территории России в ближайшем будущем.

Литература:

1. *Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях. Теплоэнергетика. 2010, № 11, С.36–42.
2. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 168с.
3. *Зайченко В.М., Косов В.Ф.* Разработка технологии конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию с целью создания объектов распределенной генерации на региональных топливно-энергетических

ресурсах // Отчет о патентных исследованиях. М.: ОИВТ РАН, 2012.

4. *Kosov V.F., Lavrenov V.A., Zaitchenko V.M.* Tarless gas from biomass via two-stage thermal conversion. Proceedings of 5-th International Symposium on Energy from Biomass and Waste “Venice 2014”, 17-20.11.2014, Venice, Italy.
5. *Зайченко В.М., Косов В.Ф., Лавренов В.А.* Промышленное освоение новой технологии энергетической утилизации биомассы для распределенной генерации. Сборник трудов VII международной школы-семинара молодых ученых и специалистов «Энергосбережение – теория и практика», 13-17 октября 2014 г., Москва, том 2, С.98.

ПОДАВЛЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ В ГАЗОПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ, РАБОТАЮЩИХ НА ВОДОРОДЕ, ПОСРЕДСТВОМ ДОБАВЛЕНИЯ НИЗКОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТ К ТОПЛИВУ

Смыгалина А.Е., Иванов М.Ф., Зайченко В.М.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13, стр 2; e-mail: anna.smygalina@gmail.com

Использование водорода в качестве основного топлива для поршневого двигателя в регионах, отдаленных от магистральных сетей энергообеспечения, может оказаться перспективным подходом с учетом выработки водорода за счет возобновляемых источников энергии. В то же время водород может приводить к детонации и быстрому износу двигателя. В работе проведено численное моделирование процессов горения в камере газопоршневого двигателя с искровым зажиганием смесей водорода с различными добавками метана, пара и воздуха, способными снизить детонационную стойкость водорода. Исследованы количества добавок, необходимые для полного предотвращения детонации и обеспечения оптимального режима горения.

Введение. Одной из актуальных проблем интенсивного освоения природных ресурсов является организация работ в регионах, значительно удалённых от обжитых территорий, где давно решены вопросы обеспечения жизнедеятельности и в первую очередь задача энергоснабжения. Недоступность получения энергии от глобальных электрических сетей в таких местностях вызывает интерес к использованию возобновляемых источников энергии. Однако такая энергия вырабатывается, как правило, нестабильно во времени (примером могут служить ветряные электростанции, работающие только при наличии ветра). Необходимость использования этой энергии непосредственно при её выработке вызывает естественные неудобства, что приводит к необходимости включения в систему эффективных накопителей избыточной энергии. Традиционные подходы к накоплению энергии в мощных аккумуляторных батареях характеризуются относительно высокой ценой и малой для длительного накопления энергии емкостью. В связи с этим интерес представляет поиск альтернативных методов накопления энергии [1]. Анализ показывает, что разрабатываемые альтернативные подходы к аккумулированию энергии могут оказаться значительными для мест, отдаленных от магистральных линий распределения энергии [2]. Один из подходов по накоплению энергии заключается в выработке водорода за счет электролиза воды, осуществляемого посредством энергии возобновляемых источников, например, электроэнергии от ветряных электростанций [3]. Далее водород можно хранить длительное время и использовать как топливо в двигателе с искровым зажиганием, который, в свою очередь, может служить приводом электрогенератора, либо двигателем транспортного средства.

Водород как топливо обладает рядом преимуществ по сравнению с другими топливами: он имеет большую удельную теплоту сгорания в воздухе по сравнению с другими существующими жидкими и газообразными топливами, его достаточно легко накапливать, хранить и транспортировать [4]. В то же время водород обладает слабой детонационной стойкостью, что является существенным препятствием к его широкому использованию: детонация может приводить к быстрому разрушению двигателя из-за возникновения больших скачков давления. Настоящая работа имеет своей целью рассмотреть подходы по предотвращению

детонации и повышению детонационной стойкости водородно-воздушной топливной смеси. Особенность рассматриваемых подходов заключается в использовании только небольших добавок химически неактивных или слабо активных компонент к базовой водородно-воздушной смеси. В качестве добавок рассмотрены: (1) метан, (2) водяной пар, (3) избыток воздуха (бедные водородно-воздушные смеси). Метан является достаточно традиционной добавкой к топливным водородосодержащим смесям. Поскольку идеальным в случае удалённых пользователей был бы полный отказ от привлечения дополнительных горючих компонент, исследуются также возможности использования в качестве добавки продуктов горения - водяного пара, или в качестве топлива - бедные водородо-воздушные смеси.

Исследование проводилось методами вычислительной газовой динамики с использованием компьютерного кода, написанного на языке Fortran. В рамках вычислительного эксперимента моделировались сжатие топливо-воздушной смеси, находящейся в камере сгорания с цилиндрической симметрией, поджиг и последующая стадия расширения топлива и продуктов горения. Это соответствует второму и третьему тактам обычного четырехтактного двигателя внутреннего сгорания [5]. В начальный момент времени камера заполнялась гомогенной смесью топлива и воздуха заданного состава. Параметры двигателя: степень сжатия, объем камеры, скорость движения поршня, энергия и момент поджига, - были выбраны типичными для газопоршневых двигателей. Анализ режимов горения и определение его параметров проводился по индикаторным диаграммам.

1. Постановка вычислительных экспериментов. Описание горения и динамики смеси в цилиндре двигателя осуществлялось с использованием системы уравнений газодинамики Навье-Стокса для многокомпонентного газа с учетом вязкости, теплопроводности, диффузии и энерговыделения за счёт химических реакций. Расчеты проводились в предположении аксиальной симметрии.

В силу того, что данная работа имеет своей целью определить конкретные составы горючих смесей, обеспечивающих бездетонационный режим горения, очевидна важность выбора кинетического механизма, способного наиболее корректно описать химическую кинетику в условиях сгорания смеси в камере работающего двигателя. В то же время, такой механизм должен обеспечить оптимальное время вычислений по описанной выше математической модели, поскольку наиболее затратным по времени вычислительным процессом является решение системы уравнений химической кинетики. В результате анализа ряда распространенных кинетических механизмов, который заключался в сопоставлении рассчитанных времен индукции с соответствующими экспериментальными данными, взятыми из литературы, и последующего сравнения полученных значений ξ для разных кинетических схем (рис. 1), имеющих смысл относительных погрешностей, было показано, что для описания горения исследуемых смесей в камере поршневого двигателя наиболее подходящей является схема NUI Galway [6,7] (для описания горения смесей водорода с метаном использовался полный механизм [7], для описания горения смесей водорода с паром и избытком воздуха использовался подмеханизм для водорода – [6]).

Численное решение системы уравнений газодинамики было реализовано с применением лагранжево-эйлерова метода [8, 9] первого порядка точности по времени и второго порядка по пространству. Решение жесткой системы уравнений химической кинетики, описывающее изменение концентраций

компонент за счет химических реакций, численно проводилось методом Гира с использованием стандартной библиотеки подпрограмм Slatec [10].

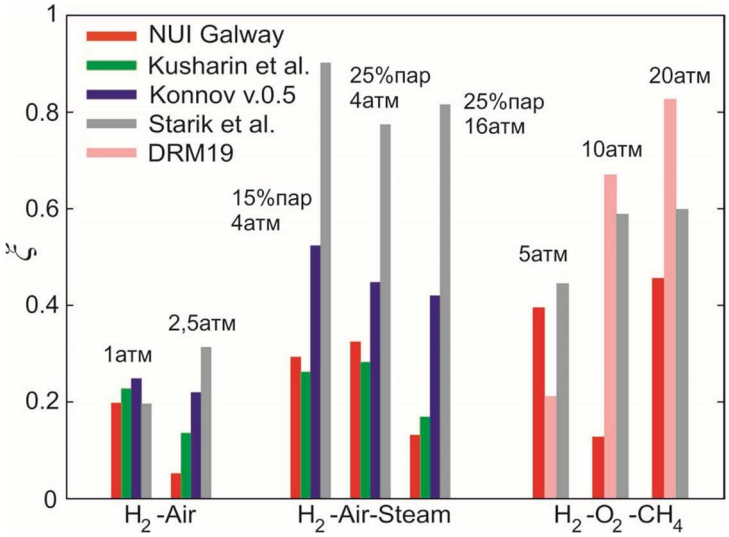


Рис.1. Сравнение отклонений рассчитанных с помощью кинетических схем времен индукции от аналогичных экспериментальных значений

Расчет искомых газодинамических характеристик у границы с движущимся в сторону верхней мертвой точки (в.м.т.) поршнем осуществлялся путем объединения ячейки, пересекаемой поршнем с соседней по оси *OZ*; при движении поршня от в.м.т. происходит добавление ячейки. При этом воздействие поршня на газ в ячейке у поршня учитывалось как адиабатическое сжатие или расширение, в соответствии с фазой движения поршня.

Расчеты проводились в двумерной цилиндрической области с аксиальной симметрией, представляющей собой модель камеры сгорания. Размеры были выбраны типичными для газопоршневого двигателя: высота цилиндра 0,14 м, радиус 0,065 м. Таким образом, объем цилиндра составлял 1,86 литра. Степень сжатия была взята равной 11,4, угловая скорость вращения коленчатого вала – 1500 об/мин. Поступательная скорость движения поршня задавалась одинаково как для фазы сжатия, так и для фазы расширения по формуле [5]:

$$U_p = U_0 \sin(2\pi\nu t)\left(1+\frac{\cos(2\pi\nu t)}{\sqrt{11{,}9-\sin^2(2\pi\nu t)}}\right),$$

где ν - угловая скорость вращения вала, U_0 принималась равной 6,34 м/с.

Параметры дискретизации были выбраны следующими: размер ячейки (ширина и высота) $4\cdot10^{-4}$ м, шаг по времени 0.1 мкс. Начальный момент времени соответствовал 0° угла поворота коленчатого вала (у.п.к.в.), в.м.т. 180°, а конец фазы расширения 360° (полный цикл). Зажигание смеси осуществлялось во всех расчетах при 170°. Мощность источника зажигания составляла 20 кДж/(с·кг), длительность зажигания – 12 мкс.

Стенки камеры и поршня предполагались гладкими. Процесс рассчитывался без учета тепловых потерь и потерь на трение на стенках камеры.

Составы смесей задавались следующим образом: (29.5-*y*)% H_2; *y*% добавки; 70.5% воздух (состав смесей здесь и далее задаётся в процентах от удельного объёма). Таким образом, в качестве базовой смеси была выбрана стехиометрическая водородо-воздушная смесь. В качестве добавки принимался метан, либо водяной пар, либо воздух. Значение *y* варьировалось от 0 до 3.5-8% в зависимости от типа смеси.

2. Результаты и анализ. На рисунке 3 приведены индикаторные диаграммы, или зависимости давления в камере сгорания от угла поворота коленчатого вала φ для смесей с добавлением пара: 1.0, 2.0 и 4.0%. Видно, что смесь с 1.0% пара сгорает в детонационном режиме, почти мгновенно, что характеризуется резким большим скачком давления, достигающим 24 МПа. Последующие пики давления отвечают отраженным ударным волнам, распространяющимся в объеме камеры после сгорания смеси. Для смесей с метаном и бедных смесей аналогичным образом были определены следующие граничные содержания добавок, ниже которых наблюдается детонация: 1.0% CH_4 и 3.0% избытка воздуха соответственно.

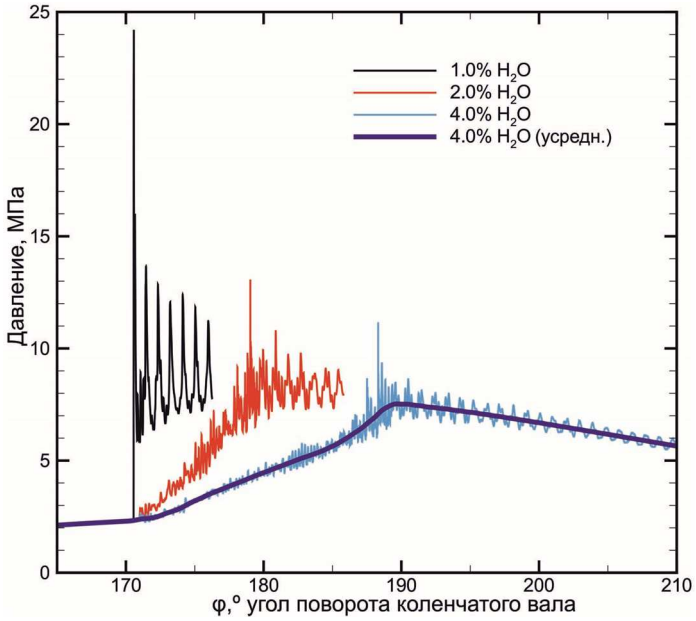


Рис.2. Индикаторные диаграммы для смесей водорода с водяным паром

Определенные граничные составы обеспечивают отсутствие детонации, но возникает вопрос о том, насколько они оптимальны для работы реального двигателя. В настоящей работе для количественного анализа сгорания были выбраны следующие параметры: максимальное давление за цикл (P_{max}) и соответствующий его достижению угол поворота коленчатого вала (φ при P_{max}). Угол φ при P_{max} не должен превышать некоторых допустимых значений (примерно 20° у.п.к.в. после в.м.т., как указано в [11]), иначе мощность двигателя становится существенно малой. Кроме того, для надёжного функционирования двигателя максимально достигаемое за цикл давление должно быть ограничено. В разных случаях за максимально допустимые значения давления принимаются 8, 6 или 5 МПа (в настоящей работе принято 8 МПа).

На рисунках 3 и 4 представлены значения максимального давления (рис. 3) и угла поворота вала, соответствующего достижению максимального давления, (рис. 4) для смесей с различным содержанием водорода (или добавок). Рисунки 3 и 4 показывают, что смеси с предельным для детонационного режима содержанием добавок (1.0% CH_4, 2.0% пара, 3.0% избытка воздуха) создают давления под поршнем выше 8 МПа, а сгорание происходит немного не достигая в.м.т., что не является оптимальным. С учетом выбранного критерия для оптимального режима, заключающемся в одновременном учете двух условий: P_{max} < 8 МПа, φ (при P_{max}) < 20° у.п.к.в. после в.м.т., можно сделать вывод, что оптимальный режим горения могут обеспечить составы из диапазонов: (2,6 – 3,0)% CH_4, (3,1 – 5,4)% пара, (4,2 – 7,3)% избытка воздуха.

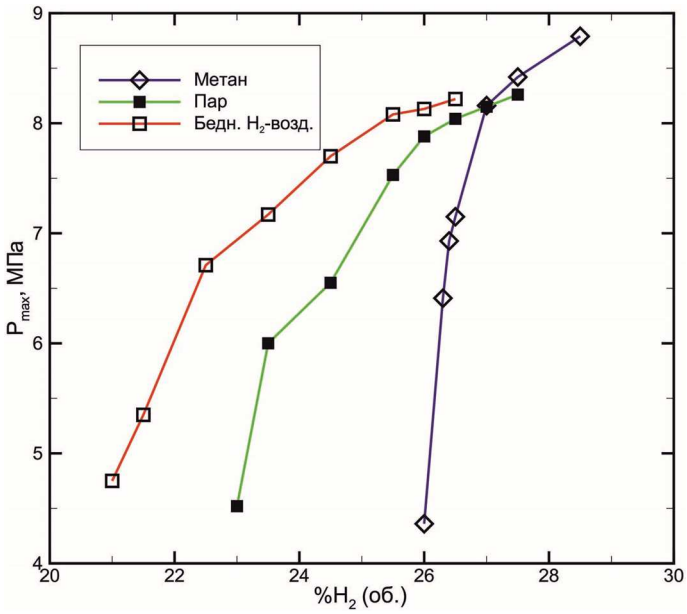


Рис.3. Максимальное давление, достигаемое в камере при сгорании смесей с различными типами и количествами добавок

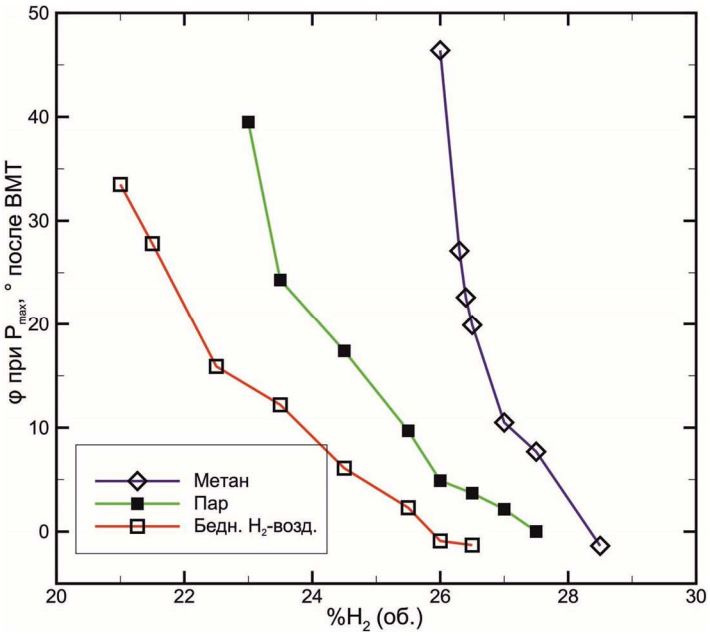


Рис.4. Угол поворота коленчатого вала, соответствующий достижению максимального давления в камере при сгорании смесей с различными типами и количествами добавок

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что при увеличении добавки максимальное давление уменьшается наиболее резко для смесей с метаном, а наименее резко такое уменьшение происходит для бедных водородно-воздушных смесей. Кроме того, видно, что режим сгорания с одинаковым максимальным давлением достигается при использовании добавки метана большей, чем добавки пара, что представляет собой достаточно интересный результат. Таким образом, оказывается, что добавки метана более сильно уменьшают интенсивность сгорания, чем добавки пара, а последние в свою очередь более сильно уменьшают интенсивность сгорания, чем добавки воздуха. Дополнительно проведенное исследование времен индукции показало, что такое поведение метана по сравнению с паром, обусловлено более длительным химическим превращением, определяемым бóльшими временами задержек

воспламенения, а также более длительной стадией энерговыделения по сравнению с аналогичными временами для смеси с паром.

Заключение (выводы). В проведенной серии расчетов выявлены минимальные составы добавок к водородо-воздушной смеси, обеспечивающие бездетонационный режим горения: 1.0% метана, 2.0% пара, 3.0% избытка воздуха. Определены содержания добавок в смесях, делающих их сгорание оптимальным для рабочего цикла двигателя. При этом под оптимальными режимами понимались режимы с максимальным давлением не превышающем 8 МПа и соответствующим ему углом поворота коленчатого вала, не большем 20° у.п.к.в. после в.м.т. Смеси с метаном продемонстрировали более высокую способность к понижению интенсивности сгорания, чем смеси с паром и избытком воздуха. Данное поведение объясняется тем, что смеси с метаном обладают большими временами задержки воспламенения, чем смеси с паром, в условиях по температуре и давлению, характерных для протекания процесса сгорания в двигателе. Если рассматривать метаносодержащую смесь как топливо для двигателя в удалённых районах, использование в качестве добавки метана потребует дополнительно его доставки в этот район, таким образом, снижая имеющее место преимущество этой добавки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-02860\15.

Литература:

1. *Marchenko O.V.* Mathematical modeling and economic efficiency assessment of autonomous energy systems with production and storage of secondary energy carriers // Int J Low-Carbon Technologies 5, 2010. C.250-5.
2. *Marchenko O.V., Solomin S.V.* Efficiency of wind energy utilization for electricity and heat supply in northern regions of Russia // Renew Energy 29(11), 2004. C.1793-809.
3. *Да Роза А.* Возобновляемые источники энергии. Долгопрудный - Москва: Издательский дом «Интеллект», 2010. 704с.
4. *Klell M., Eichlseder H., Sartory M.* Mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine – Synergies, potential and regulations // Int J Hydrogen Energy 37, 2012. C.11531-40.
5. *Heywood J.B.* Internal combustion engine fundamentals. New York: McGraw Hill, 1988. 930c.
6. *Conaire M., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K.* A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // Int J Chem Kinet 36(11), 2004. C.603-22.
7. *Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H.J., Simmie J.M.* Methane/propane oxidation at high pressures: experimental and detailed chemical kinetic modelling // Proc Combust Inst 31, 2007. C.447-54.
8. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. Москва: «Наука», 1982. С.392.
9. *Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S., Liberman M.A.* Hydrogen-oxygen flame acceleration and deflagration-to-detonation transition in three-dimensional rectangular channels with no-slip walls // Int J Hydrogen Energy 38, 2013. C.16427-40.
10. Slatec common mathemetical library. Версия 4.1, 1993.
11. *Стечкин Б.С., Генкин К.И., Золотаревский В.С., Скородинский И.В.* Индикаторная диаграмма, динамика тепловыделения и рабочий цикл быстроходного поршневого двигателя. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1960. 200с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА И СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОДУКТОВ

Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И.

НИЛ ВИЭ географического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова;
Москва, Россия; 119991, Ленинские горы, e-mail: chernova_nadegda@mail.ru

Рассмотрена биомасса микроводорослей в качестве перспективного сырья для производства биотоплива и сопутствующих продуктов с высокой добавленной стоимостью. Предложены новые подходы в реализации потенциала цианобактерий на примере артроспиры/спирулины. Представлены результаты собственных экспериментальных работ по получению водорослевой биомассы с повышенным содержанием липидов.

Фотосинтезирующие микроорганизмы, в частности, микроводоросли являются объектом фотобиотехнологии. Повышенный интерес к биотехнологиям на основе микроводорослей и цианобактерий обусловлен использованием их биомассы не только для конверсии солнечной энергии в различные энергоносители, но и для получения биологически активных пищевых и кормовых добавок, ценных вторичных метаболитов, обладающих антивирусными, антибактериальными, противогрибковыми, противомалярийными, противоопухолевыми и противовоспалительными свойствами и имеющих терапевтическое, промышленное и сельскохозяйственного значение.

Разработка и апробация крупномасштабных способов культивирования микроводорослей (МКВ), а также переработка микроводорослевой биомассы в удобные для использования виды сырья стала основной темой научно-исследовательских работ сектора биоконверсии НИЛ ВИЭ МГУ с момента образования лаборатории (1987г.). Основные направления работ Лаборатории и некоторые результаты аккумулированы в таблице 1. Объектом исследования являлись представители зеленых и сине-зеленых МКВ: хлорелла, дуналиелла и спирулина [1, 2, 3, 4, 5]. Было показано, что фотосинтезирующие микроводоросли могут выступать в качестве альтернативы традиционным энергетическим культурам как перспективные источники различных видов возобновляемого биотоплива: метана при анаэробном сбраживании, биоводорода, биодизеля из водорослевого масла. В связи с уникальностью биохимического состава биомассы спирулины/артроспиры (*Arthrospira platensis*) изучалось также ее применение в качестве биологически активных пищевых и кормовых добавок: были проведены испытания спирулины в качестве кормовой добавки в птицеводстве, животноводстве и звероводстве, разработаны методические рекомендации по ее применению и получены 3 патента РФ [6, 7, 8, 9].

Были разработаны теоретические подходы и созданы лабораторные модели *интегрированных систем*, в которых водоросли выступали в качестве: 1) источника метана и углекислого газа; 2) биоводорода; 3) шлама, служащего удобрением и биостимулятором для растений; 4) пищевой и кормовой добавки [10]. Выращенную биомассу подвергали анаэробному сбраживанию, в результате в метантенках происходила конверсия биомассы до CO_2 и CH_4 и ее минерализация. При этом фосфор, азот, калий, магний, кальций, микроэлементы и т.д. в доступной форме возвращались в культиваторы; CO_2 из биогаза повторно

использовался как источник углерода. Таким образом, проводилось замыкание производственного цикла по основным биогенным элементам. Была проведена оптимизация питательной среды, разработана оригинальная система насыщения углекислым газом; использовалось поверхностное щадящее перемешивание. Выращивание биомассы микроводоросли спирулины осуществлялось в лабораторных условиях и в тепличных комплексах, что связано с климатическими условиями России. Продуктивность в теплицах составила в среднем 7-12 г/м^2/сут (по сухому весу) и 87 г/м^2/сут в максимуме [1]. Культивирование осуществлялось также в натурных условиях на базе экспериментального полигона Морского гидрофизического института НАН Украины (Крым, Кацивели). Фотоблоки располагались на побережье и на поверхности моря в гибко-соединенных многоячеистых плавучих культиваторах. Доказана принципиальная возможность крупномасштабного выращивания микроводорослей в этих климатических условиях в течение 5 теплых месяцев года.

Интерес к пищевому и кормовому применению спирулины был вызван тем, что при текущих ценах на углеводородное топливо получение биогаза из биомассы микроводорослей оставалось неконкурентоспособным. Очевидно, что конъюнктура мирового нефтяного рынка является важнейшим фактором, определяющим рентабельность производства биотоплива из биомассы вообще, и из микроводорослей – в частности. И только в том случае, когда микроводоросли попутно используются для получения дорогостоящих препаратов (биологически активные добавки, фикоцианин, фикоэритрин и аллофикоцианин, астаксантин, хлорофилл, витамин B_{12}, полиненасыщенные жирные кислоты омега-3 и омега-6 и др.), отходы таких производств могут быть использованы для экономически оправданного получения биотоплива. В случае применения водорослей для очистки сточных и промышленных вод полученную биомассу также целесообразно конвертировать в метан или биодизель. Стоит учесть также, что биомасса микроводорослей на 50% сухого веса представлена углеродом, который образуется при ассимиляции атмосферного CO_2, поэтому при производстве 100 т водорослевой биомассы связывается около 180 т углекислого газа. Таким образом, плантации микроводорослей могут выступать эффективным стоком CO_2.

Таблица 1. Некоторые направления работ НИЛ ВИЭ МГУ в области выращивания и использования микроводорослей

Период	Направления работ	Результаты
1987-2000 гг.	Крупномасштабное выращивание МКВ (спирулина, хлорелла) для **получения метана**. Удешевление процесса за счет попутного производства пищевых и кормовых добавок. Апробация способа выращивание спирулины в открытых культиваторах: • лабораторные установки НИЛ ВИЭ объемом 1000 м^3; • натурные эксперименты в Крым, Кацивели (наземное и морское базирование).	1) А.с. СССР № 1834292 «Установка для культивирования микроводорослей».1992 г. 2) Способ минимизации затрат энергии через создание гибридных систем (обоснование) 3)Тиражирование способа выращивания МКВ в промышленных установках РФ и СНГ общей площадью около 15000м^2: • Подмосковье- 4500 м^2; • Поволжье – 3000 м^2; • Украина – 3500 м^2; • Приднестровье -3000 м^2; • Эстония -2000 м^2.

		4) Достигнута макс. продуктивность по биомассе 87 г/м^2/сут. (сух. вес), средняя - 15 г/м^2/сут.
В том числе с 1991-1996гг.	Применение спирулины в качестве **кормовых БАД**: • *в птицеводстве* (ВНИТИП РАСХН, г.Сергиев Посад, Краснодарская, Марьинская, Томилинская, Суворовская ПФ, ГПЗ «Кучинский», «Птичное», «Свердловский»), • *свиноводстве* (агрофирма «Белая дача», ОХ «Муромашзавод»); • *звероводстве* (зверосовхоз «Нарофоминский»). Во многих из этих хозяйств было *налажено производство спирулины*.	1) Пат.RU № 2034499 «Способ приготовления премикса для сельскохозяйственной птицы» //Б.И. 10.05.1995, № 13. 2) Получены акты и протоколы испытаний. 3) Утверждены Методические рекомендации «Технология получения и применения биомассы спирулины в комбикормах для птицы» ВНИТИП РАСХН, 1996г.
В том числе с 1992-1999гг.	Применение спирулины в качестве **пищевых БАД.** Получены Гигиенические сертификаты и утверждены ТУ на производство и применение биомассы спирулины в качестве витаминно-минеральной добавки к пище.	1) Пат.RU № 2137402 «Пищевая добавка»// Б.И.20.09.1999. № 26. 2) Пат.RU № 2322489 «Штамм Arthrospira platensis (Nordst.) Geitl. 1/02-Т/03-5 - продуцент белковой биомассы»// Б.И. 2008. №11.
2001-по наст. время	Использование биомассы МКВ для энергетических целей в качестве сырья **для производства биотоплива** 3-го поколения: • поиск в коллекциях и выделение из природной среды микроводорослей-продуцентов липидов; • первичный скрининг МКВ путем цитохимического окрашивания суданом черным Б и селективным красителем Нильским красным; • изучение влияния стрессоров на аккумулирование липидов в МКВ	1) «База данных «Культуры фототрофных микроорганизмов». Свид-во о гос. Рег. № 2013620237. 2) Пат.RU № 2539766 С2 «Штамм Arthrospira platensis (Nordst.) Geitl. Т/05-117 - продуцент липидосодержащей биомассы» Б.И. 2015 № 3. 3) Выявлена корреляция результатов, полученных *количественным* методом определения липидов на спектрофлуориметре с Нильским красным и *качественным методом* регистрации флуоресценции с помощью люминесцентного микроскопа. Показана перспективность метода в альгологической практике при скрининге продуцентов липидов.

Однако ситуация изменилась в 1990-х годах в связи с востребованностью жидких моторных биотоплив, развитием биотехнологий, поисками новых сырьевых ресурсов для биоэнергетики и т.д. В это время произошла очередная серьёзная смена приоритетов в использовании водорослей: значительно вырос объём научных исследований и количество осуществляемых проектов в области *водорослевой биоэнергетики*, инвестировались значительные средства в исследовательские программы по биоэнергетическому потенциалу водорослей.

Такой интерес к микроводорослям обусловлен тем, что они удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к растительному энергетическому сырью, а по своей естественной биопродуктивности и энергосодержанию в десятки раз превышают традиционно используемые для этих целей сельскохозяйственные растения. Поэтому в последние годы основным направлением научно-исследовательских работ авторов стал поиск в природных условиях новых штаммов микроводорослей как источников непищевого возобновляемого сырья для биотоплива третьего поколения [1, 11, 12, 13]. При этом важно, чтобы штаммы были адаптированы к предполагаемым районам выращивания. С этой целью в течение 2008-2012 гг. были проведены экспедиции для взятия образцов и дальнейшего выделения из них липидосодержащих водорослей (Камчатка, Байкал, Карелия, Валдай, Московская область). Полученные накопительные культуры в дальнейшем были проанализированы по методике пре-скрининга на основе окрашивания клеток судановыми красителями [14]. В результате была выделена серия кандидатных липидосодержащих штаммов микроводорослей, идентифицированных нами до рода или вида. Эти, а также ранее исследованные штаммы, образовали коллекцию микроводорослей энергетического назначения НИЛ ВИЭ, а также вошли в базу данных культур фототрофных микроорганизмов, которая была разработана с участием авторов [15]. База данных позволяет осуществлять поиск и выборку штаммов *по таксономическим признакам*, используемым для культивирования *питательных средам*, *способам культивирования*; *уровням коммерциализации* производства биомассы и т.д.

С водорослями прежде всего связывают производство биодизеля переэтерификацией содержащихся в них триацилглицеридов (ТАГ) жирных карбоновых кислот. Однако внедрение перспективных штаммов-продуцентов липидов в производство биотоплив осложняется следующим известным обстоятельством: одновременное достижение высокой продуктивности по биомассе и по липидам при культивировании МКВ невозможно. Интенсивный рост биомассы микроводорослей идёт в оптимальных для них условиях, а индукция биосинтеза и аккумулирования липидов может быть достигнута путем создания физиологического стресса (например, лимитирование/голодание по азоту и/или фосфору; максимальные или минимальные значения интенсивности светового потока, pH, температуры; облучение ультрафиолетом; воздействие тяжелых металлов и других химических веществ в составе питательных сред; осмотический стресс и др.). Поэтому одним из возможных путей максимального накопления биомассы МКВ с оптимальным содержанием липидов является проведение культивирования в две стадии. Первая стадия включает в себя максимальное получение биомассы в оптимальных условиях роста. На второй стадии культивирования полученная биомасса микроводорослей переводится в стрессовые условия для индукции синтеза и аккумулирования липидов [16].

Поскольку и в настоящее время одним из наиболее известных и выращиваемых дешевым открытым способом видов микроводорослей/ цианобактерий остается *A. platensis*, в Лаборатории накоплен большой опыт работы с этими водорослями, мы используем их как модельный объект при разработке технологий повышения содержания липидов при двухстадийном культивирования микроводорослей. На спирулине также проводилась апробация методов скрининга липидосодержащих водорослей [5]. Так, нами изучалось влияние повышенной и пониженной инсоляции, субоптимальных температур и лимитирования азота и фосфора в питательных средах на содержание липидов в клетках спирулины. Оптимальный способ выращивания, как уже отмечалось нами

выше, – двухстадийное культивирование в фотобиореакторе (ФБР). Для работ по культивированию микроводорослей был разработан и смонтирован экспериментальный модуль фотобиореактора, состоящий из закрытых и открытых культиваторов. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 2. Содержание липидов в биомассе *A. platensis*, выращенной в оптимальных условиях, составило (19,0±1,5)% (методика определения - на спектрофлуориметре с красителем Нильским красным). При повышенной инсоляция и при лимитировании азота в питательной среде содержание липидов увеличилось и составило (30,9±0,2)%. Промышленно значимое содержание липидов в культуре, составляющее 45,7%, было получено в условиях, близких к стрессовым (вариант опыта 2(c_1)): затенение культуры, дефицит основных биогенных элементов в питательной среде, возрастающий pH среды от 8,5 до 11.5 и отрицательное воздействие выделяемых метаболитов [17].

Таблица 2. Результаты экспериментального двухстадийного культивирования спирулины с использованием различных видов стрессоров.

Вариант	Род/вид/штамм	Условия культивирования	Липиды, %
1	A. platensis шт. rsemsu 1/02-П	Плоскостные открытые культиваторы с питательной средой Заррука объемом 20 л с применением барботажа смесью углекислого газа и воздуха с содержанием CO_2 2% (объемных); освещение I = (55±5 μE/(м^2×с); световой режим –постоянный; T=25±1˚C; продолжительность культивирования - 14 сут.	19,0
1(с)	A. platensis шт. rsemsu 1/02-П	Условия физиологического стресса: плоскостные открытые культиваторы с питательной средой Заррука без азота и фосфора объемом 20 л с применением барботажа смесью углекислого газа и воздуха с содержанием CO_2 2% (объемных); освещение I = (250±5 μE/(м^2×с); световой режим – постоянный; T=25±1˚C; продолжительность культивирования -14 сут.	30,9
2(c_1)	A. platensis шт. rsemsu 1/02-П	Среда ½ Заррука, полунепрерывное культивирование в открытых плоскостных культиваторах объемом V=500 л с поверхностным перемешиванием; освещение I=(45±5) μE/(м^2×с); световой режим - постоянный, T=21˚±1˚C, продолжительность культивирования - 45сут.	45,7

Выводы. Интерес к липидам микроводорослей в последние годы обусловлен их высоким потенциалом в качестве сырья для производства моторного топлива, а также для фармацевтической, химической и пищевой промышленности. В мире активно ведутся поисковые и селекционные работы с целью получения высокопродуктивных штаммов микроорганизмов.

В результате проведения экспедиционных исследований (озера и термальные источники Камчатки, Карелии и др.), отбора проб и использования авторской методики пре-скрининга был осуществлен поиск и отобрано несколько новых перспективных культур, представляющих интерес для дальнейших исследований в качестве продуцентов липидов. Эти культуры включены в коллекцию микроводорослей энергетического назначения.

Выращивание биомассы спирулины/артроспиры в созданном экспериментальном модуле ФБР показало широкие возможности использования его для получения биомассы с повышенным содержанием липидов. Установка позволяет осуществлять двухстадийное культивирование микроводорослей, объединяя все преимущества закрытых и открытых культиваторов.

Показано, что исследуемые культуры микроводорослей артроспиры/спирулины под влиянием определенных стрессоров могут аккумулировать в клетках нейтральные липиды до промышленно значимых количеств.

Поскольку артроспира/спирулина массово культивируется дешевым открытым способом без контаминации другими видами, отличается легкостью сбора урожая, ее можно использовать как удобный модельный объект при разработке технологий повышенного содержания липидов путем двухстадийного культивирования микроводорослей.

Созданный задел позволяет проводить работы в направлении селекционных и физиолого-биохимических исследований с целью увеличения выхода биомассы и повышения содержания липидов в микроводорослях под воздействием различных стрессоров.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 15-08-02596.

Литература:

1. *Чернова Н.И. Киселева С.В., Коробкова Т.П., Зайцев С.И.* Микроводоросли в качестве сырья для получения биотоплива// Альтернативная энергетика и экология, 2008. № 9. С. 68-74.
2. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П.* Ресурсные и экологические проблемы энергетического использования биомассы //Возобновляемые источники энергии: Лекции ведущих специалистов / Под ред. А.А.Соловьева, С.В.Киселевой. Вып.5. М.: Изд-во ЧеРо, 2008. С. 78-91.
3. *Коробкова Т.П., Чернова Н.И.* Микроводоросли – возобновляемый энергоресурс: современные направления исследований // Возобновляемые источники энергии. Курс лекций: Учебное пособие/Под ред. А.А.Соловьева, С.В.Киселевой – М.:МИРОС, 2010. С.156-170.
4. *Chernova N.I., T.P.Korobkova, and S.V. Kiseleva.* Use of Biomass for producing liquid Fuel: Current State and Innovation// Thermal Engineering, 2010. Vol. 57. No. 11. P. 937-945.
5. *Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И.* Проблемы получения биотоплива третьего поколения: воздействие стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2014. №12. С.70-83.
6. *Околелова Т.М., Байковская И.П., Чернова Н.И. и др.* Технология получения и применения биомассы спирулины в комбикормах для птицы. Методические рекомендации. РАСХН-ВНИИТИП. Сергиев Посад, 1996. 20с.
7. *Околелова Т.М., Байковская И.П., Криворучко Л.И., Соловьев А.А., Лямин М.Я., Чернова Н.И.* Способ приготовления премикса для сельскохозяйственной птицы. Патент на изобретение РФ №2034499//Б.И. 10.05.1995, № 13. 7с.
8. *Зайцев С.И., Киселева С.В., Лебедева Е.М., Лямин М.Я., Самойленко И.И., Соловьев А.А., Чернова Н.И.* Пищевая добавка. Патент на изобретение РФ № 2137402// Б.И.20.09.1999. № 26, 7с.

9. *Коробкова Т.П., Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И.* Штамм Arthrospira platensis (Nordst.) Geitl. 1/02-Т/03-5 - продуцент белковой биомассы. Патент на изобретение РФ №2322489 // Б.И. 2008. №11, 7с.
10. *Сенько О.В., Гладченко М.А., Лягин И.В., Никольская А.Б., Маслова О.В., Чернова Н.И., Киселева С.В., Коробкова Т.П., Ефременко Е.Н., Варфоломеев С.Д.* Трансформация биомассы фототрофных микроорганизмов в метан// Альтернативная энергетика и экология, 2012, №3, С. 89-94.
11. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В., Зайцев С.И.* Биотопливо третьего поколения из микроводорослей: получение производственных штаммов и технологии выращивания // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве. Труды 7-й Межд. науч.-техн. конф. (18-19 мая 2010г.) М.:ГНУ ВИЭСХ, 2010. Ч.4. С. 307-312.
12. *N.I. Chernova, T.P. Korobkova, S.V. Kiseleva, S.I. Zaytsev, N.V. Radomskii*. Microalgae as source of energy: current situation and perspectives of use/ Sustainable Manufacturing. Seliger.Gunther (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, XIII, Chapter 5, 2012. P.221-224;
13. *Raslavicius L., Semenov V.G., Chernova N.I., Keršys A., Kopeyka A.K.* The Promise and Challenges of Algae for Transportation Biofuels / Transport Means. Proceedings of 17th International Conference. October 24-25, «TECHNOLOGIJA» KAUNAS, Lithuania, 2013. P. 83-87.
14. *Коробкова Т.П.* Метод определения нейтральных липидов при первичном скрининге липидообразующих микроводорослей//Возобновляемые энергоресурсы атмосферы, гидросферы, биосферы: лабораторный практикум/ Под ред. А.А.Соловьева.М.: «Университетская книга», 2013. С.147-155.
15. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В. и др.* База данных «Культуры фототрофных микроорганизмов». Свидетельство о государственной регистрации № 2013620237. Зарегистрировано в Реестре баз данных 04 февраля 2013г.
16. *Huntley M., Redalje D.* CO_2 mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal // Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2007. Vol.12. P.573–608.
17. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В., Зайцев С.И., Радомский Н.В.* Патент РФ № 2539766 С2 «Штамм Arthrospira platensis (Nordst.) Geitl. Т/05-117 - продуцент липидосодержащей биомассы» Б.И. 2015 № 3.8с.

ГАЛОГЕНИДНО-СУЛЬФАТНЫЕ СМЕСИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ТЕПЛОНАКОПИТЕЛИ

Вердиев Н.Н.[1], Арбуханова П.А.[1], Вердиева З.Н.[2], Омарова З.М.[1], Магомедбеков У.Г.[2]

[1]*Филиал ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail vtrdiev55@mail.ru*

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

Проведен обзор по состоянию изученности элементов низшей размерности, произведена триангуляция, сформировано древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO_4. Выявлены симплексы с наиболее энергоемкими эвтектическими составами.

Экономика любой страны находится в прямой зависимости от количества вырабатываемой электроэнергии, так как, чем больше ее вырабатывают, тем механический труд автоматизирован и компьютеризован. Известно, что большая часть электроэнергии вырабатывается на тепловых электростанциях (ТЭЦ), на втором месте стоят гидроэлектростанции (ГЭС), далее атомные электростанции (АЭС), химические источники тока (ХИТ) и лишь малая доля электроэнергии вырабатывается на базе возобновляемых источников энергии (солнечная, ветровая и т.д.) (ВИЭ) [1-3]. Каждый из вышеприведенных источников энергии имеет свои преимущества и недостатки. В ТЭЦ для выработки электроэнергии используется ископаемое топливо, запасы, которых давно подсчитаны и не бесконечны. При выработке электроэнергии на ГЭС затопляются огромные площади плодородной земли и практически плотины создают заслоны для нереста ценных пород рыб.

Солнце излучает огромное количество энергии – приблизительно $1{,}1 \times 10^{20}$ кВт·ч в секунду. Внешние слои атмосферы Земли перехватывают приблизительно одну миллионную часть энергии, излучаемой Солнцем, или приблизительно $1{,}5 \cdot 10^{18}$ кВт·ч (1500 квадрильонов) ежегодно. Однако из-за отражения, рассеивания и поглощения ее атмосферными газами и аэрозолями только 47% всей энергии, или приблизительно $7 \cdot 10^{17}$ кВт·ч, достигает поверхности Земли [4]. Из этого следует, что за сутки на Земную поверхность поступает столько солнечной энергии, сколько еще не выработали все электростанции мира за весь период их существования.

В последние годы пристальное внимание уделяется вовлечению в общий энергетический баланс мира энергии альтернативных, экологически чистых источников энергии, в частности ВИЭ, к таким относится и солнечная энергия, одним из основных недостатков, которого является периодичность существования. Этот недостаток можно устранить аккумулированием солнечной энергии в период ее излучения. Для аккумулирования средне- и высокопотенциального тепла наиболее подходящими являются эвтектические смеси неорганических солей, к которым тоже предъявляется ряд требований – доступность и низкая стоимость, высокая удельная теплота фазовых переходов, не токсичность, негорючесть и т.д.

Целью настоящей работы является формирование многокомпонентной системы для последующего экспериментального исследования из неорганических солей, обладающих большими значениями энтальпий фазовых переходов.

В качестве объекта исследований выбрана четырехкомпонентная взаимная система Li, Na // F, Cl, SO_4.

Выбор объекта исследований обусловлен тем, что галогениды щелочных металлов являются традиционными, легкодоступными неорганическими растворителями и обладают достаточными значениями энтальпий плавления. У сульфатов лития и натрия полиморфные переходы с достаточными значениями фазового перехода и эту энергию можно использовать для аккумулирования, если температуры фазовых переходов эвтектических смесей с их участием, ниже или близки к температурам полиморфизмов (таб.1).

Система Li, Na // F, Cl, SO_4.

В элементы огранения исследуемого объекта входят девять двухкомпонентных, две трехкомпонентные и три трехкомпонентные взаимные системы. Призма составов и развертка граневых элементов низшей мерности представлены на рисунках 1 и 2. Разбиение исследуемого объекта на подсистемы произведено без учета соединений инконгруэнтного плавления.

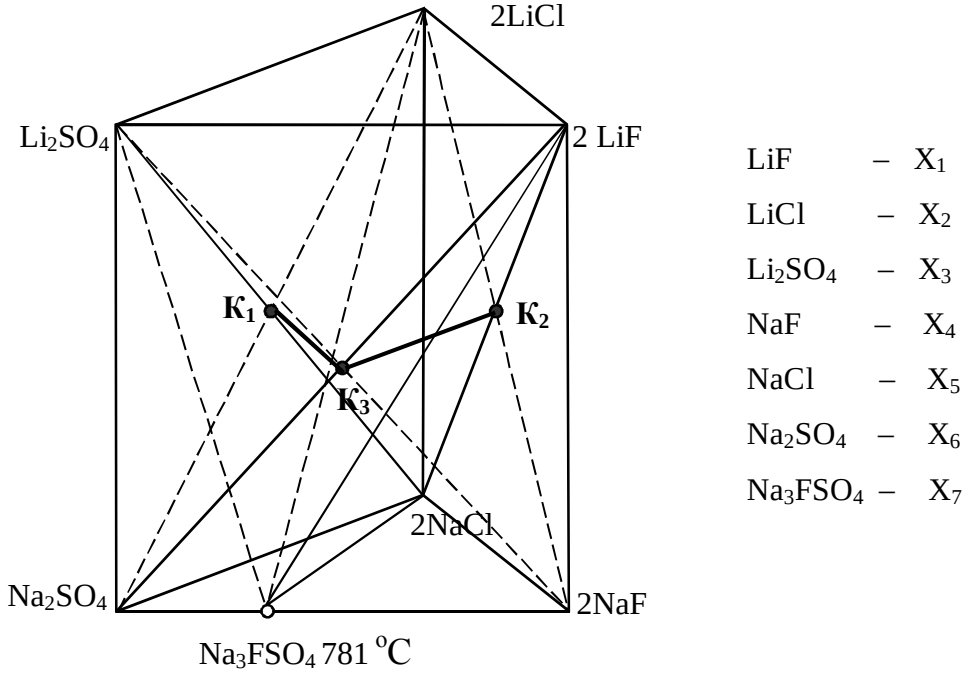


Рис.1. Призма составов четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO_4 со стабильным и метастабильным секущими комплексами и обозначения кристаллизующихся фаз

Двухкомпонентные системы.

1. Li, Na // F [5]. Эвтектика при 652 °С и 39 экв. % фторида натрия.

2. Li, Na // Cl [5]. Эвтектика при 553 °С и 21,5 экв. % хлорида натрия, твердые фазы: LiCl; LiCl·NaCl, перитектика при 575 °С и 33% хлорида натрия, твердые фазы: LiCl·NaCl; NaCl.

3. Li, Na // SO_4 [5]. Эвтектика при 596 °С и 63,5 экв. % сульфата лития, переходные: при 620 , 637 °С и 52, 37,5% сульфата лития, соответственно.

4. Li // F, Cl [5]. Эвтектика при 498 °С и 34 экв. % фторида лития.

5. Li // F, SO_4 [5]. Эвтектика при 532 °С и 72,5 экв. % сульфата лития, лития излом при 806 °С и 9,3 % сульфата лития.

6. Li // Cl, SO_4 [5]. Эвтектика при 478 °С и 53,5экв. % сульфата лития, при 577 °С б↔α и 87,55экв. %.

7. Na // F, Cl [5]. Эвтектика при 675 °С и 33,3 экв. % фторида натрия.

8. Na // F, SO_4 [5]. Эвтектики при 743, 780 °С и 17,65 и 43,88 экв. % фторида натрия. Соединение конгруэнтного плавления состава $Na_2SO_4 \cdot NaF$, плавится при 781 °С.

9. Na // Cl, SO_4 [5]. Эвтектика при 628 и 35 экв. % хлорида натрия.

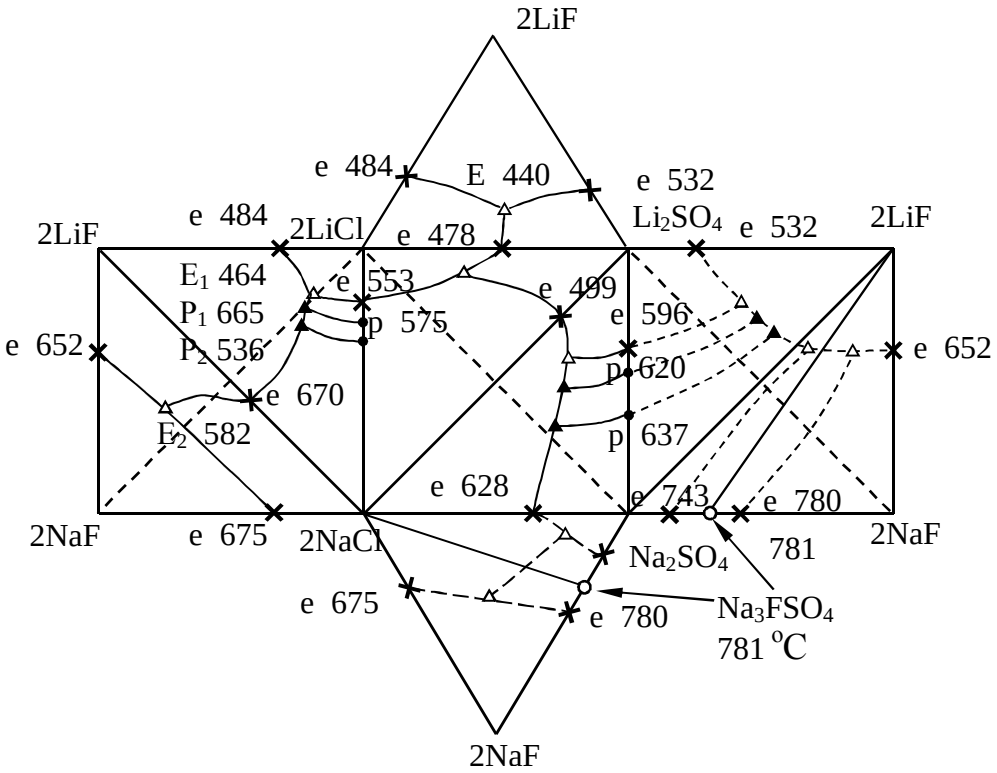


Рис. 2. Развертка граневых элементов системы Li, Na // F, Cl, SO_4

Трехкомпонентные системы.

Li // F, Cl, SO_4 [6]. Эвтектика при 440 °С и 19,7 экв. % LiF, 37,8 экв. % LiCl, 42,5 экв. % Li_2SO_4.

Na // F, Cl, SO_4 . В доступной нам литературе информация по системе не найдена.

Трехкомпонентные взаимные системы.

Li, Na // F, Cl [7]. Диагональное сечение LiF – NaCl стабильное. Перевальная эвтектическая точка при 670 °С и 41,5 экв. % LiF . Твердые фазы LiF, NaCl.

Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизации LiF, LiCl, NaF, NaCl, LiCl· NaCl, LiCl·2NaCl. Эвтектика E_1 при 464 °С, E_2 при 582 °С, перитектики P_1 при 494 °С, P_2 при 536 °С .

Li, Na // F, SO_4. В доступной нам литературе информация по системе не найдена.

Li, Na // Cl, SO_4 [8, 9]. Диагональное сечение Li_2SO_4 – NaCl стабильное. Перевальная эвтектическая точка при 499 °С и 74 экв. % Li_2SO_4.

Для экспериментального исследования многокомпонентной системы, необходима ее триангуляция, т.е. разбиение ее на подсистемы, так чтобы не было химического взаимодействия между ингредиентами стоящими на вершинах каждой подсистемы. Разбиение произведено нами с использованием теории графов [10]. С этой целью изначально построена произвольная матрица инциденций системы Li, Na // F, Cl, SO_4 (табл. 2). Элементами матрицы служат «0» и «1», нуль в пересечении компонента строки и столбца означает, что

ингредиенты на диаграмме составов являются не смежными, а «1» - смежными (рис. 1, 2). Согласно методу, предложенному в работе [10], на базе произвольной матрицы строится рациональная матрица инциденций, так, чтобы наименее связанные вершины диаграммы составов исследуемой системы расположились в верхних строках, это на много сокращает число сомножителей в логическом уравнении и упрощает ее решение (табл. 3).

Таблица 1. Теплофизические характеристики исходных компонентов системы Li, Na // F, Cl, SO_4

№	Исходные соли	$t_{пл}$,°C	$_{\Delta}H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$_{\Delta}H_{пл}$ кДж/моль	$_{\Delta}G^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$T_{ф.\ пер.}$ °C	Лит-ра
1.	LiF	849	- 614,67	27,07	- 586,4	-	[11,12]
2.	LiCl	610	- 408,36	19,75	- 384,11	-	
3.	Li_2SO_4	858	- 1437,2	9,33	- 1322,04	575 ($_{\Delta}H_{пл}$ 25,5)	
4.	NaF	996	-572,83	33,47	-542,57	-	
5.	NaCl	800	-411,41	28,2	-384	-	
6.	Na_2SO_4	884	−1389,5	23,43	-1271,7	185; 239 ($_{\Delta}H_{пл}$ 11,25); 241 ($_{\Delta}H_{пл}$ 10,9); 714	
7.	Na_3FSO_4	781	-	-	-	-	

Триангуляция проведена без учета соединений инконгруэнтного плавления. Логическое уравнение $(X_2+X_4X_6X_7)\cdot(X_4+X_3X_6)\cdot(X_3+X_7)$ представляет собой произведения сумм несмежных пар символов вершин призмы составов исследуемого объекта. В результате решения логического уравнения с использованием закона поглощения булевой алгебры, получен набор графов метастабильного комплекса и выписав из каждого в отдельности недостающие вершины, получен следующий набор графов стабильного комплекса:

1. LiF – LiCl – Li_2SO_4 – NaCl
2. LiF – Li_2SO_4 – NaCl – Na_2SO_4
3. LiF – NaCl – Na_2SO_4 – Na_3FSO_4
4. LiF – NaF – NaCl –Na_3FSO_4

Таблица 2. Произвольная матрица инциденций системы Li, Na // F, Cl, SO_4

Ингредиенты	Обозначение фаз	LiF	LiCl	Li_2SO_4	NaF	NaCl	Na_2SO_4	Na_3FSO_4	∑ 0
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	
LiF	X_1	1	1	1	1	1	1	1	-
LiCl	X_2	1	0	1	0	0	1	1	3
Li_2SO_4	X_2	1	0	1	1	0	1	1	2
NaF	X_4	0	1	0	0	1	1	1	3
NaCl	X_5	1	1	1	1	1	1	1	-
Na_2SO_4	X_6	0	0	1	1	1	1	1	2
Na_3FSO_4	X_7	0	1	0	1	1	1	1	2

Проведенный анализ набора стабильных графов показывает, что призма составов системы Li, Na // F, Cl, SO_4 тремя секущими треугольниками: LiF – Li_2SO_4 – NaCl; LiF – NaCl – Na_2SO_4; LiF – NaCl –Na_3FSO_4, триангулируется на четыре тетраэдра. Из полученного набора секущих треугольников и тетраэдров сформировано фазовое древо системы Li, Na // F, Cl, SO_4 (рис.3).

Таблица 3. Рациональная матрица инциденций системы Li, Na // F, Cl, SO_4

Ингредиенты	Обозначение фаз	LiCl	NaF	Li_2SO_4	Na_2SO_4	Na_3FSO_4	NaCl	LiF	∑0
		X_2	X_4	X_3	X_6	X_7	X_5	X_1	
LiCl	X_2	1	0	1	0	0	1	1	3
NaF	X_4		1	0	0	1	1	1	3
Li_2SO_4	X_3			1	1	0	1	1	2
Na_2SO_4	X_6				1	1	1	1	2
Na_3FSO_4	X_7					1	1	1	2
NaCl	X_5						1	1	-
LiF	X_1							1	-

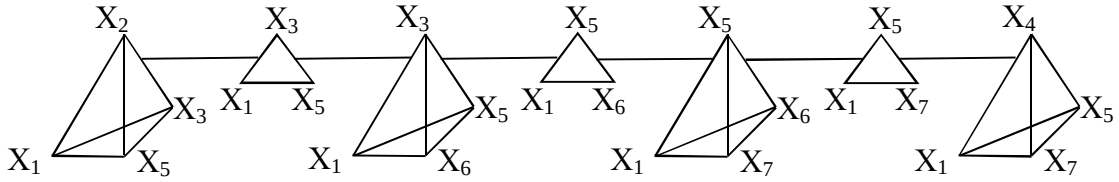


Рис.3. Древо фаз системы Li, Na // F, Cl, SO_4

Триангуляция системы произведена и методом, предложенным в [13], результаты идентичны.

На основании проведенных термодинамических расчетов установлено, что все три тройные взаимные системы Li, Na // F, Cl ; Li, Na // F, SO_4; Li, Na // Cl, SO_4, ограняющие четверную взаимную систему Li, Na // F, Cl, SO_4 необратимо-взаимного типа, следовательно стабильные диагонали этих тройных взаимных систем являются носителями эвтектик.

$Li_2SO_4+2NaF=Na_2SO_4+2LiF$ ($\Delta H°_{298}$ = 36 кДж/моль; $\Delta G°_{298}$ = 37,32 кДж/моль)

$NaF + LiCl = LiF + NaCl$ ($\Delta H°_{298}$ = 44,9кДж/моль; $\Delta G°_{298}$ = 43,72 кДж/моль)

$2LiCl+Na_2SO_4=2NaCl+Li_2SO_4$ ($\Delta H°_{298}$ = 53,8 кДж/моль; $\Delta G°_{298}$ = 50,12 кДж/моль)

Заключение. Проведен обзор по состоянию изученности элементов низшей размерности Li, Na // F, Cl, SO_4, в результате выявлено, что одна трех- и одна трехкомпонентная взаимная система ранее не исследованы. Анализ граневых элементов этих систем, позволяет сделать прогноз, что трехкомпонентная система Na // F, Cl, SO_4 ввиду наличия соединения конгруэнтного плавления Na_3FSO_4, разбивается на две подсистемы: NaF – NaCl – Na_3FSO_4; NaCl – Na_2SO_4 – Na_3FSO_4 и в каждой из них реализуется по одной эвтектике. На основании проведенных термодинамических расчетов и теоретического анализа ограняющих элементов выявлено, что в трехкомпонентной взаимной системе Li, Na // F, SO_4 стабильная диагональ LiF – Na_2SO_4 является носителем одной перевальной эвтектической точки, а также установлено, что в системе реализуются три тройные эвтектики и две перитектики.

Проведена триангуляция четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO_4, установлено, что тремя секущими треугольниками система разбивается на четыре тетраэдра. Сформировано фазовое древо системы, проведенными термодинамическими расчетами установлено, что в секущих треугольниках LiF – Li_2SO_4 – NaCl; LiF – NaCl – Na_2SO_4 могут быть заключены эвтектические составы с наибольшими значениями энтальпий фазовых переходов.

Эвтектические смеси, расположенные в секущих треугольниках с участием компонентов имеющих полиморфные переходы (Li_2SO_4, Na_2SO_4) и эвтектические составы, локализованные в тетраэдрах, могут быть использованы в качестве теплонакопителей и теплоносителей при проектировании тепловых аккумуляторов.

Литература:

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Возобновляемые источники энергии. Материалы II Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала. 2010. С.3–23.
2. *Попель О.С., Фортов В.Е.* Возобновляемые источники энергии в мире и России. Материалы VI школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала. 2014. С.4–15.
3. *Батенин В.М., Зайченко В.М., Качалов В.В.* Перспективные технологии использования местных топливно-энергетических ресурсов для энергетических целей. Материалы III Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала. 2014. С.4–10.
4. http://www.teplonasos.com.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // Под ред. Н. К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. Двойные системы. 845 с.
6. Ref. Data // J. Phys. Chem. – 1980. – Vol. 9, № 4/ 861 p.
7. *Бергман А.Г., Козаченко Е.Л., Березина С.И.* // ЖНХ, 1964, т. 9, С.1214.
8. *Акопов Е.К., Бергман А.Г.* // ЖНХ, 1967, т. 12, С.3211.
9. *Акопов Е.К, Коробка Е.И., Бергман А.Г.* // ЖНХ, 1970, т. 15, С.1351.
10. *Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первикова В.И., Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. – 1972. Т. 202. – С.850–853.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. 2 – е изд., исп. и доп. – Л.: Химия. – 1978. – 392с.
12. *Глушко В.П.* Термические константы веществ // Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. – М.: АН СССР, ВИНИТИ, Институт высоких температур. 1981. – 300с.
13. *Искендеров Э.Г., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А.* Метод разбиения диаграмм составов многокомпонентных систем с соединениями // Тез. докл. на Всеросс. научно-практической конф. «Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология». Махачкала, 2008 г. – С.35–36.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУСТОРОННЕГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ $CuInSe_2$ – CdS – $AgInS_2$

Абдуллаев М.А.[1], Алхасов А.Б.[2]

[1]ФГБУН Институт физики Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, ул. Ярагского, 94; e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru
[2]ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т Шамиля 39а; e-mail: alibek_alhasov@mail.ru

Представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств солнечного элемента с двусторонней спектральной чувствительностью на основе $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ с двумя переходами. Рассчитаны фотоэлектрические параметры: $I_{к.з.}$ = 420 А/м^2, $V_{х.х.}$ = О,46 В, коэффициент заполнения Q = 0,8 , КПД = 15,4%. Улучшение характеристик и рост КПД преобразователя происходит, в основном, за счёт возникновения ЭДС Дембера в базовой области CdS при одновременном освещении фотоактивных слоёв $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ более интенсивным светом.

Введение. Солнечные элементы, которые могут генерировать электрический ток, при освещении их с обеих сторон улучшают эксплуатационные возможности, позволяя использовать не только прямое, но и отражённое от Земли солнечное излучение [1,2].

При уменьшении толщины базового слоя двусторонние элементы столь же эффективно преобразуют свет, падающий сзади, как и элементы со вторым p-n переходом у тыльной поверхности.

Двусторонние элементы практически при всех значениях толщины базового слоя имеют преимущество перед односторонними элементами, причём при оптимальной толщине 20-100 мкм.(для базового слоя с ρ = 10 Ом.см) прирост $I_{к.з.}$ превышает 50% по отношению к $I_{к.з.}$ односторонней конструкции с толщиной базового слоя 400 мкм [3].

Следует отметить, что в отличие от солнечных элементов обычной конструкции с одним переходом ток, КПД и выходная мощность двусторонних солнечных элементов увеличивается при использовании элементов прозрачных в инфракрасной области спектра и уменьшении толщины базового слоя до 35-50 мкм [4].

Аризо и Лоферским [5] предложен интегральный каскадный солнечный элемент на основе двух элементов $CuInSe_2$ (1,1 Эв) и $AgInS_2$ (1,9 Эв) с гетеропереходами,имеющими общую базу из широкозонного, полупроводника CdS (2,4 эВ) который, как полагают, будет обладать высоким КПД. Оба фотоактивных слоя хорошо согласуются с CdS по параметрам кристаллической решётки, различие между которыми составляет менее 1%.

В настоящей работе представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств двустороннего преобразователя солнечной энергии на основе соединений $CuInSe_2$ – CdS – $AgIns_2$.

Экспериментальная часть. На рис.1 схематически изображён интегральный солнечный элемент $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ с двусторонней спектральной чувствительностью.

В качестве базового слоя нами был использован монокристаллический CdS гексагональной модификации с небольшим содержанием избыточного количества кадмия над стехиометрией. Увеличение электрической мощности в 1.2-1.3 раза, снимаемой с единицы площади освещаемого с двух сторон элемента, достигается только в случае, когда базовая область имеет одинаковое

сопротивление с фотоактивными слоями и малое сопротивление растекания тока на контактных сетках [2]. В связи с этим, пластины площадью S = 2см^2 травлением в «царской водке» доводились до толщин 40-50 мкм и удельным сопротивлением $\rho \leq 1{,}0$ Ом.см на которых и происходила вся сборка двустороннего элемента.

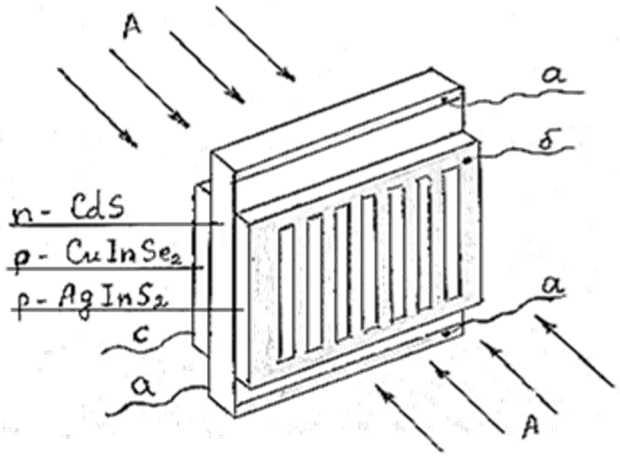


Рис.1. Солнечные элементы $AgInS_2 – CdS – CuInSe_2$ с двусторонней спектральной чувствительностью. А – падающее излучение. а,б,с – токосъёмные контакты

Объёмные кристаллы $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ для распыления получали методом направленной кристаллизации в вертикальной печи и повторным ступенчатым нагреванием в двухзонной горизонтальной печи, подробно описанный нами в [6].

Плёнки $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ получали методом магнетронного распыления кристаллических мишеней, полученных из объёмных слитков [6].Удельное сопротивление плёнок варьировалось $10^{-3} – 10^2$ Ом.см добавкой до 1,5% индия в испаритель.

Как видно из рис.1 на торцевые стороны базового слоя CdS в атмосфере аргона при $T < 100^0$ С наносили индиевый контакт, который имел большую площадь соприкосновения с кристаллом, малое контактное сопротивление и обладал линейной характеристикой.

В качестве электродов на активные слои $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ методом магнетронного распыления керамических мишеней ZnO :Ga (3%), в среде чистого аргона при давлении в рабочей камере 0,1 Па наносились проводящие сетки, прозрачные в видимой области 400-700нм не ниже 90%, с удельным сопротивлением $\rho \leq 3.10^{-4}$ Ом.см.

Поскольку отдельные элементы преобразователя соединены последовательно, сопротивление и значения ширины запрещённой зоны используемых полупроводниковых материалов должны быть выбраны таким образом, чтобы поглощённая в каждом из них доля потока солнечного излучения обеспечивала возбуждение одинаковых токов.

Экспериментальные исследования интегральных каскадных солнечных элементов были проведены в [7] для системы AlGaAs – GaAs с двумя переходами. При однократной интенсивности излучения $V_{x.x.} \approx 2{,}0$ В КПД лучших элементов приближается к 9% при $I_{к.з.} \approx 7$ мА/см^2 и Q = 0.7 – 0.8. Причиной малых значений плотности тока короткого замыкания и КПД являются неоптимальные значения ширины запрещённой зоны и толщины слоёв [6]

По теории Векки [8] и [6] несбалансированные интегральные каскадные элементы, в каждом из которых неодинаковая плотность фототока, обладают

значительно более низким КПД даже по сравнению с КПД единичных солнечных элементов.

В нашем случае для ширины запрещённой зоны промежуточного полупроводника Eg_2 (CdS – 2.4Эв) выполняется соотношение $Eg_2 >> Eg_1$ ($AgInS_2$ – 1.9 эВ) >> Eg_3 ($CuInSe_2$ – 1,1эВ). Равенство фототоков отдельных элементов контролировали подбором толщины каждого фотоактивного слоя.

Только в случае, когда базовая область CdS имела удельное сопротивление ρ = 0,2 – 0,4 Ом. см, сравнимое с удельным сопротивлением фотоактивных слоёв $AgInS_2$ и $CuInSe_2$, удалось получить увеличение оптических характеристик освещаемого с двух сторон двустороннего солнечного элемента. При этом элементы снабжены электрическими выводами, чтобы в ходе эксперимента измерять характеристики каждого единичного элемента независимо.

Контакты ко всем элементам преобразователя наносили пайкой сплава Вуда с применением в качестве флюса водной эмульсии поливинилацетатной смолы.

Оптические измерения проводили на монохроматоре МДР-3 в интервале длин волн 400-800нм с электрометром Keitlej и ФД-10Г, ФЭУ-62. Мощность падающего излучения контролировали по току через блок питания ксеноновой лампы. КПД оценивали по упрощённой формуле $\eta = P_{max} / S_0 = I_{к.з.}.V_{х.х.}.Q / S_0$, где P_{max} – максимальная мощность элемента, определяемая по вольтамперной характеристике диода и $I_ф$, S_0 - мощность падающего солнечного излучения, Q – коэффициент заполнения (ВАХ), определяемый путём максимизации произведения (IxV) при изменении нагрузочного сопротивления.

Результаты и обсуждение. Спектральная зависимость коэффициента заполнения (ВАХ) Q носителей заряда в зависимости от энергии падающего излучения показана на рис.2.

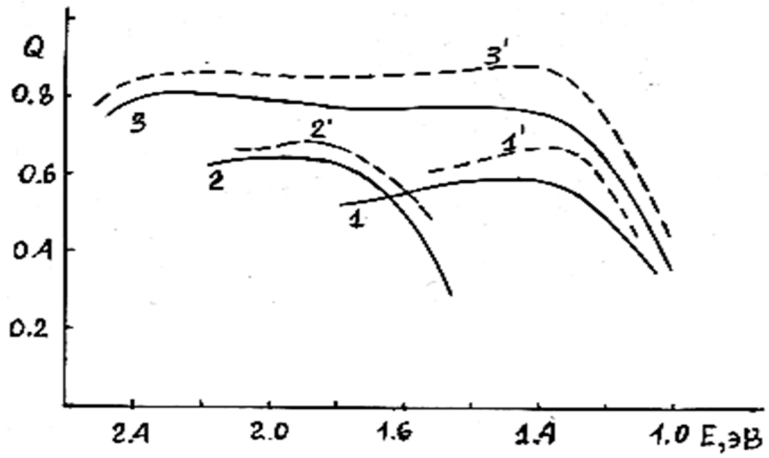


Рис.2. Спектральная чувствительность солнечных элементов в зависимости от падающего излучения (1 - $CuInSe_2$ – CdS - однократное освещение со стороны $CuInSe_2$; 2 - $AgInS_2$ – CdS однократное освещение со стороны $AgInS_2$; 3 - $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ - однократное освещение с обеих сторон; 1`,2`, 3` – относительное изменение чувствительности элементов при увеличении тока через блок питания падающего излучения в два раза)

Фотоэлектрические параметры отдельных элементов с двусторонней спектральной чувствительностью рассчитанные нами приведены в таблице 1.

Как видно из рисунка и таблицы 1 даже при незначительном увеличении мощности падающего излучения, наблюдается тенденция к росту коэффициента заполнения носителей заряда(кривые 1', 2', 3') и общему улучшению характеристик солнечных элементов.

Таблица 1. Фотоэлектрические параметры элементов с двусторонней спектральной чувствительностью

	Структура элемента, гетеропереход	Крист. структура и вид полупроводника	V_{xx} В	$I_к$ А / м^2	Q – коэффициент заполнения	η, КПД, %	E_g, эВ
1	$CuInSe_2$ – CdS, освещение со стороны $CuInSe_2$	Тп – М	0.30	255	0.58	5.3	1.1-2.4
1`	Удв. освещение со стороны $CuInSe_2$		0,35	280	0,63	6,5	
2	$AgInS_2$ – CdS, освещение со стороны $AgInS_2$	Тп – М	0.38	320	0.65	7.9	1.9-2.4
2`	Удв. освещение со стороны $AgInS_2$		0.42	365	0.68	10.4	
3	$AgInS_2$- CdS- $CuInSe_2$ Освещение с обеих сторон	Тп-М-Тп	0.44	395	0.75	13.0	1.9-2.4-1.1
3`	Удв. освещение с обеих сторон		0,46	420	0,8	15,4	

Тп – тонкая пленка, М – монокристалл

При освещении элемента концентрированным излучением существенно растёт фототок [9,10]. Если плотность фототока, вырабатываемого солнечными элементами в обычных условиях, составляет около 3.10^2А/м^2, то в случае применения концентраторов излучения она приблизительно равна $1{,}2.10^4$ А/м^2 при S = 40 и $1{,}2.10^5$ А/м^2 при S = 400 .

Фототок, возникающий при наличии освещения, уравновешивается темновым током основных носителей заряда, которые диффундируя в направлении перехода преодолевают потенциальный барьер, высота которого определяется в основном шириной запрещённой зоны полупроводника, из которого создан элемент. С другой стороны несоответствие параметров кристаллических решёток $AgInS_2$, $CuInSe_2$ и CdS хотя и невелико, наличие механических напряжений способствует появлению энергетических уровней в запрещённой зоне полупроводников, действующие как легирующие уровни ответственные за захват неосновных носителей или процессу быстрой рекомбинации [6].

Рекомбинационные уровни в запрещённой зоне оказывают двоякое отрицательное воздействие на характеристики элементов. Они создают дополнительные пути фотогенерированным неосновным носителям заряда для их возвращения в основное состояние ещё до того момента, как они достигают перехода, вследствие чего уменьшается ток короткого замыкания элементов и позволяют основным носителям заряда пересекать область перехода, не преодолевая потенциального барьера, что вызывает увеличение темнового тока.

При высоких плотностях светового потока центры захвата при участии которых происходит рекомбинация неосновных носителей заряда, вероятно, насыщаются, что приводит к увеличению среднего значения диффузионной длины носителей при возрастании тока [11].

При увеличении плотности падающего на элемент потока излучения происходит рост тока короткого замыкания и напряжения. Результатом одновременного увеличения генерируемых солнечным элементом тока и напряжения является повышение эффективности преобразования энергии. Этот

эффект наглядно иллюстрирует приведённые на рис. 3 световые вольтамперные характеристики исследованных элементов.

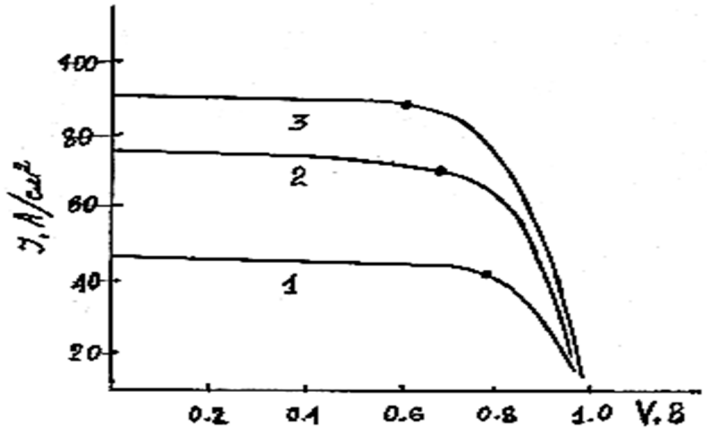


Рис.3. Световые вольтамперные характеристики солнечных элементов $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ (1 – освещение со стороны слоя $AgInS_2$, 2 – одновременное освещение с обеих сторон $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ ($I_{б.п.}$=2.5 А), 3 – освещение с обеих сторон при увеличении тока через блок питания ксеноновой лампы в 2 раза ($I_{б.п}$= 5 А). Точками на графиках обозначены напряжение и плотность тока, соответствующие максимальной мощности (I x V))

С другой стороны, как следует из теории и подтверждается экспериментально [12,13], КПД солнечного элемента растёт с увеличением интенсивности освещения. При этом в объёме полупроводника возникает ЭДС Дембера, связанная с разницей в подвижности рождённых светом электронов и дырок и их взаимодействием. Если свет падает на p^+ слой в солнечном элементе с p – n – p структурой, то ЭДС Дембера совпадает по знаку с фото- ЭДС, генерируемой барьером. В связи с этим для получения повышенных значений фотоэлектрических характеристик преобразователя эффективнее освещать двусторонние элементы более интенсивно со стороны слоёв p – типа. Число избыточных носителей заряда, возникающих при высокой интенсивности освещения, значительно превосходит их тепловое равновесное количество и приводит к уменьшению электрического сопротивления базовой области солнечного элемента за счёт явления фотопроводимости.

Так как в нашем эксперименте не было возможности многократно увеличивать и контролировать мощность падающего излучения, мы полагаем, что улучшение характеристик и рост КПД двустороннего элемента $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ возможно происходит ещё и за счёт возникновения ЭДС Дембера в базовой области преобразователя при освещении его более интенсивным светом.

Заключение. При изготовлении солнечного элемента с двусторонней спектральной чувствительностью на фронтальную и тыльную стороны монокристаллического CdS гексогональной модификации методом магнетронного распыления наносились фотоактивные слои $AgInS_2$ и $CuInSe_2$ соответственно. Главная трудность заключалась в подборе толщины фотоактивного слоя, чтобы поглощённая в каждом из них доля потока падающего излучения обеспечивало возбуждение одинаковых токов. В этом случае одновременно достигаются минимальное значение последовательного электросопротивления и максимальное значение плотности фототока.

Определены фотоэлектрические характеристики отдельных элементов и преобразователя с двусторонней спектральной чувствительностью. Как видно из табл.1 улучшение фотоэлектрических параметров и рост КПД двустороннего элемента $AgInS_2$ – CdS – $CuInSe_2$ происходит при освещении его более интенсивным светом.

Литература:

1. *Семёнов Н.Н.* Энергию Солнца на службу человека в кн.: Преобразование солнечной энергии. Под ред. Н.Н. Семёнова. Черноголовка: Институт химической физики АН СССР 1981, с.3-6.
2. *Зайцева А.К., Федосеева О.П.* Исследование возможности использования кремниевых фотопреобразователей с двусторонней рабочей поверхностью. В кн. Полупроводниковые преобразователи солнечной энергии. М.: Издательство АН. СССР, 1961, С.87-90 (Теплоэнергетика; вып. 3)
3. *Бардина Н.М., Головнер Т.М., Заддэ В.В., Зайцева А.К., Ландсман А.П., Стрельцова В.И.* Работа тонкого кремниевого фотопреобразователя при освещении его с двух сторон. Гелиотехника, 1975, № 6, С.10-19.
4. *Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Далецкий Г.С., Каган М.Б., Лидоренко Н.С., Тучкевич В.М.* Исследования по высокоэффективным гетерофотопреобразователям в системе GaAs – AlAs:Tp. Всемир. электротехн. конгресса 21-25 июня 1977г., Москва. Секция 5 А. докл.о4.М.; информэлектро, 1977.
5. Arieso M. and Loferski J.J. Proc. 13 th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Washington, D.C (1978), P.898.
6. *Абдуллаев М. А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х.* Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя переходами. Неорганические материалы, 2014, т. 50, №3, С.250-255.
7. *Bedair S.M, Lamorte M.F. and Hauser J.R.* Appl. Phus. Lett. 34. 38. (1979)
8. *Vecchi M. P.* Integrated Nandem Solar cells., Solar Energu.,1979, 22, 383.
9. *Broadbent S., Hoberton T., Sanders J.*, Aoltaik Spe., Conf. Res. IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 15, 323, 1981.
10. *Owen R.J., Borden P.G.*, Conf. Res. IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 15, 329, 1981.
11. *Chaffin R. J., Wiczer J.J.*, Conf. Res. IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 15,243,1982
12. *Алфёров Ж.И., Андреев В.М.* Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии. В кн. Преобразование солнечной энергии. Под ред. Акад. Н.Н. Семёнова. Черноголовка: Институт химической физики АН СССР, 1981, С.7-20.
13. *Лидаренко Н.С., Евдокимов В.М.* Состояние и перспективы развития фотоэлектрического метода преобразования. В кн.: Преобразование солнечной энергии. под ред. акад. Н.Н. Семёнова. Черноголовка: Институт химической физики АН СССР 1981, С.20-27.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИТА ВИСМУТА $BiFeO_3$ ЛЕГИРОВАНЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ La, Eu, Ho

Каллаев С.Н.[1,2], Омаров З.М.[1], Митаров Р.Г.[3], Гаджиев Г.Г.[1], Резниченко Л.А.[4], Ферзиллаев Р.М.[1]

[1]*ФГБУН Институт физики Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул.М.Ярагского 94; e-mail: omarov050@mail.ru*

[2]*ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет; Махачкала, Россия; 367025, ул.М.Гаджиева, 45а.*

[3]*ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный технический университет; Махачкала, Россия; 367030, пр-т Шамиля, 70.*

[4]*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета; Ростов на Дону, Россия; 344090, пр-т Стачки, 194; e-mail:kallaev-s@rambler.ru*

Исследована теплоемкость мультиферроиков $Bi_{1-x}Re_xFeO_3$ (Re=La, Eu, Ho; x=0, x=0.05) в области температур 120-800К. Обнаружено, что незначительные замещения висмута редкоземельными элементами приводят к заметному увеличению величины теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний.

Введение. В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название - мультиферроики. Эти вещества обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Современные исследования ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники и других приборов. К числу таких соединений относится феррит висмута $BiFeO_3$, в котором в области высоких температур реализуется сегнетоэлектрический (при T_c~1083К) и антиферромагнитный (при T_N~643К) фазовые переходы [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу R3c. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто легированием феррита висмута редкоземельными элементами.

Исследованию керамических составов на основе $BiFeO_3$ с помощью различных методов посвящено большое количество работ. Однако, остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых превращений и особенностями поведения физических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$, модифицированных редкоземельными элементами. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе $BiFeO_3$. Теплофизические свойства, и в частности, теплоемкость и ее поведение в широком интервале температур, исследовалось эпизодически. Калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

В данной работе приведены результаты исследований теплоемкости мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}Re_{0.05}FeO_3$ (где Re=La, Eu, Ho) в широком интервале температур 120-800К, включая область антиферромагнитного фазового перехода.

Образцы и эксперимент. Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}Re_{0.05}FeO_3$ (где Re=La, Eu, Ho). Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига T_1=800^{0}C (τ_1 = 10 ч), второго - T_2=800-850^{0}C (τ_2=5ч). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания $T_{сп}$, лежащих в интервале 900°C-950^{0}C. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89-94)% плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90-95)%, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 в диапазоне температур 300-1000К. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Рентгенофазовый анализ показал, что $Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$ содержит примесные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$, интенсивность спектральных линий которых не превышала 5%, остальные твердые растворы являлись беспримесными.

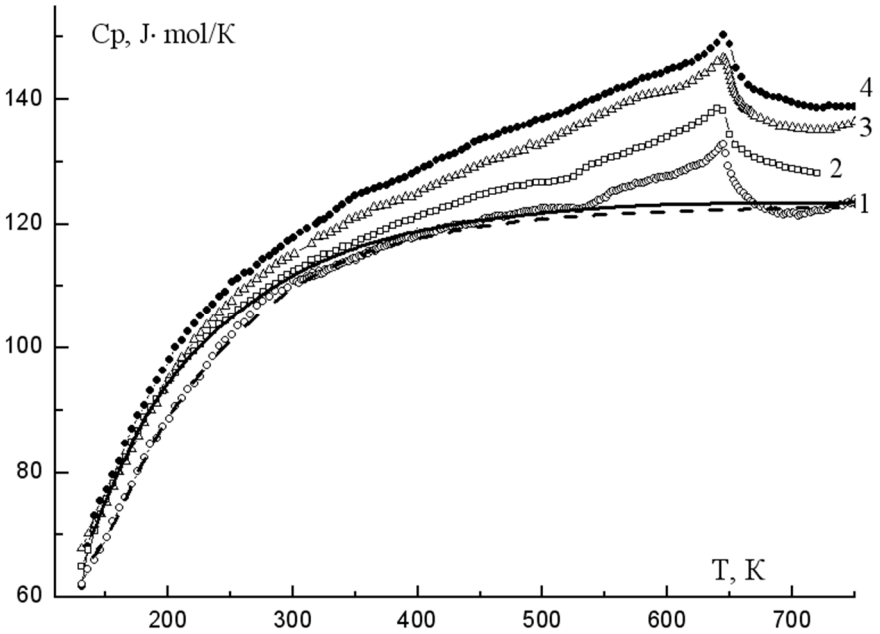


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости $BiFeO_3$ (1), $Bi_{0.950}$ $La_{0.05}FeO_3$ (2), $Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO_3$ (3) и $Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$(4). Штриховая и сплошная линии -результат аппроксимация фононной теплоемкости функцией Дебая для $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}Re_{0.5}FeO_3$, соответственно

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4мм и толщиной

1мм. Скорость изменения температуры 5К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Результаты исследований и обсуждения. На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{1o.95}Re_{0.5}FeO_3$ (Re=La, Eu, Ho) в области температур 120-800К. Как видно из рисунка, на температурной зависимости теплоемкости всех составов наблюдаются λ-аномалия в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N. Легирование феррита висмута $BiFeO_3$ редкоземельными элементами приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур, т.е. наблюдается дополнительная компонента теплоемкости (при T≥140К), зависящая от замещающего редкоземельного элемента и температуры (см. Рис.2).

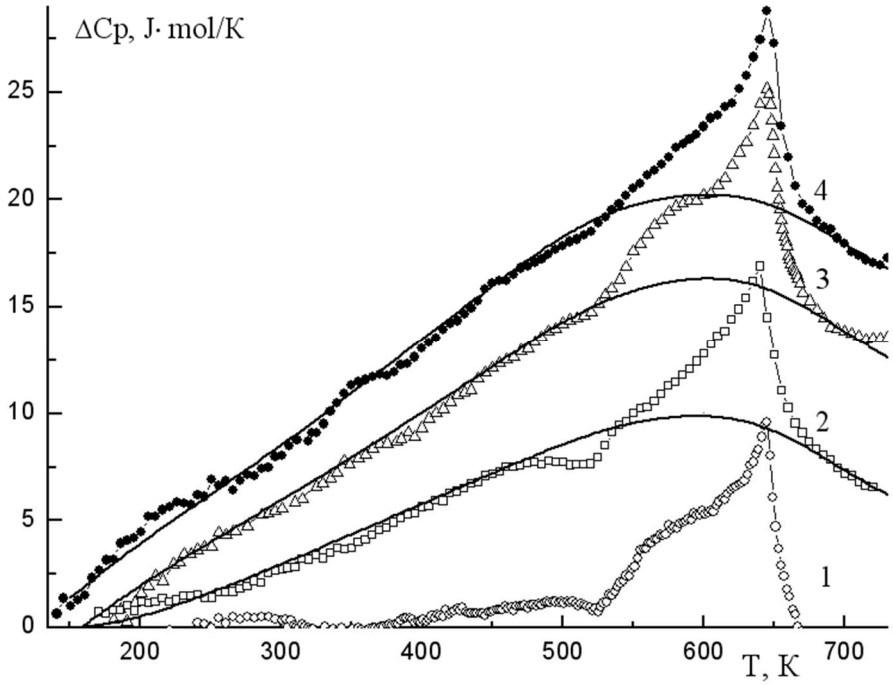


Рис.2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $BiFeO_3$ (1), $Bi_{0.950}La_{0.05}FeO_3$ (2), $Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO_3$ (3) и $Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$ (4): 1, 2, 3 и 4 – эксперимент; сплошные линии - результат аппроксимации выражением (1)

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным сжимаемости K_T и коэффициента теплового расширения α (C_p- C_v= $V\alpha^2T/K_T$, где V – молярный объем). Данные по сжимаемости $BiFeO_3$ в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения, измеренные на этих же образцах [3], и модуля объемной сжимаемости керамики $Pb(Ti,Zr)O_3$ [4], близкого по структуре $BiFeO_3$. На основании указанных данных ангармонический вклад в фононную теплоемкость $BiFeO_3$ при 300К составил примерно 1 Дж/мольК, т.е. менее одного процента общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения $BiFeO_3$. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание.

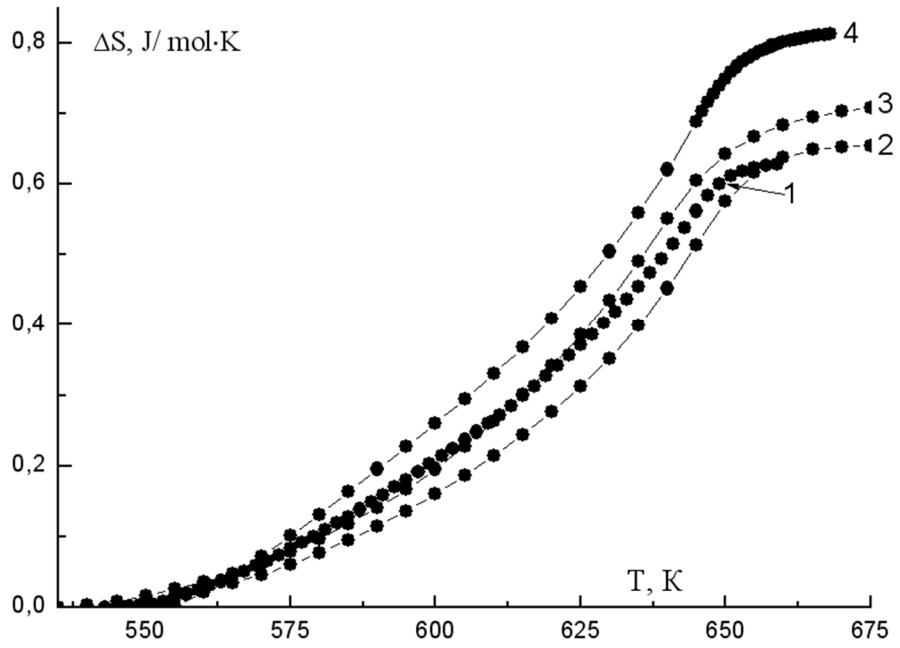


Рис.3. Температурная зависимость аномальной энтропии $BiFeO_3$ (1), $Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$(2), $Bi_{0.950}La_{0.05}FeO_3$ (3), $Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO_3$ (4)

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость функцией Дебая $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D- характеристическая дебаевская температура. Результаты анализа наших данных по теплоемкости $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}Re_{0.5}FeO_3$ дают величины, соответственно, $\Theta_D \approx 550К$ и $\Theta_D \approx 500К$. Известно, что температура Дебая Θ_D зависит от величины сил связи между узлами (атомы, ионы) кристаллической решетки. Поэтому, понижение Θ_D при замещение ионов Bi ионами редкоземельных элементов свидетельствует о том, что силы связи между атомами кристаллической решетки при этом ослабевают.

Результаты расчета фононной теплоемкости функцией Дебая показаны на рис.1. штриховой линией для x=0 и сплошной - для x=0.05. Для составов $BiFeO_3$, модифицированных редкоземельными элементами, наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис.2). Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной (для каждого состава) теплоемкостью $\Delta C=C_p-C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис.2. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния. Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенные барьером ΔE_1, ΔE_2 и имеющие три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система при легировании редкоземельными элементами может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута и железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 [5].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях $\Delta C_p = (kT^2)^-$

^{1}($<\Delta E_i^2>$ - $<\Delta E_i>^2$) [6]. Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид [7]:

$$\Delta C_p = \nu \cdot R \cdot [D_1 \cdot (\Delta E_1/kT)^2 \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 \cdot (\Delta E_2/kT)^2 \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)] / [1 + D_1 \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)]^2, \quad (1)$$

где D_1, D_2 - отношение кратностей вырождения уровней, R - универсальная газовая постоянная, ν – число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC, получены модельные параметры D_1,D_2, ΔE_1 и ΔE_2, которые приведены в Таблице 1. Согласие экспериментально выделенной ΔC(T) с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис.2). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N (Рис.1 и 2) наблюдается характерная λ-аномалия C_p(T) теплоемкости, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения.

Таблица 1. Модельные параметры для мультиферроиков $Bi_{1o.95}Re_{0.5}FeO_3$ (Re=La, Eu, Ho), рассчитанные по формуле (1)

	$Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$	$Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO_3$	$Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$
D_1	13.694	30.093	60.742
ΔE_1	0.195eV	0.280eV	0.284eV
D_2	0.744	1.850	2.691
ΔE_2	0.014eV	0.092eV	0.081eV

Следует отметить, что легирование редкоземельными элементами приводит к смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N в область высоких температур на величину до ~2,5К.

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T \, dT$, показано на рис 3. Как видно из рис. 3 величина изменения энтропии в области антиферромагнитного фазового перехода T_N составляет $\Delta S < 0.1$ R. Этот факт указывает на то, что основную роль в формирование антиферромагнитной фазы играют процессы типа смещения.

Таким образом, результаты исследований показывают, что легирование феррита висмута редкоземельными элементами приводят к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 140-800К, который можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

Литература:

1. *Smolenskii G.A. and Yudin V.M.*, Sov. Phys. Solid State 6, 2936 (1965).
2. *Пятаков А.П., Звездин А.К.*, УФН 182,6, 594 (2012).
3. *Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н.* и др., ФТТ 51,1123 (2009).
4. *Ronguette J., Haines J., Bornand V.* et.al. Phys.Rev. B 65, 214102 (2002).
5. *Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D.* et.al. Phys.Rev.Lett. 102, 027602 (2009).
6. *Mitarov R.G., Tikhonov V.V., Vasilev L.V.* et.al. Phys.St.Sol. (a). 30, 457(1975).
7. *Жузе В.П.* Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука. Л.(1973), 304с.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ZnO/Zn В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ Zn, СЛОЕВ ZnO И В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, пр-т М.Ярагского, 94; e-mail: cht-if-ran@mail.ru

Исследованы процессы окисления-восстановления в системе $Zn\text{-}O_2$ при формировании слоев Zn и ZnO методами лазерного и электродугового распылений, магнетронного и газотранспортного синтеза, а также в процессах карботермического синтеза нанообъектов на основе ZnO.
Изучены механизмы формирования и структура синтезированных материалов. Рассмотрены вопросы использования солнечной энергии для организации производства нанопорошков Zn и ZnO с заданными характеристиками в качестве материалов для высокотехнологичных производств.

Введение. Процессы лазерного, электродугового, ионно-плазменного химического разложения оксида цинка нашли широкое распространение при формировании функциональных слоев ZnO для различных оптоэлектронных устройств, энергосберегающих низкоэмиссионных покрытий оконного стекла, при формировании нанообъектов с разнообразной архитектурой (вискеры, тетраподы, фрактальные кластеры и т.д.) [1].

Циклические окислительно-восстановительные реакции $Zn \leftrightarrow ZnO$ нашли также применение и в процессах синтеза водорода из порошков цинка с использованием солнечной энергии [2,3]. Данный принцип нашел воплощение в реакторе SOLZINC в Израиле [4]. Основной целью этих работ является создание альтернативного источника топлива для автомобилей. Предполагается использование безопасного для транспортировки порошка цинка и последующая генерация водорода при его взаимодействии с водой. Исследования в этой области направлены в первую очередь на разработку эффективных технологий преобразования солнечной энергии в коммерчески привлекательный энергоноситель (например, порошок цинка). Нам же представлялось актуальным оценить перспективы использования «солнечной» технологии синтеза нанопорошков цинка и оксида цинка с заданными характеристиками для высокотехнологичных производств. В первую очередь, речь идет о синтезе особочистых нанопорошков цинка и оксида цинка с требуемыми свойствами для производства мишеней используемых при магнетронном формировании функциональных покрытий. Потребности производителей мишеней в этих материалах весьма велики.

В связи с этим в настоящей работе обобщены результаты выполненных исследований и проанализированы структурные трансформации порошков цинка и оксида цинка в ходе окислительно-восстановительных реакций. Рассмотрены также возможности использования «солнечной» технологии для синтеза порошков с заданной гранулометрией и структурой.

Эксперимент. Лазерное напыление слоев ZnO было выполнено путем абляции мишени оксида цинка фокусированным излучением CO_2 –лазера ЛГ25.

Магнетронный синтез слоев и структур осуществлялся путем распыления металлических мишеней Zn и керамических мишеней ZnO.

Исследования процессов формирования гетероэпитаксиальных слоев ZnO методом химических транспортных реакций были выполнены в проточном реакторе пониженного давления в токе водорода (P = 10÷30 Торр).

Формирование вискеров, фрактальных кластеров и тетраподов осуществлялось при карботермическом разложении в системе ZnO-C.

Структурные исследования синтезированных объектов выполнено с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO1450, рентгеновского дифрактометра Shimadzu-7000.

Результаты исследований. На рис. 1 приведены результаты исследований процессов формирования слоев Zn и ZnO при распылении сфокусированным излучением непрерывного CO_2–лазера компактированных порошков оксида цинка. Показано, что давление в камере и температура подложки могут существенно влиять на вероятность протекания обратного процесса (процесса окисления) непосредственно в зоне эрозии (в лазерной плазме). Установлено, что осаждение цинка наблюдается при температурах подложки ниже 200°C и парциальных давлениях кислорода менее 1 Па. Увеличение давления кислорода приводит росту вероятности взаимодействия паров цинка с кислородом и синтезу слоев ZnO. При дальнейшем увеличение давления кислорода происходит взаимодействие молекул ZnO в газовой фазе с формированием кластеров и сложных агрегатов [5].

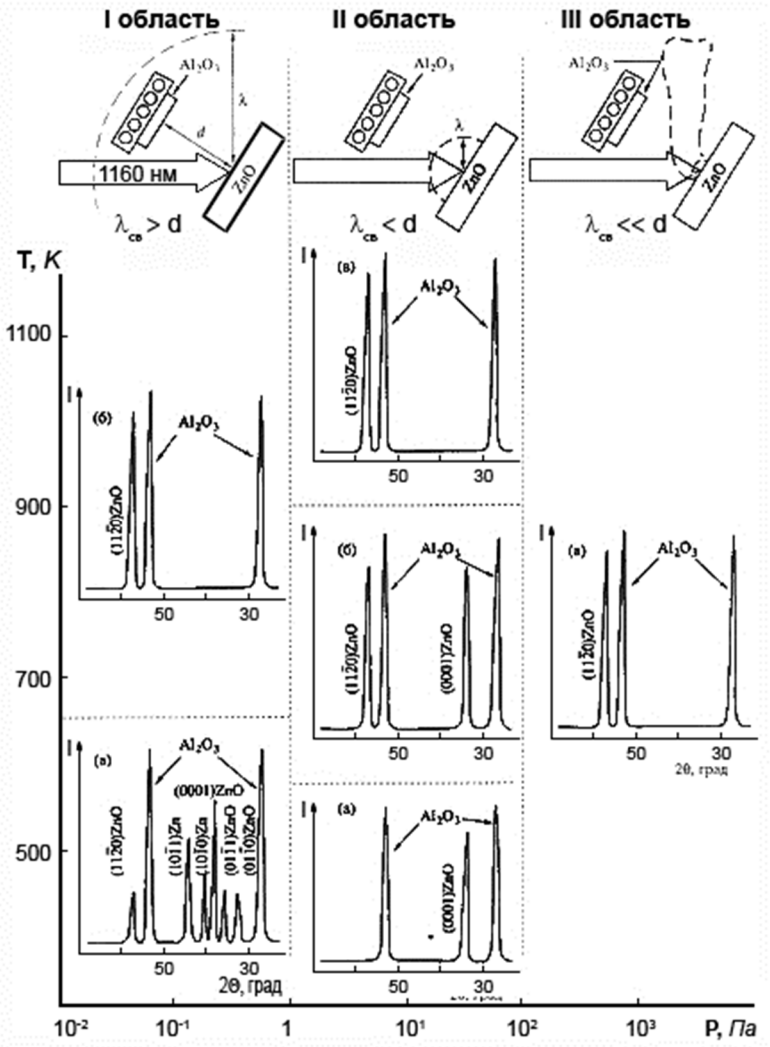


Рис.1. Схемы эксперимента (верхняя часть) и зависимости ориентации слоев Zn и ZnO от температуры подложки и давления кислорода

Полученные данные показывают возможность управления процессами взаимодействия и агрегатизации компонентов в газовой фазе и формирования

осадков Zn и ZnO с регулируемой гранулометрией.

Следует отметить, что механизмы разложения при воздействии излучения непрерывного лазера и солнечного излучения идентичны – это термическое разложение материала. Это позволяет сделать вывод о том, что «солнечная» технология также применима для получения порошков Zn и ZnO с заданной гранулометрией.

Процессы формирования и гранулометрия порошков цинка и ZnO могут быть прослежены и при магнетронном распылении металлической мишени Zn в атмосфере Ar/O_2 при различных соотношениях аргона и кислорода. Так, распыление в атмосфере чистого аргона приводит к формированию паров цинка и их взаимодействию как в газовой фазе, так и на подложке. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии осадков цинка, полученных при комнатной температуре подложки и при $T_{подложки}$ = 200°C. Показано, что при комнатной температуре подложки формируются ультрадисперсные осадки Zn с характерными размерами зерен менее 100 нм. Увеличение температуры подложки приводит к росту размеров зерен в результате взаимодействия на нагретой подложке.

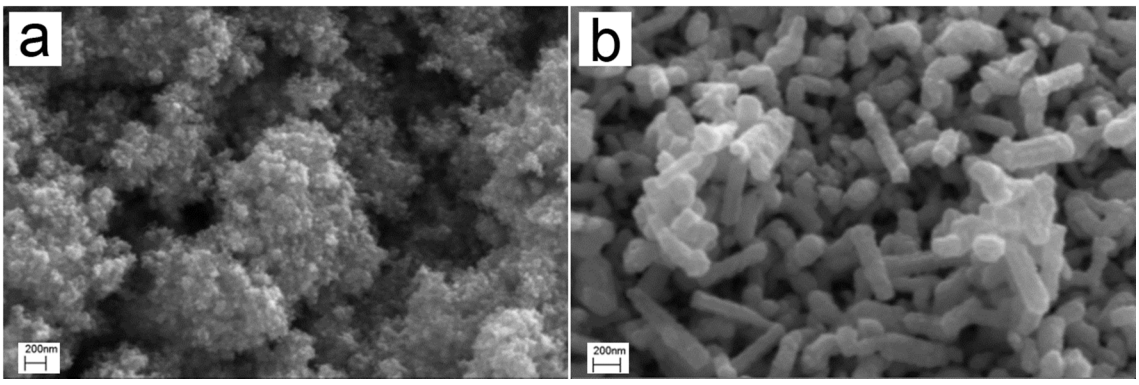


Рис.2. Микрофотографии осадков цинка, формируемых при магнетронном распылении на подложках при комнатной температуре (a) и 200°C (b)

Процесс газотранспортного синтеза слоев ZnO в атмосфере водорода также обнаруживает много общего с синтезом порошков Zn и ZnO по «солнечной» технологии. В основе газотранспортного метода лежат исследования С.А. Семилетова и Р.А. Рабаданова [6] процессов гетероэпитаксиального синтеза слоев из потока реагентов, формирующегося при разложении компактированного оксида цинка в токе водорода. При этом разложение оксида цинка происходит в высокотемпературной зоне реактора, а продукты реакции (Zn и пары воды) транспортируются в токе водорода в низкотемпературную зону, где реакция протекает в обратном направлении:

$ZnO + H_2 \leftrightarrow Zn + H_2O$.

Действительно, при «солнечном» синтезе водорода также используется (см., напр., [3,7] следующий двухступенчатый термохимический цикл:

$$ZnO \rightarrow Zn + O_2$$
$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$$

Исследования, выполненные в проточном реакторе пониженного давления, показали, что управление температурами в зонах испарения и осаждения, а также давлением водорода в реакторе позволяют формировать заданные потоки паров цинка и воды, а также управлять обратным процессом синтеза ZnO при реакции цинка с парами воды [8]. Для исследования

термохимических процессов происходящих в газовой фазе при высоких температурах и давлениях реагентов был использован метод электродугового распыления керамики ZnO. [9].

На рис.3 приведены электронные микрофотографии осажденных материалов. Формирование фрактальных кластерных структур в процессе разлета продуктов распыления происходит в газовой фазе в результате ступенчатой консолидации реагентов. На подложке происходит формирования столбчатых структур с разветвлениями по механизму Виттена-Сандерса.

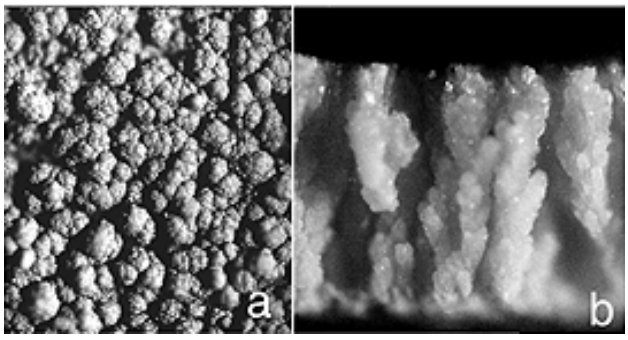


Рис.3. Электронные микрофотографии столбчатых структур, формируемых при электродуговом разложении оксида цинка

Для исследования процессов карботермического восстановления цинка из его оксида и последующего окисления паров цинка в открытой атмосфере, смесь порошков оксида цинка и графита компактировалась и отжигалась в трубчатой печи при температуре 1200°С[10]. Пары цинка, образующиеся в ходе реакции, содержали мелкокапельную фазу, при окислении которой происходило газофазное формирование агрегатов ZnO в форме тетраподов (рис. 4).

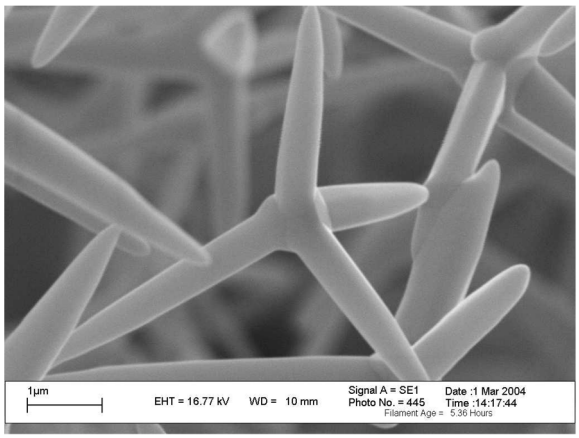


Рис.4. Тетраподы ZnO, формируемые при карботермическом сжигании оксида цинка в открытой атмосфере

Здесь, как и в случае карботермического «солнечного» синтеза порошков цинка, протекает реакция взаимодействия оксида цинка с углеродом:

$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$

Важным преимуществом использования углерода является снижение температуры разложения ZnO до 1200°С.

Таким образом, анализ зависимости структуры и фазового состава агрегатов, формирующихся в газовой фазе, от условий синтеза показал, что изменение температурных режимов и состава атмосферы позволяет синтезировать порошки Zn, ZnO, а также нестехиометрические порошки ZnO_{1-x} заданной гранулометрии.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных технологий получения ультрадисперсных материалов с использованием солнечной энергии.

Выводы. Метод «солнечной» генерации представляет, на наш взгляд, интерес для производства особочистых порошков цинка и оксида цинка. Эти материалы необходимы для производства металлических и керамических мишеней на основе ZnO, широко используемых при магнетронном формировании прозрачных электродов в тонкопленочных солнечных преобразователях, низкоэмиссионных покрытий оконного стекла, а также антистатических и терморегулирующих покрытий в аэрокосмической отрасли.

Представляется актуальным также проведение прикладных работ, направленных на создание задела для последующей коммерциализации результатов исследований.

Литература:

1. *Jagadish C. and Pearton S.J.* Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Processing, Properties, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2006. 600c.
2. *Tzouganatos N., Dell'Amico M., Wieckert C., Hinkley J., Steinfeld A.* On the Development of a Zinc Vapor Condensation Process for the Solar Carbothermal Reduction of Zinc Oxide // Journal of Metals, Vol. 67, 2015. pp. 1096-1109.
3. *Loutzenhiser P.G., Meier A., Steinfeld A.* Review of the Two-Step H_2O/CO_2-Splitting Solar Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions // Materials, Vol. 3, 2010. pp. 4922-4938.
4. *Bruesewitz M., Semrau G., Epstein M., Vishnevetsky I., Frommherz U., Kräupl S., Palumbo R., Wieckert C., Olalde G., Robert J.-F., Osinga T., Steinfeld A., Santén S.* Solar carbothermic production of zinc and power production via a Zno-Zn-cyclic process // Proceedings ISES 2003, Göteborg, June 14-19, 2003.
5. *Абдуев А.Х., Магомедов А.М., Шахшаев Ш.О.* Ориентационные соотношения в структурах ZnO/Al_2O_3, полученных лазерным испарением // Неорганические материалы, т. 30, в. 11, 1994. С.1433-1435.
6. *Рабаданов Р.А., Семилетов С.А., Магомедов З.А.* Структура и свойства монокристаллических слоев ZnO // ФТТ, т.12, 1970. С.1431-1433.
7. *Loutzenhiser P. G., Steinfeld A.* Solar syngas production from CO2 and H2O in a two-step thermochemical cycle via Zn/ZnO redox reactions: Thermodynamic cycle analysis // International journal of hydrogen energy, Vol.36, 2011. pp.12141-12147.
8. *Абдуев А.Х., Атаев Б.М., Багомадова А.М., Красулин Г.А.* Осаждение совершенных эпитаксиальных слоев оксида цинка на сапфире. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 11, 1987. С.1928-1930.
9. *Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Барышников В.Г., Теруков Е.И.* Газофазный синтез структур ZnO// Письма в ЖТФ, т. 28, в. 22, 2002. С.59-63.
10. *Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Камилов И.К., Шахшаев Ш.О.* О роли кластеров в формировании слоев оксида цинка. // Вестник Дагестанского научного центра, №16, 2004. С.18-22.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЛАЗЕРНОГО УДАРНОГО СЖАТИЯ КОМПОЗИТНОЙ МИШЕНИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ СО СЛОЖНЫМ ФОКАЛЬНЫМ ПЯТНОМ

Аливердиев А.А.[1,2], Batani D. [3], Амирова А.А.[4], Benocci R.[5], Dezulian R.[5], Krousky E.[6], Pfeifer M.[6], Skala J.[6], Dudzak R.[6], Jakubowska K.[7,3]

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

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

[3] *University Bordeaux 1, CEA, CNRS, CELIA (Centre Laser Intense at Applications); Talence, France; UMR 5107, F-33405.*

[4] *ФГБУН Институт физики Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, ул. Ярагского, 94.*

[5] *Dipartimento di Fisica "G.Occhialini", Università di Milano Bicocca; Milan, Italy.*

[6] *PALS Research Centre; Prague, Czech Republic; 18221, Za Slovankou 3.*

[7] *Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion, Warsaw, Poland; 23 Hery Str., 01-497.*

Обнаружена и описана особенность лазерного ударного сжатия двухслойной мишени с подложкой из пенного полимера в условиях двойного фокального пятна.

Поведение вещества при давлениях единиц-десятков мегабар представляет фундаментальный и прикладной интерес в разных областях науки, таких как астрофизика, планетология, геофизика, энергетическая инженерия, материаловедение и др. [1-4] В лабораторных условиях подобное сжатие может быть реализовано только динамическими методами, и такие эксперименты, как правило, дают очень ограниченную, в какой-то степени фрагментальную информацию и достаточно большую погрешность. Причем ограничения в данном случае зачастую носят фундаментальный характер и в принципе не могут быть преодолены технически. В этой связи (при использовании лазерного драйвера) важными составляющими являются:

1) реализация «хитрых» экспериментов, позволяющих естественным образом сбалансировать различные факторы и реализовать заданные экстремальные состояния с обеспечением возможности проведения максимального числа одновременных измерений;

2) использование численного моделирования процессов взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом, генерации, распространения и взаимодействия ударных волн и прочих сопутствующих процессов на всех стадиях исследования, а именно: а) проектирования и постановки эксперимента, включая оптимизацию параметров как лазерного импульса, так и мишени, б) интерпретации экспериментальных данных с восполнением недостающих параметров по имеющейся ограниченной экспериментальной информации и подстроенным под неё данным моделирования.

Структурированные мишени с малоплотным первым слоем уже давно исследуются как на предмет увеличения ударного давления за счет эффекта неподобранных импедансов [5], так и для повышения однородности поглощения [6].

Нами была поставлена задача проследить пространственно-временную динамику лазерного ударного сжатия слоистых структурированных мишеней различных конфигураций в условиях искусственно созданной сильной неоднородности фокального пятна [7-9].

Эксперимент реализовывался на лазерной установке PALS (Prague Asterix Laser System) [10] и описан в [11,12]. Один из важнейших результатов состоял в найденной разнице разрешенных по времени изображений, зарегистрированных посредством электронно-оптической камеры (ЭОК) для однослойных алюминиевых и двухслойных мишеней (см. рис. 1).

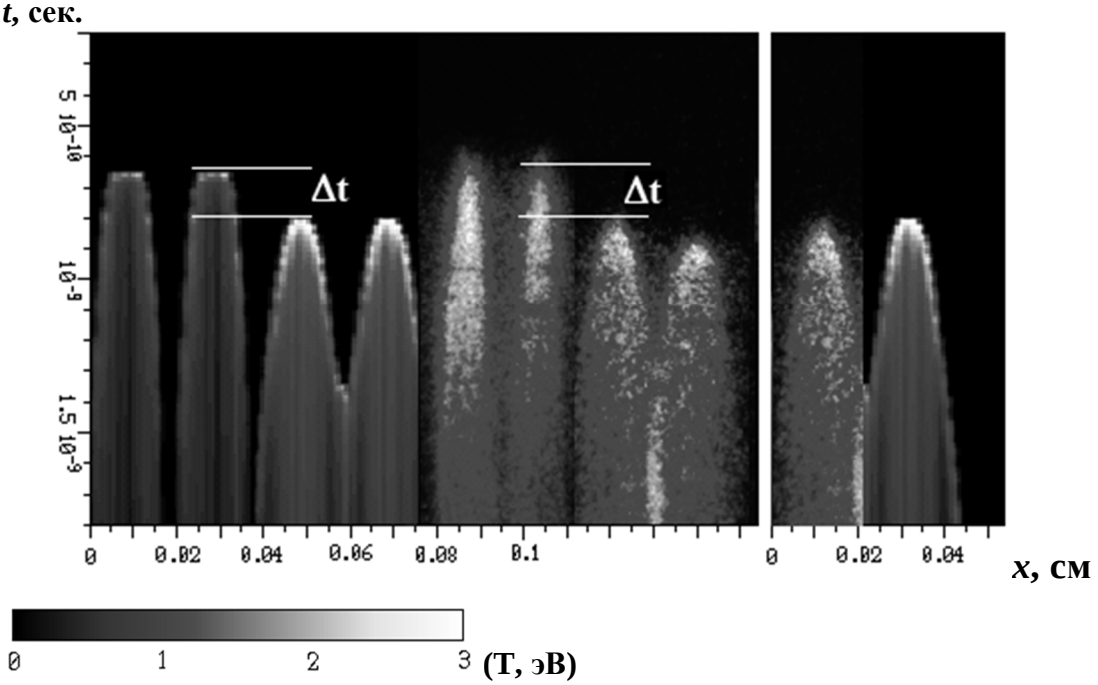


Рис.1. Сравнение результатов моделирования (температура, эВ, шкала приведена внизу) и ЭОК-изображений с тыльной стороны мишени (относительные единицы) для однослойной алюминиевой мишени (10 мкм, слева) и двухслойной мишени алюминий + пенный полимер (10 мкм + 50 мкм, плотность полимера ρ_{foam}=50 мг/см^3, справа)

Если в первом случае (однослойная алюминиевая фольга) две ударные волны, генерируемые отдельными фокальными пятнами, практически независимо достигали тыльной стороны мишени (собственное оптическое свечение, соответствующее двум фокальным пятнам, не перекрывается), то во втором случае (двухслойная мишень) мы видим появление ярко выраженной области свечения между двумя фокальными пятнами. Все эти эффекты воспроизводились в других выстрелах.

Первичное объяснение наблюдаемых экспериментальных результатов было представлено в нашей недавней работе [12]. Для осуществления анализа мы реализовали ряд двумерных численных экспериментов с использованием гидрокода MULTI [13], примененного нами ранее для анализа разлета лазерной плазмы [14-16], исследовании распространения ударной волны в слоистых структурированных мишенях [17,18], моделирования и интерпретации экспериментов по изучению экстремальных состояний углерода [19-22] и др.

В работе [12] в приближении осевой симметрии (для 2D моделирования) сильная неоднородность, аналогичная двум разнесенным фокальным пятнам была представлена в виде кольцевого фокального пятна. Наиболее важная при такой конфигурации область центра кольца является наиболее подверженной

неустойчивостям моделирования, связанным с дискретизацией. В этой связи в дальнейшем анализе рассматривался пространственный профиль фокального пятна, состоящий из двух колец большого диаметра и круглого пятна посредине. Толщина колец и диаметр внутреннего круга выбирались близкими к размерам каждого из фокальных пятен в обсуждаемом эксперименте. Анализировалось столкновение ударных волн между кольцами. Центральное пятно использовалось для дополнительного контроля и минимизации возможных 2D и 3D эффектов в условиях неполного соответствия геометрии эксперимента и модели.

Результаты обсуждаются в докладе.

Авторы выражают глубокую признательность техническому штату PALS. Работа выполнена при частичной поддержке ESF (program SILMI), COST (Action MP1208), RFBR (12-01-96500, 12-01-96501) и фонда «Династия» Д. Зимина.

Литература:

1. *Аливердиев А.А.* Вопросы термоядерной энергетики // Материалы V Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2012, С. 150-157.
2. *Аливердиев А.А.* Об исследовании углерода при давлениях мегабарного диапазона // Материалы VI Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2013, С. 110-114.
3. *Paleari S., Batani D., Vinci T., Benocci R., Shigemori K., Hironaka Y., Kadono T., Shiroshita A., Piseri P., Bellucci S., Mangione A., & Aliverdiev A.* A new target design for laser shock-compression studies of carbon reflectivity in the Megabar regime // Eur. Phys. J. D 67 2013, P. 136 (1-10).
4. *Aliverdiev A.A., Amirova A.A., Batani D., Dezulian R., Khan M., Pant H.C.* Some features of intense laser driven shock propagation in structured target // Proc. of. XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1-6, 2013, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia), Moscow, JIHT RAS, 2013, P. 12-14.
5. *Batani D., Balducci A., Nazarov W., Lower T., Hall T., Koenig M., Faral B., Benuzzi A., and Temporal M.* Use of low-density foams as pressure amplifiers in equation-of-state experiments with laser-driven shock waves // Phys. Rev. E. 63, 2001, 046410.
6. *Batani D., Nazarov W., Hall T., Löwer Th., Koenig M., Benuzzi A., Faral B., Gradjouan N.* Foam smoothing studied through laser produced shocks // Phys. Rev. E, 62, (6), 2000, P. 8573-8582.
7. *Batani D., Aliverdiev A., Amirova A., Benocci R., Dezulian R., Pfeifer M., Skala J., Dudzak R.* Non-uniformity smoothing using foam substrate: some preliminary estimations // Contributions of 12th Kudowa Summer School «Towards Fusion Energy», Kudowa Zdrój, Poland, 2014, OP-3, P. 64-67.
8. *Batani D., Aliverdiev A., Amirova A., Benocci R., Dezulian R., Pfeifer M., Skala J., Dudzak R.,* About non-uniformity smoothing using foam substrate // Proc. of 41th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Berline, Germany, 2014, P1.092.
9. *Aliverdiev A., Batani D., Amirova A., Benocci R., Dezulian R., Krousky E., Pfeifer M., Ullschmied J., Skala J., Dudzak R., and Jakubowska K.,* About dynamics of shocks induced by complex spot laser-irradiation of layered targets // Materials of 42nd European Physical Society Conference on Plasma Physics, Lisbon, Portugal, June 22-26, 2015, P1.202.
10. *Jungwirth K., Cejnarova A., Juha L., Kralikova B., Krasa J., Krousky E.,*

Krupickova P., Laska L., Masek K., Mocek T., Pfeifer M., Präg A., Renner O., Rohlena K., Rus B., Skala J., Straka P., and Ullschmied J. The Prague Asterix Laser System // Phys. Plasmas 8, 2001, P. 2495.

11. *Аливердиев А., Batani D., Амирова А., Benocci R., Dezulian R., Krousky E., Pfeifer M., Skala J., Dudzak R.,* Особенности лазерного ударного сжатия композитной мишени в экспериментах с двойным фокальным пятном // Труды III Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2014, С. 224-228.
12. *Aliverdiev A., Batani D., Amirova A., Benocci R., Dezulian R., Krousky E., Pfeifer M., Skala J., Dudzak R., Jakubowska K.,* Shock dynamics induced by double-spot laser irradiation of layered targets // Nukleonika 60 (2), 2015, 213-219
13. *Ramis R., Meyer-ter-Vehn J. and Ramírez J.* MULTI2D – a computer code for two-dimensional radiation hydrodynamics // Computer Physics Communications 180, 2009, P. 977-994
14. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R., Vinci T., Benuzzi-Mounaix A., Koenig M., and Malka V.* Coronal hydrodynamics of laser-produced plasmas // Phys. Rev. E, 78, 2008, 046404.
15. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R., Vinci T., Benuzzi-Mounaix A., Koenig M., and Malka V.,* Hydrodynamics of laser-produced plasma corona by optical interferometry // Plasma Phys. Control Fusion, 50, 2008, 105013.
16. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R., Vinci T., Benuzzi-Mounaix A., Koenig M., and Malka V.*, Optical interferometry and data analysis of laser-produced plasmas // Proc. of CAOL' 2010, Sevastopol, Crimea, 2010. С. 188-190
17. *Аливердиев А.*, Некоторые особенности прохождения интенсивной ударной волны в многослойной композитной мишени // Материалы IV Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2011, С. 109-113.
18. *Aliverdiev A., Batani D., Antonelli L., Jakubowska K., Dezulian R., Amirova A., Gajiev G., Khan M., and Pant H.C.* Use of multilayer targets for achieving off-Hugoniot states, Phys. Rev. E. 89, 2014, 053101.
19. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. and Vinci T.* Porous carbon EOS: numerical analysis // Radiation Effects and Defects in Solids, 165, 2010, P. 566-572.
20. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. and Vinci T.* Carbon equation of state at high pressure: the role of the radiative transport in the impedance mismatch diagnostics // Nukleonika 2011, 56(2), P. 165-169.
21. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R.*. Influence of a laser profile in impedance mismatch techniques applied to carbon EOS measurement // High Power Laser Science and Engineering, 1(2), 2013, P. 102–104.
22. *Paleari S., Batani D., Benocci R., Shigemori K., Hironaka Y., Kadono T., Shiroshita A. and Aliverdiev A.* About carbon reflectivity in the Mbar regime // Phys. Scr. T161, 2014, 014018 (1-4)

МАТЕРИАЛЫ К ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ АРТЕЗИАНСКИХ САМОИЗЛИВАЮЩИХСЯ ИСТОЧНИКОВ НОГАЙСКОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

Абдурахманов Г.М.[1,2], Теймуров А.А.[1], Умарова Б.Я.[1], Кадиева Д.И.[1], Мирзоева С.Н.[1], Самудов Ш.М.[1]

[1]Институт экологии и устойчивого развития ФГБОУ ВПО ДГУ; Махачкала, Россия; 367000, Дахадаева, 21 e-mail: abgairbeg@rambler.ru

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

В условиях постоянной опасности возникновения техногенных катастроф большое значение приобретает изучение комплексного воздействия токсикантов на живые организмы, выработка адекватных количественных критериев его оценки и, на их основании, - прогнозирование эффектов их комбинированного воздействия. При этом существует серьезный концептуальный разрыв между общепринятыми критериями оценки загрязненности среды, такими как предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ (ПДК), и реальным воздействием среды на организм. Изменения в природных экосистемах констатируются лишь тогда, когда они проявляются в виде необратимых кумулятивных эффектов на всех уровнях организации, от организма до сообщества, Это связано с тем, что оперативно измеряемые химические показатели состояния среды не содержат количественной характеристики биологического эквивалента их воздействия на экосистемы.

В настоящее время известно около 10 миллионов химических соединений и ежегодно создается более 25 тысяч новых. В силу этого экосистемы, как правило, подвержены многофакторному воздействию поллютантов. Среди наиболее опасных загрязнителей выделяются тяжелые металлы, нефтепродукты, пестициды.

Вопрос об эффектах совместного воздействия нескольких токсикантов являются недостаточно изученным. В связи с этим актуальна разработка методов оценки состояния при комбинированном воздействии загрязнителей и их миграции: вода – почва – растение – животное.

Коллективом Института экологии и устойчивого развития Дагестанского госуниверситета совместно с Институтом проблем геотермии ДНЦ РАН разрабатывается проблема «Инвентаризация, эколого-экономическая оценка геотермальных, артезианских самоизливающихся источников Северного Дагестана».

Ниже приводятся результаты химических анализов вод, растительности и молока Ногайского района (табл. 1 - 4).

Таблица 1. Химический состав артезианских вод Ногайского района

№	HCO_3^- мг/л	Cl^- мг/л	SO_4^{2-} мг/л	NO_2^- мг/л	NO_3^- мг/л	F^- мг/л	PO_4^{3-} мг/л	NH_4^+ мг/л	K^+ мг/л	Na^+ мг/л	Li^+ мг/л	Mg^{2+} мг/л	Sr^+ мг/л	Ca^{2+} мг/л	Ca+Mg мг-э/л	Сух. ост. мг/л	pH	Co^{2+} мкг/л	Cu^{2+} мкг/л	Pb^{2+} мкг/л	Cd^{2+} мкг/л	As мкг/л	Zn^{2+} мкг/л	Mn^{2+} мкг/л	Fe мкг/л
ПДК	**400**	**350**	**500**	**3,3**	**45**	**1,5**	**3,5**	**2,0**	**0,5**	**200**	**0,05**	**65**	**7,0**	**130**	**7,0**	**1000**	**6-9**	**100**	**1000**	**30**	**1,0**	**50**	**5000**	**100**	**300**
Нариманаул																									
1	281	16	88	0,15	0	0,15	0,13	0,31	3,6	130	0,14	2,8	0,18	8,1	0,64	531	8,3	0,56	0,23	0,64	0	145	1,5	3,9	210
2	305	16	70	2,9	0	0,37	0,15	0,44	1,1	150	0,096	1,5	0,15	6	0,43	554	8,4	0,19	0,038	0,82	0,005	31	0,47	0,95	190
3	323	15	71	0	0	0,17	0,18	0,36	3,9	140	0,15	3,4	0,24	8,7	0,72	566	8,6	0	0,22	0	0	90	1,8	2,5	160
4	165	31	180	0	0	0,25	0	0,33	9,8	83	0,15	7,6	0,79	36	2,43	514	8,4	0,19	0,18	0	0,038	54	0	30	210
5	177	25	170	0,032	0	0,3	0	0,19	9,8	94	0,16	5,5	0,57	27	1,81	510	8,2	0	0,023	0,57	0,28	64	10	18	110
Ленинаул																									
6	232	9,3	140	1,1	2,5	0,099	3,3	1,3	9,5	150	0,12	2,6	0,28	15	0,97	567	7,6	0,36	1,9	0	0	78	0	5,6	230
7	348	14	58	0	4,5	0,23	0	1,5	0,52	190	0,1	3,1	0,17	8,7	0,69	629	7,9	0,065	2,2	0	0	65	0	0,97	220
8	171	28	190	0	1,8	0,26	0,59	1,2	12	93	0,21	9,8	0,97	49	3,27	558	7,5	0	0,9	0	0,05	72	0	33	220
Кочубей																									
9	738	37	19	2,8	0,21	0,039	0	2,2	1,5	370	0,11	7,3	0,29	12	1,21	1190	7,6	1,0	1,9	0	0,002	194	0	5,8	390
10	708	47	0,98	0,046	0,13	0,09	0	2,2	0,4	350	0,096	5,8	0,24	8,8	0,92	1124	7,8	0,72	0,8	0,07	0	54	0	4,9	330
11	683	31	22	0,12	11	0,069	0,46	2,1	1	340	0,11	7,9	0,3	10	1,16	1109	7,6	0,59	0,8	0	0	53	0	7,2	280
Терекли-Мектеб																									
12	403	14	43	0,41	0,13	0,15	0	4,0	0	150	0,044	0	0,15	0	7,2	0	8,0	0	0,68	0,55	0,32	50,46	38,8	0,81	0
13	489	15	35	0	0,20	0,27	0	0,47	0	170	0,45	0	0,075	0	5,4	0	7,2	0	0,065	0,29	0,012	35,62	21,7	1,39	0
14	427	13	23	0	0,20	0,095	0	0,37	0	150	0,067	0	0,18	0	10,1	0	8,0	0	0,27	0,074	0	233	20,2	1,11	0
15	335	11	58	0	0	0,26	0	1,1	0	200	0,079	0	0,034	0	5,8	0	9,5	0	2,31	2,18	0,007	51,53	7,22	1,38	0
16	469	13	46	0	0	0,12	0	0,48	0	160	0,061	0	0,15	0	10,7	0	7,9	0	0,67	0	0	146	0	1,54	0
17	400	19	63	0	0	0,16	0	0,88	0	200	0,096	0	0,068	0	7,9	0	9,1	0	0,64	1,31	0,007	70,72	11,9	1,51	0
18	271	13	49	0	0	0,13	0	0,55	0	140	0,038	0	0,099	0	9,1	0	8,2	0	0,19	0,12	0	29,9	7,1	1,95	0
19	867	82	110	0,12	4,2	0,37	0	0,14	0	310	0,11	0	0,28	0	7,4	0	8,4	0	13,14	48,4	0,21	62,6	26,9	9,24	0
20	4444	14	58	0	0	0,15	0	0,65	0	180	0,089	0	0,11	0	10,7	0	8,1	0	0,65	0,57	0,023	57,5	4,95	2,47	0
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,07	3,27	0,17	0	2307	2,21	0

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в растениях

№	Названия растений	Химические элементы			
		Cu^{2+} мг/л	Pb^{2+} мг/л	Cd^{2+} мг/л	Zn^{2+} мг/л
1	Сквж-17,точка1, Подорожник большой	15,4	23,8	1,3	2183
2	Сквж-14, точка-1, Полынь Австрийская	108	11,7	0,6	6451
3	Сквж-3, точка-2, Лисохвост	6,5	5,7	0,1	1094
4	Сквж-3,точка-2,Тростник южный	33,8	6,7	1,2	4012
5	Сквж-3,точка-3, Верблюжья колючка	8,2	6,5	0,1	649
6	Сквж-3,точка-1, Кардария Крупковидная	20,6	8,2	0,3	5871
7	Сквж-15, точька-1, Подорожник большой	10,6	3,3	0,1	4708
8	Сквж-3,точка-2 Сведа	7,0	6,1	0,1	2730
9	Сквж-3,точка-1, Многобород	4,7	2,9	0	702
10	Скв3-17,Многобород	3,9	7,6	0,1	1219
11	Сквж-3,точка-2, Верб колючка	13,5	3,2	0	1736
12	Сквж-9, подорожник большой	13,9	12,6	0,4	793
13	Сквж-15, точка-5, Лебеда	32,0	35,6	1,3	3784
14	Скв3-15,точка-1, Марь	10,3	17,6	2,4	1140
15	Сквж-13.точка-1.Лох Каспийский	4,9	21,1	0,7	882
16	Сквж-13.точка-1. Василек Грузинский.	40,7	64,8	3,6	13382
17	Сквж-12.точка-1.Подорожник большой	32,4	13,9	0,4	4151
18	Сквж-3.точка-1. Пирей ползучий.	11,2	10,3	0,2	2982
19	Сквж-3.точка-2.Полынь австрийская	13,4	24,8	1,8	3313
20	Сквж-9.Многобород	58,5	24,2	2,0	2982
21	Сквж-3.точка-3.Кардовия (водная)	7,3	3,1	0,11	469
22	Сквж-3.точка-2.Многобородник.	6,4	4,4	0,06	1949
23	Сквж-.точка-3.Полынь австрийская.	9,7	9,5	0,32	1765
24	Сквж-15.точка-3.Верблюжья колючка.	18,7	3,0	0,06	2637
25	Сквж-15.точка-1.Гребенщик	24,7	1,0	0,77	4256
26	Сквж-15.точка2.Подорожник большой.	15,9	22,0	0,54	2051
27	Сквж-15.точка-1.Верблюжья колючка	39,2	5,4	0,27	3606
28	Сквж-3.точка-1. Тростник южный	7,7	12,5	0,11	3066
29	Сквж-3.точка-3.Сведа	9,7	11,7	0,43	2871
30	Сквж-3.точка2.Тимофеевка	19,3	11,4	0,15	6319
31	Сквж-1.точка-2.Кардария крупка	11,5	4,5	0,13	891
32	Сквж-3.точка3.Подмерейник цепкий	28,9	3,9	0,11	974
33	Сквж-8.точка-2. Пырей ползучий.	14,0	5,3	11,40	1974
34	Сквж-3.точка-1.Верблюжъя колючка.	21,8	5,3	0,21	3337
35	Сквж-13.точкка-1.Марь белая	19,9	7,1	0,52	6083
36	Сквж-12.точка-2.Мартук.	57,7	11,3	0,33	12051
37	Скв3-12.точка-3. Верблюжя колючка.	12,2	42,5	0,22	2610
38	Сквж-12.точка-2. Щавель.	25,4	56,3	0,59	6499
39	Сквж-12.точка-1. Осока.	112	14,3	0,33	2489
40	Сквж-12.точка-2. Тимофеевка.	20,6	6,0	0,25	3403
41	Сквж-7.точка-3. Полынь Австрийская.	9,2	2,9	0,07	2795
42	Сквж-7.точка-2.Крупко разнолистковая.	10,1	4,9	0,23	537
43	Сквж-12.точка-3.Сведа.	39,0	9,1	0,24	748
44	Сквж-12.точка-1.Пырей.	7,9	3,8	0,07	311
45	Сквж-7.точка-2.Полынь горькая.	27,4	12,4	0,22	398
46	Сквж-7.точка-1.Морковь бешеная.	37,6	12,0	0,44	356
47	Сквж-7.точка-1.Камыш (Тростник).	7,1	4,5	1,29	399
48	Сквж-7.точка-1.Тростник	4,3	2,8	0,04	132

49	Сквв№-7.точка-2. Полынь.	13,3	11,0	0,50	529
50	Сквв№-7.точка-2. Ячмень заячий.	7,1	3,4	0,35	866
51	Сквв№-1.точка-3. Тростник.	5,6	5,4	0,20	677
52	Сквв№-1.точка-1.Мятник луковичный.	4,6	3,6	0,14	775
53	Сквв№-1.точка-3. Тимофеевка.	14,4	13,1	0,44	3019
54	Сквв№-7.точка-3.Верблюжья колючка.	7,9	11,7	0,46	1743
55	Сквв№-7.точка-7.Щавель.	6,8	93,2	0,41	663
56	Сквв№-1.точка-2.Щавель	4,3	22,2	0,27	1031
57	Сквв№-7.точка-3. Прибрежница.	31,5	14,4	0,43	507
58	Сквв№-7.точка-2.Верблюжья колючка.	13,8	26,0	2,10	6975
59	Сквв№-7.точка-4.Овсяница.	9,2	29,4	0,90	2633
60	Сквв№-7.точка-3.Тростник.	9,2	9,5	0,55	1832
61	Сквв№-7.точка-1.Тростник (южный).	105	5,6	0,14	916
62	Сквв№-7.точка-1. Щавель южный.	53,9	5,0	0,16	3416
63	Скважина№-7.точка.Верблюжья колючка.	64,9	10,9	0,26	1246
64	Сквв№-1.точка-1. Лисохвост.	22,3	5,1	0,15	1497
65	Сквв№-1.точка-3.Прибрежница.	16,0	3,3	0,52	781
66	Сквв№-1.точка-2.Мятник луковичный.	22,4	9,0	0,69	1062
67	Сквв№-7.точка-1.Полынь.	17,5	6,5	0,18	578
68	Полынь Австрийская.	16,7	46,4	0,19	836
69	Сквв№-1.точка1.Осока.	50,6	11,3	0,25	1533
70	Скв3-7.точка-3.Полынь горькая.	21,0	13,9	0,58	4276
71	Сквв№-7.точка-2. Верблюжья колючка.	15,3	13,7	0,27	2014
72	Сквв№-1.точка-2.Тростник.	6,2	1,9	0,13	745
73	Сквв№-1.точка-1.Лютик.	21,8	5,7	1,04	5189
74	Сквв№-7.точка-3.Мертук.	5,7	6,9	0,21	1178
75	Сквв№-7.точка-2.Кардария крупковидная.	6,1	4,9	0,19	869

Таблица 3. Содержание тяжелых металлов в артезианских водах Ногайского района и молоке (Терекли-Мектеб) 2015г

№	**Объект исследования**	**Cu^{2+}** мкг/л	**Pb^{2+}** мкг/л	**Cd^{2+}** мкг/л	**As** мкг/л	**Zn^{2+}** мкг/л	**Mn^{2+}** мкг/л
ПДК		**1000**	**30**	**1,0**	**50**	**5000**	**100**
1	Скважина № 9	0,68	0,55	0,32	50,46	38,8	0,81
2	Скважина №9'	0,065	0,29	0,012	35,62	21,7	1,39
3	Скважина №9''	0,27	0,074	0	233	20,2	1,11
4	Скважина № 9 (конец)	2,31	2,18	0,007	51,53	7,22	1,38
5	Скважина №10	0,67	0	0	146	0	1,54
6	Скважина № 10 (конец)	0,64	1,31	0,007	70,72	11,9	1,51
7	Скважина №17	0,19	0,12	0	29,9	7,1	1,95
8	Скважина № 17 (конец)	13,14	48,4	0,21	62,6	26,9	9,24
9	Скважина (по просьбе)	0,65	0,57	0,023	57,5	4,95	2,47
10	Молоко	8,07	3,27	0,17	0	2307	2,21

Таблица 4. Химический состав вод Ногайского района (Терекли-Мектеб) 2015г.

№	Объект исследования	HCO_3^- мг/л	Cl^- мг/л	SO_4^{2-} мг/л	NO_2^- мг/л	NO_3^- мг/л	F^- мг/л	NH_4^+ мг/л	Na^+ мг/л	Li^+ мг/л	Sr^+ мг/л	Ca+Mg мг-э/л	pH
ПДК		-	**350**	**500**	**3,3**	**45**	**1,5**	**2,0**	-	**0,05**	**7,0**	**7,0**	**6-9**
1	Скважина № 9	403	14	43	0,41	0,13	0,15	4,0	150	0,044	0,15	7,2	8,0
2	Скважина №9'	489	15	35	0	0,20	0,27	0,47	170	0,045	0,075	5,4	7,2
3	Скважина №9"	427	13	23	0	0,20	0,095	0,37	150	0,067	0,18	10,1	8,0
4	Скважина № 9 (конец)	335	11	58	0	0	0,26	1,1	200	0,079	0,034	5,8	9,5
5	Скважина №10	469	13	46	0	0	0,12	0,48	160	0,061	0,15	10,7	7,9
6	Скважина № 10 (конец)	400	19	63	0	0	0,16	0,88	200	0,096	0,068	7,9	9,1
7	Скважина №17	271	13	49	0	0	0,13	0,55	140	0,038	0,099	9,1	8,2
8	Скважина № 17 (конец)	867	82	110	0,12	4,2	0,37	0,14	310	0,11	0,28	7,4	8,4
9	Скважина (по просьбе)	444	14	58	0	0	0,15	0,65	180	0,089	0,11	10,7	8,1

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ И ДИНАМИКА СЕЗОННЫХ АСПЕКТОВ РАСТИТЕЛЬНОСТИ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАЯКЕНТСКОЙ ГРУППЫ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Абдурахманов Г.М.[1,2], Теймуров А.А.[1], Умарова Б.Я.[1], Кадиева Д.И.[1], Арзулумова И.Р.[1]

[1]Институт экологии и устойчивого развития ФГБОУ ВПО ДГУ; Махачкала, Россия; 367000, Дахадаева, 21 e-mail: abgairbeg@rambler.ru

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

На сегодняшний день ботаническая наука обладает довольно обширным арсеналом методов и приемов теоретического анализа, способствующих установлению общеэкологических и эколого-биологических параметров естественных флор. Свой вклад в разработку методических основ такого анализа внесли многие исследователи-флористы, как отечественные, так и зарубежные (Braun-Blanquet, 1913; Koch, 1925; Лавренко, 1930; Толмачев, 1931, 1941, 1970, 1974; Малышев, 1972а, 19726; Юрцев, 1974; Колаковский, 1975; Шмидт, 1980, 1984; Шмидт, Ильинский, 1982; Камелин, 1973, 1990; Хохряков, 2000 и др.)- В трудах этих ученых рассмотрены общие принципы и методические приемы сравнительного анализа флор.

Объектом наших исследований была естественная флора зоны воздействия каякентской группы термальных вод. Материалом для данного сообщению послужили гербарные коллекции, собранные в ходе экспедиционных исследований кафедр Института экологии и устойчивого развития Дагестанского государственного университета, которые были проведены в рамках тематики «Инвентаризация и эколого-экономическая оценка.

Полевое изучение растительного покрова проводилось маршрутно-экспедиционными методами. Исследованиями были охвачены все функционирующие в исследуемом районе скважины термальных вод. Всего было собрано, определено и смонтировано 250

Таксономическая идентификация собранных растений производилась по «Флоре Северного Кавказа» Галушко А.И. (1978, 1980) и «Определителю растений Кавказа» Гроссгейма А. А. (1949). Правильность определения проверялась сравнением с морфологическим описанием из «Флоры СССР» (1934-1964) и «Флоры Кавказа» А.А. Гроссгейма (1939-1967), а для видов, не вошедших в эти сводки по диагнозам в первоисточниках. Помимо указанных изданий руководствовались работами Черепанова С.К. (1973, 1981).

Предварительные результаты позволяют отметить: В составе гидрофильных флористических комплексов каякентской группы термальных вод встречается 118 видов сосудистых растений, относящихся к 77 родам и 31 семейству.

- Анализ показывает, что наибольшим числом видов (39) представлено семейство *Poaceae,* т.е. каждый третий вид гидрофильных флористических комплексов является представителем данного семейства. На втором месте с числом видов 18 стоит *Cyperaceae.* Таким образом чуть менее половины видового состава гидрофильных флористических комплексов образуют эти два

семейства. От них по численности видов в несколько раз отстают семейства *Asteraceae*и *Polygonaceae*(по 6 видов).

- Засоление почв минерализованными артезианскими водами интразональных луговых фитоценозов гидрофильных флористических комплексов каякентской группы термальных вод вызывают снижение основных интегральных показателей растительного покрова: общего проективного покрытия, видового богатства и разнообразия, видовой насыщенности; приводят к изменению флористического состава сообществ.

- Характер и глубина наблюдаемых изменений зависят от степени засоления и геоморфологического ландшафта. Максимальное снижение видового богатстваотносительно фоновых значений отмечено на сильнозасоленных участках более высоких гипсометрических уровней (в 2.5 раза), проективного покрытия - при сильном засолении низких гипсометрических уровней (в 6.6 раза).

- В растительном покрове луговых фитоценозов появляются галофитные виды растений, в том числе несвойственные для природных условий района исследований, которые при доминировании формируют новые растительные сообщества взамен исходных.

- В фитоценозах всех геоморфологических уровней при засолении увеличивается доля эвривалентных видов, способных расти в широком диапазоне засоления почв Максимальное увеличение эвривалентных видов по показателю видового богатства (в 3 раза) наблюдается при сильной степени засоления на первой Новокаспийской террасе, а по показателю максимального обилия - в гидроморфных условиях высокой и низкой поймы (в среднем в 1.5 раза).

В дальнейшем предполагается химический анализ вод и растений.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ И КАЧЕСТВЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ БИОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВЕГЕТАТИВНЫХ ПРИЗНАКОВ ДВУДОЛЬНЫХ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАЯКЕНТСКОИ ГРУППЫ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Абдурахманов Г.М.[1,2], Теймуров А.А.[1], Умарова Б.Я.[1], Кадиева Д.И.[1], Камилова Х.М.[1]

[1]Институт экологии и устойчивого развития ФГБОУ ВПО ДГУ; Махачкала, Россия; 367000, Дахадаева, 21 e-mail: abgairbeg@rambler.ru

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

Приоритетными направлениями в экологической доктрине (Москва, 1999, 2003) и концепции устойчивого развития (Рио-де-Жанейро, 1992; Йоханнесбург, 2002) являются биологическое разнообразие и национальная стратегия по их сбалансированному использованию и сохранению. В этом аспекте важным вопросом является познание биоразнообразия в конкретных территориях и блоках экосистем на видовом уровне.

Естественный растительный покров Терекемейской равнины полупустынного типа. Здесь преобладают светло-каштановые и каштановые в понижениях солонцовые и солончаковые почвы и значительные площади заняты солончаками и песками. В растительном покрове основную роль играют полынно-разнотравно-злаковая и полынно- солянковая, однолетнесолянковая ассоциации.

Согласно нашим данным, полученным в ходе исследования, в составе гидрофильных флористических комплексов каякентской группы термальных вод встречается 118 видов сосудистых растений, относящихся к 77 родам и 31 семейству. К двудольным растениям относится 43 вида (38,83%). Наиболее крупными по числу видов родами среди двудольных растений в исследуемой флоре являются *Rumex*и *Polygonum,* насчитывающие по 3 вида.

В данном исследовании ставилась задача оценки количественной и качественной изменчивости биометрических показателей вегетативных признаков двудольных в зоне воздействия термальных вод.

Все изученные нами виды двудольных растений по занимаемым местообитаниям в зоне воздействия каякентской группы термальных вод мы подразделили на ряд групп. В качестве основного фактора мы выдвинули богатство почвы элементами минерального питания, в качестве дополнительного — условия увлажнения.

К группе видов растений, характерных для среднебогатых почв, относится и *Potentillareptans*L. В условиях Терекемейской равнины этот вид занимает различные по реакции почвы (pH 4.4-7.4), но чаще всего произрастает на среднекислых (pH 5.0-5.9), где достигает также и максимального участия в травостое. Также весьма широка экологическая амплитуда этого вида по отношению к содержанию в почве калия (от 0.3 до 40.5 мг/100 г), однако более чем в 50% всех зарегистрированных нами случаев произрастания этот вид присутствует на бедных калием (до 10.0 мг/100 г) почвах; значительного участия в травостое таволга вязолистная достигает на средне *обеспеченных* и богатых калием (10.1 - 30.0 мг/100 г) почвах. Гораздо уже экологическая амплитуда вида

по отношению к содержанию фосфора в почве (до 10.0 мг/100 г), при этом максимальное число случаев произрастания наблюдается на почвах, очень бедных (до 3.0 мг/100 г) фосфором, а максимальное участие — на бедных (3.1—6.0 мг/100 г) этим элементом почвах.

Наличием двух слабо выраженных максимумов сопряженности и участия в ценозехарактеризуется экологическая амплитуда лапчатки ползучей по отношению к содержанию в почве общего азота. Двувершинные кривые экологического и синэкологического распределения имеют место и по другому, связанному с предыдущим прямой корреляционной зависимостью, фактору — содержанию органического вещества в почве.

Способность лапчатки ползучей занимать весьма разнообразные по богатству почвы была выявлена уже Л.Г. Раменским, И.А. Цаценкиным и др. (1956), при этом массовое участие в ценозах на территории лесной зоны СССР было определено ими на почвах небогатых и довольно богатых элементами минерального питания.

На территории Терекемейской равнины лапчатка ползучая встречается преимущественно по влажным берегам озер с дерново-глеевой и перегнойно-глеевой почвами, но может произрастать и на сравнительно сухих и сильно заболоченных лугах. В лесных фитоценозах распространение этого вида приурочено также к сырым местам. Как растение преимущественно влажных почв, лапчатка ползучая характерна для лугов горных районов Дагестана и горных лугов Европы (Hundt, 1966). Данный вид может быть достоверным индикатором гигрофильных условий на лугах равнин ЗападногоПрикаспия.

Из числа изученных нами 12 видов растений этой труппы в отношении богатства почвы может быть выделен *Trifoliumrepens*L., как экологически промежуточный с предыдущей группой растений вид. Рядвидов - *Lythrumsalicaria*L., *Epilobiumhirsutum* L., *Lysimachia vulgaris* L. - следует, по-нашему мнению, считать экологически

В целом следует отметить, что:

- Естественный растительный покров Терекемейской равнины полупустынного типа. Здесь преобладают светло-каштановые и каштановые в понижениях солонцовые и солончаковые почвы и значительные площади заняты солончаками и песками. В растительном покрове основную роль играют полынно-разнотравно-злаковая и полынно- солянковая, однолетнесолянковая ассоциации.

- Согласно нашим данным, полученным в ходе исследования, в составе гидрофильных флористических комплексов каякентской группы термальных вод встречается 118 видов сосудистых растений, относящихся к 77 родам и 31 семейству. К двудольным растениям относится 43 вида (38,83%). Наиболее крупными по числу видов родами среди двудольных растений в исследуемой флоре являются *Rumex*и *Polygonum*, насчитывающие по 3 вида.

- Максимальное участие в травостое *Potentillareptans*наблюдается на почвах с содержанием органического вещества 20.1-40.0%. При этом значительный подъем кривой, характеризующий среднее участие вида, выражен только в тех случаях, когда этот вид произрастал на почвах, содержащих калия более 5.0 мг/100 мг почвы (рис. 4.1). На почвах, более бедных калием, синэкологический максимум не выражен вовсе и среднее участие вида в ценозе (при всех градациях содержания органического вещества в почве) не превышает 10%.

- В синэкологической амплитуде *Pierishieracioides* выявляется закономерность возрастания максимума участия вида в ценозе (с 28 до 62%) с одновременным сдвигом этого максимума влево, в сторону более кислых почв, по мере увеличения содержания в почве калия.

- В растительных сообществах всех геоморфологических уровней при засолении увеличивается доля эвривалентных видов, способных расти в широком диапазоне засоления почв. Максимальное увеличение эвривалентных видов по показателю видового богатства (в 3 раза) наблюдается при сильной степени засоления на первой Новокаспийской террасе, а по показателю максимального обилия - в гидроморфных условиях высокой и низкой поймы (в среднем в 1.5 раза). выражен только в тех случаях, когда этот вид произрастал на почвах, содержащих калия более 5.0 мг/100 мг почвы (рис. 1). На почвах, более бедных калием, синэкологическиймаксимум не выражен вовсе и среднее участие вида в сообществах (при всех градациях содержания органического вещества в почве) не превышает 10%. Наиболее резко максимум участия таволги вязолистной (в среднем выше 75%) выражен в тех ценозах, которые формируются на почвах со сравнительно высоким (более 15.0 мг/100 г) содержанием легкорастворимого калия.

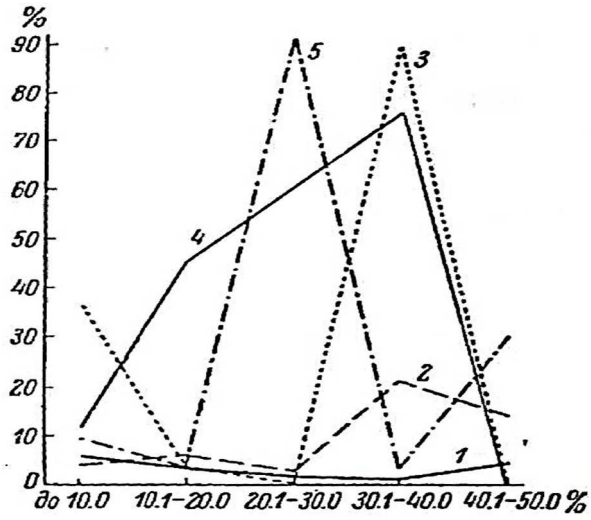


Рис.1. Среднее участие (по весу) *Potentillareptans* L., в травостое зоны воздействия Каякентской группы термальных вод на почвах с различным содержанием органического вещества в зависимости от количества легкорастворимого калия в почве. Содержание в почве K_20, в мг/100 г почвы: 1. до 5.0; 2. 5.1-10.0; 3. 15.1-20.0; 4. 20.1-25.0, 5. 20.1-25.0. *По оси абсцисс* – органическое вещество в %; *по оси ординат* – участие

Влияние различного сочетания факторов на положение вида в сообщества еще нагляднее может быть показано на примере анализа синэкологической амплитуды *Picrishieracioides* (Рис.2). В данном случае очень четко выявляется закономерность возрастания максимума участия вида в ценозе (с 28 до 62%) с одновременным сдвигом этого максимума влево, в сторону более кислых почв, по мере увеличения содержания в почве калия. Наличие высокого среднего участия белоуса на очень кислых (pH 3.0-3.9) и одновременно сравнительно обеспеченных калием (15.1-20.0 мг/100 г) почвах - весьма примечательный факт пониженного использовании горлюхой калия из почвы и о связи этого явления с сильной кислотностью почвы.

В данном случае мы сталкиваемся с весьма важным аспектом изучаемого вопроса, а именно со средообразующей ролью различных компонентов

сообщества. При экологических исследованиях эта сторона вопроса пока еще почти не затрагивается.

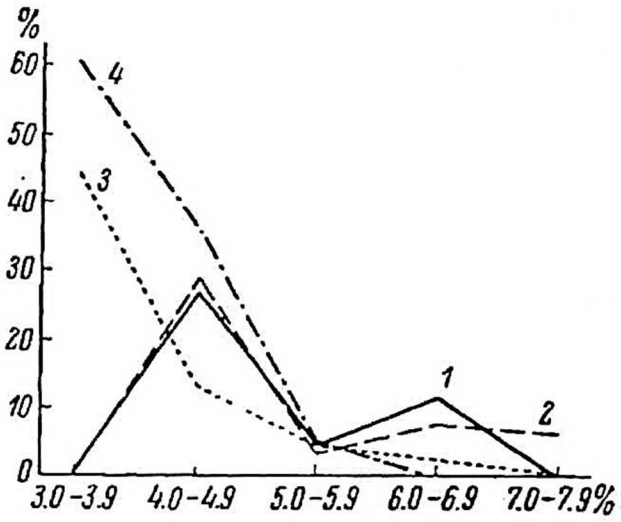


Рис.2. Среднее участие (по весу) PicrishieracioidesL. в травостое зоны воздействия Каякентской группы термальных вод на почвах различной реакции в зависимости от содержания легкорастворимого калия в почве. Содержание в почве K_20, в мг/100 г почвы: 1. до 5.0; 2. 5.1—10.0; 3. 10.1— 15.0; 4. 15.1-200. По оси абсцисс — кислотность почвы (pH/KC1); по оси ординат — участие

Взятый нами за основу подход к изучению экологии видов флоры зоны воздействия Каякентской группы термальных вод с помощью анализа природных условий их местообитаний, как уже говорилось, применяется многими исследователями и дает возможность выявить экологические ареалы видов, определить их индикационные свойства как показателей определенных условий среды.

РОЛЬ САМОИЗЛЕВАЮЩИХСЯ ИСТОЧНИКОВ КИЗИЛЮРТОВСКОГО РАЙОНА В ТЕНДЕНЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ

Абдурахманов Г.М.[1,2], Теймуров А.А.[1], Умарова Б.Я.[1], Кадиева Д.И.[1], Гамзаев Д.З.[1]

[1]Институт экологии и устойчивого развития ФГБОУ ВПО ДГУ; Махачкала, Россия; 367000, Дахадаева, 21 e-mail: abgairbeg@rambler.ru

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

В настоящее время человечество вплотную подошло к рубежу, за которым дальнейший рост масштабов хозяйственной деятельности, если она будет основываться на прежнем потребительском подходе к использованию почв и земельных ресурсов, может поставить под угрозу основы жизни на планете. Почва - бесценный дар, накопленный природой за многие тысячелетия. И хлеб наш насущный дает нам сравнительно тоненький плодородный почвенный слой земли, толщина которого в среднем составляет 30-40 см

Проблема сохранения почвенного покрова приобрела очень серьезное значение во многих аспектах: 1) с точки зрения мирового производства продовольствия и биологического сырья; 2) с точки зрения ограниченности пахотнопригодных земель; 3) с точки зрения нормального функционирования биосферы. К современным проблемам, вызывающим деградацию почв, относится нерациональное использование земель, которое не позволяют стабилизировать экологическое равновесие природных экосистем. Связано это с отсутствием в стране и в республике нормативно-правовой базы экологической и природоохранной регламентации антропогенных нагрузок на почвенный покров; недостаточной правовой защиты почв, как одного из главных компонентов природных экосистем. Фактически отсутствует государственный учет качества экологического состояния почв и земель при их кадастровой оценке и определении стоимостных показателей, экосистемы северных районов Дагестана. Под влиянием неравномерного, стихийного выпаса скота обширные массивы коренных высокопродуктивных ковыльных и типчаково-прутняково-тырсовых степей превратились в малоценные полынно-солянковые.

Это в основном почвы, приуроченные к переходной полосе от низменности к предгорьям. В крайне неблагополучном состоянии находятся земли мелиоративного фонда. За последние годы утерян государственный и общественный контроль заэффективным использованием орошаемых земель. Внутрихозяйственная мелиоративная сеть, находящаяся на балансе колхозов и фермерских хозяйств, фактически заброшена, дождевальная техника не работает, грубо нарушается режим и технология орошения сельхоз культур. По данным мелиоративного кадастра вторичное засоление земель и ухудшение их мелиоративного состояния происходит в Кизлярском, Тарумовском, Бабаюртовском, Кизилюртовском и других районах Неравномерное распределение водных ресурсов Республики Дагестан, а также ухудшение экологического состояния пресных вод вынуждает население в использовании альтернативных источников для удовлетворения своих потребностей.

Республика Дагестан занимает второе место в России по количеству геотермальных вод после полуострова Камчатка.

Таблица 1. Химический состав артезианских вод Кизилюртовского района

№	Объект исследования	HCO_3^- мг/л	Cl^- мг/л	SO_4^{2-} мг/л	NO_2^- мг/л	NO_3^- мг/л	F^- мг/л	NH_4^+ мг/л	Na^+ мг/л	Li^+ мг/л	Sr^+ мг/л	Ca+Mg м 1 –э/л	Фенол мг/л	pH
пдк		-	350	500	3,3	45	1,5	2,0	-	0,05	7,0	7,0	0,1	6-9
1	№ 1 с. Новый Чирюр	366	39	120	0,0093	0	0,064	0,51	170	0,052	0,28	0,90	0,048	8,1
2	№ 2 с. Кульзеб	366	480	760	0	0	0,44	0,63	510	0,10	0,95	3,6	0,0024	8,4
3	№ 3 с. Новый Чиркей	500	220	150	0,42	0,60	0,14	0,70	33	0,085	0,24	1,1	0	8,2
4	№ 4 с. Комсомольское	128	42	200	0,0015	0,0094	0,16	0,34	26	0,046	0,91	4,3	0,02	7,5
5	№ 5 с. Комсомольское	244	280	1400	0,0076	3,5	0,37	0,88	400	0,24	1,0	12,7	0	8,0
6	№ 6 с. Гельбах	128	32	200	0,0057	0,21	0,20	0,31	25	0,043	0,96	4,6	0,07	7,7
7	№ 7 с. Гельбах	134	27	160	0,011	0,75	0,14	0,17	24	0,042	0,95	4,3	0,086	7,4
8	№ 8 г.Кизилюрт	122	32	190	0	0	0,16	0,29	23	0,044	0,92	4,8	0,021	7,8
9	№ 9 г. Кизилюрт	122	33	200	0,0076	0,086	0,15	0,28	25	0,044	1,2	4,7	0,06	7,9
10	№ 10 г. Кизилюрт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	№ 11 г. Кизилюрт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	№ 12 г. Кизилюрт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	№ 13 огород вблизи карьера	116	33	190	0	0	0,16	0,21	24	0,069	1,1	4,2	0,08	7,9
14	№ 14 с.Нечаевка	195	13	210	0,011	1,6	0,17	0,33	35	0,030	0,94	5,5	0,02	7,7
15	№ 15 с. Султанянгиюрт	195	37	410	0	0	0,15	0,33	82	0,055	1,3	7,0	0,014	7,8
16	№ 16 С. Нечаевка	195	17	320	0,072	0,95	0,17	0,35	37	0	0,88	7,3	0,07	7,7
17	№ 17 с. Султанянгиюрт	130	27	140	0,0061	0	0,19	0,35	20	0,043	0,78	4,3	0,012	7,8
18	№ 18 г. Кизилюрт	128	29	180	0	2,5	0,13	0,12	26	0,051	0,94	4,8	0,07	7,9
19	№ 19 г. Кизилюрт	122	27	170	0	2,3	0,14	0,15	25	0,026	0,95	5,3	0,03	7,9
20	№ 20 Карьер	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	№ 21 дачный участок ЖБИ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	№ 22 пос. Бавтугай	115	28	180	0	1,9	0,15	0,13	25	0,047	0,94	4,6	0,05	7,9
23	№ 23 г. Кизилюрт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	№ 24 г. Кизилюрт	128	29	180	0	1,8	0,17	0,16	26	0,031	0,94	4,6	0,06	8,0
25	№ 25 г. Кизилюрт	134	32	180	0,091	2,2	0,14	0,12	28	0,038	0,91	4,9	0,07	7,9
26	№ 26 г. Кизилюрт	-	-	-	.	-	-	-	-	0,038	-	-	-	-
27	№ 27 с. Кироваул	189	25	290	0,0032	8,7	0,11	0,069	74		1,2	5,8	0,036	7,8
28	№ 28 с. Кироваул	213	18	340	0,0054	14	0,078	0,078	60	0,069	1,6	8,1	0,04	7,8
29	№ 29с. Зубутли-Миатли	128	29	180	0	2,1	0,13	0,064	27	0,033	0,96	5,6	0,03	7,9
30	№ 30 с. Чонтаул	183	3,9	100	0	0	0,19	0,057	22	0,034	0,69	4,5	0,06	7,9

Таблица №1. Продолжение

№	Объект исследования	Co^{2+} мкг/л	Cu^{2+} мкг/л	Pb^{2+} мкг/л	Cd^{2+} мкг/л	As мкг/л	Zn^{2+} мкг/л	Ni^{2+} мкг/л	Fe мкг/л 1
пдк		100	1000	30	1.0	50	5000	100	300
1	№ 1 с. Новый Чиркюр	0,00031	0	0,000098	0	0,00082	0,00042	0,000075	0,29
2	№ 2 с. Кульзеб	0,00035	0,00060	0,00041	0	0.067	0	0	0.55
3	№ 3 с. Новый Чиркей	0,00028	0,0015	0,000083	0	0.25	0	0,00014	0.48
4	№ 4 с. Комсомольское	0,00031	0	0,000098	0	0,00082	0,00042	0,000075	0,29
5	№ 5 с. Комсомольское	0,000043	0,00056	0	0,000005	0,0007	0,000098	0,001	0,77
6	№ 6 с. Гельбах	0,00029	0,0015	0,00026	0,000028	0	0	0,0033	0,07
7	№ 7 с. Гельбах	0	0,0052	0,000001	0,000012	0,0016	0,0093	0,0012	0,09
8	№ 8 г.Кизилюрт	0,000071	0	0,00007	0,000003	0,0002	0,0053	0,0013	0,09
9	№ 9 г. Кизилюрт	0,00054	0	0,00015	0,000012	0	0	0,0029	0
10	№ 10 г. Кизилюрт	-							
11	№ 11 г. Кизилюрт	-							
12	№ 12 г. Кизилюрт	-							
13	№ 13 огород вблизи карьера	0,00024	0,0007	0	0,00008	0,0005	0	0,0015	0,09
14	№ 14 с.Нечаевка	0	0,0095	0,000023	0,00006	0,0012	0	0,0049	0,07
15	№ 15 с. Султанянгиюрт	0	0,00094	0,00018	0,000010	0,00057	0	0,0047	0,067
16	№ 16 С. Нечаевка	0,00061	0,00075	0,00012	0	0	0	0,0027	0,17
17	№ 17 с. Султанянгиюрт	0	0,00057	0,000052	0,000003	0,0004	0	0,0017	0,2
18	№ 18 г. Кизилюрт	0,00033	0,00092	0	0,000004	0	0,0041	0,0020	0,25
19	№ 19 г. Кизилюрт	0,00004	0,00064	0	0,000018	0	0	0,0025	0,13
20	№ 20 Карьер	-							
21	№ 21 дачный участок ЖБИ	-							
22	№ 22 пос. Бавтутай	0	0,00091	0,000001	0,000016	0,0003	0,0041	0,0021	0,22
23	№ 23 г. Кизилюрт	-							
24	№ 24 г. Кизилюрт	0,0017	0,0041	0,00005	0	0	0,0062	0,0033	0,22
25	№ 25 г. Кизилюрт	0,000067	0,0076	0	0,000006	0,000298	0	0,0027	0,27
26	№ 26 г. Кизилюрт	-							
27	№ 27 с. Кировоул	0	0,0090	0	0,000001	0	0	0	0,03
28	№ 28 с. Кировоул	0	0,00061	0,00057	0	0	0	0,0017	0,081
29	№ 29с. Зубутли-Миатли	0,00017	0,00065	0	0,00006	0,00052	0	0,0018	0,33
30	№ 30 с. Чонтаул	0,00041	0,00024	0,000062	0,000006	0,00004	0	0,0041	0,058

Плохая изученность состава таких источников, а также влияние этих вод на плодородный слой почвы, растений и животных в полной мере определяет новизну и актуальность данного сообщения.

В ходе работы проведен физико-химический анализ 30 источников Кизилюртовского района Республики Дагестан. (Табл.1,2).

Таблица 2. Химический состав почв зоны влияния артезианских вод Кизилюртовского района

Объект исследования	**As**	**Мп**	**Си**	**Ni**	**Zn**	**Pb**	**Cd**	Hg
Источник № 1	2,9	411	12	5,1	37	45	0,43	0,0092
Источник № 2	3,06	333	13	6,0	41	34	0,64	0,0043
Источник № 3	3,2	306	5,9	6,3	19	17	0,09	0,004
Источник № 4	1,4	324	21	4,9	25	23	0,48	0,0021
Источник № 5	0,8	411	12	5,1	21	22	0.96	0,0024
Источник № 6	2,3	534	69	10	78	38	0.85	0,0049
Источник № 7	3,7	385	26	8,2	67	28	1,9	0,0054
Источник № 8	2,7	245	7,8	3,7	34	54	0.21	0,002
Источник № 9	1,7	306	5,9	6,3	27	30	0,11	0,0022
Источник № 10	5,1	298	6,2	6,3	17	26	0,05	*0,0019*
Источник № 11	0,42	210	23	2,4	17	14	0,097	0,0024
Источник № 12	0,43	245	1,4	0	33	21	0,52	0,0018
Источник № 13	0,93	219	2,1	2,1	1,6	25	0,17	0,0026
Источник № 14	0,28	289	9,3	3,2	24	13	0,87	0,0031
Источник № 15	0,19	236	4,5	2,4	23	21	1,4	0,0029
Источник № 16	0,31	289	6,9	4,0	28	38	3,0	0,0038
Источник № 17	0,39	306	6,9	4,8	29	25	0,44	0,0027
Источник № 18	0	228	6,9	2,4	23	36	0,35	0,0005
Источник № 19	0,32	175	6,2	0,8	24	42	0,35	0,001
Источник № 20	0,28	105	5,9	2,4	30	14	0,065	0,0019
Источник № 21	2,7	274	5,8	0,71	34	14	0	0,0012
Источник № 22	0,25	305	7,7	2,1	70	31	0,038	0,0026
Источник № 23	2,1	219	5,0	0,36	43	82	0,38	0,0076
Источник № 24	2,03	319	5,8	0,71	44	161	0	0,002
Источник № 25	26,6	222	6,9	2,9	33	21	0	0,0026
Источник № 26	2,9	350	8,1	2,9	32	26	0,077	0,0025
Источник № 27	12,8	228	8,8	2,9	29	38	0	0,003
Источник № 28	5,01	321	4,6	0	43	25	0	0,0022
Источник № 29	0	405	77	3,6	36	26	0,15	0,0021
Источник № 30	6,5	300	3,8	2,1	40	29	0,15	0,0045
пдк	**15,0**	**600,0**	**50,0**	**36,0**	**60,0**	**60,0**	**1,0**	

О РАЗРЕШЕНИИ ПАРАДОКСА КОНКРЕЦИЙ НА ДНЕ ОКЕАНА

Рамазанов М.М.[1], Каракин А.В.[2]

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

[2]*ВНИИгеосистем МПР РФ;*
Москва, Россия; 117105, Варшавское шоссе, 8; e-mail: *avkarakin@gmail.com*

Рассматривается парадоксальное явление длительного существование железомарганцевых конкреций на дне океана. Парадокс заключается в том, что плотные конкреции не тонут в менее плотной среде разжиженных осадков. Эти образования находятся на поверхности дна с момента их возникновения в течение многих тысяч и даже миллионов лет. В то же самое время речной и морской ил легко засасывает другие предметы (с такой же плотностью), которые так или иначе попадают на дно водоема. В настоящее время этому странному явлению нет какого-либо разумного объяснения.

В данной работе предлагается механизм, объясняющий указанный парадокс, основанный на сочетании трех физико-химических явлений – возникновение малопроницаемой квазитвердой подушки под конкрецией, молекулярного сита в этой подушке, а также возникновение осмотического перепада давления на верхней и нижней границах конкреции. Квазитвердая подушка представляет собой гетерогенную тиксотропную смесь, состоящую из воды с пониженной концентрацией соли, твердых частиц осадков и коллоидного раствора. Эта структура обладает свойствами, аналогичными свойствам молекулярного сита. Она является причиной опреснения воды под конкрецией. В результате под самой конкреции возникает осмотическое давление, которое поддерживает ее на плаву.

Введение. Известно, что железомарганцевые конкреции образуются в результате химической адсорбции из морской воды на дне морей и океанов [1]. Как правило, процесс инициируется зародышем, роль которого может играть любой мелкий твердый предмет: осколок раковины или камня и т.п.. За сотни тысяч и миллионы лет конкреции увеличивают свои размеры от размера зародыша до первых десятков сантиметров. Сами конкреции имеют пористую структуру, но, несмотря на это, их плотность значительно превышает плотность неконсолидированных морских осадков, на поверхности которых они находятся.

В данной работе рассматривается механизм, который поддерживает конкреции на поверхности дна в течение длительного времени. Он представляет собой сочетание нескольких физико-химических и гидродинамических факторов, которые действуют постоянно и повсеместно. Выпадение хотя бы одного из них приведет к тому, что конкреция достаточно быстро утонет в морском иле. Данный механизм действует постоянно и безотказно в течение сотен тысяч и миллионов лет, не давая возможности твердому тяжелому предмету на поверхности утонуть. Это означает, что он обладает свойствами саморегуляции и стабильности.

Поровязкая среда ила под действием силы тяжести все время находится в процессе консолидации. Другими словами, происходит уплотнение скелета осадков, сопровождающееся фильтрацией воды вверх. Одновременно на поверхности осаждаются все новые слои ила. Этот процесс происходит равномерно по всему дну, стационарно во времени и неограниченно долго. Его невозможно ни остановить, ни затормозить, ни сколько-нибудь существенно изменить. При взаимодействии конкреции с поровязкой средой возникает возмущение глобального фонового процесса.

Под конкрецией образуются коллоидные структуры, в которых происходит сильное уменьшение пор до уровня молекулярных размеров.

Возникает структура, обладающая свойствами, аналогичными свойствам молекулярных сит. Это и является причиной опреснения воды под конкрецией. Другими словами, под конкрецией находится более легкое и квазитвердое вещество осадков (подушка), которое вместе с конкрецией составляет одно целое. Оно или плавает в осадочном слое или становится жесткой платформой, опирающейся на твердый грунт. Указанное вещество обладает тиксотропными свойствами и легко разрушается под действием любых механических воздействий. По этой причине ее до сих пор не удавалось обнаружить.

Плотность морского ила вблизи поверхности дна составляет 1,2 – 1,4 g/cm^3, а плотность конкреции порядка 5 g/cm^3. При таком контрасте плотности размер подушки должен на порядки превышать размер конкреции. Поэтому сама по себе она не в состоянии удержать конкреции на плаву. Ее роль заключается совсем в другом. Коллоидная структура подушки обладает очень малой пористостью с диаметром пор порядка атомно-молекулярных размеров. В такой ситуации подушка приобретает свойства молекулярного сита.

Как известно, молекулярные сита обычно представляют собой кристаллические алюмосиликаты. Они имеют трёхмерную молекулярную структуру, состоящую из тетраэдров оксида кремния и оксида алюминия и характеризующиеся точным и однородным размером пор. Поры в молекулярных ситах достаточно велики, чтобы пропускать небольшие молекулы, но в то же самое время они задерживают более крупные молекулы, что определило их использование в качестве осушителей и адсорбентов. Именно в таком качестве они известны в научной литературе. Однако аналогичными свойствами могут обладать и другие природные объекты, в частности, квазитвердые коллоидные структуры. В результате опреснения морской воды под конкрецией с помощью молекулярного сита возникает осмотическое давление, которое поддерживала ее на плаву.

Таким образом, указанный механизм включает в себя три явления – возникновение коллоидных структур в сходящихся линиях тока, опреснение воды и осмотическое давление. Любой другой вариант объяснения парадокса конкреции вступает в противоречие с законами механики и наблюдаемыми фактами. Никакие внешние воздействия (типа землетрясений, гидродинамических флюктуаций придонных течений или живых организмов) не обладают указанными свойствами и должны быть исключены из рассмотрения.

Когда на поверхность дна попадает тяжелый предмет (плотнее воды), то под ним скапливается слой воды, который разжижает поровязкую среду осадков. Если эта среда достаточно жидкая и мало плотная, то предмет в ней просто тонет. Если же коллоидная структура схватывается, то образуется корень. Причина таких различий заключается в конфигурации фильтрационных потоков под предметом. Конкреция обладает пористой проницаемой структурой, под корой возникают сходящиеся потоки. Обычные предметы с такой же средней плотностью являются непроницаемыми. Водные потоки обтекают их, создавая расходящиеся потоки, и поэтому эти предметы тонут.

Природа фактически провела с конкрециями уникальный эксперимент. Раскрытие упомянутого парадокса дает в наши руки знание, которое помогает понять механизм взаимодействия поровязкой среды с твердыми предметами. Это знание может оказаться полезным при строительстве и эксплуатации инженерных сооружений типа трубопроводов, проложенных в районах болот и по дну водоемов, а также морских нефтяных платформ на шельфах морей и океанов.

Отметим, что в [2] приведен другой сценарий объяснения непотопляемости конкреций. С нашей точки зрения, описанные в этой работе процессы имеют место, однако сами по себе не достаточны для объяснения парадокса непотопляемости конкреций и дополняют предложенную схему.

Некоторые оценки. Детальная механика процессов, возникающих при взаимодействии конкреции с неконсолидированными осадками достаточно сложна, существенным образом опирается на модели поровязких сред и суспензий [3-6], и выходит за рамки настоящей работы, цель которой изложить основную концепцию. В этой связи, в качестве количественной иллюстрации изложенной концепции ограничимся некоторыми оценками. Оценим разность концентраций соли над и под конкрецией необходимую для того, чтобы осмотическое давление поддерживала ее на плаву.

Спектр химических элементов, входящих в состав железомарганцевых конкреций, очень широк. В существенных количествах в состав могут входить никель, медь, кобальт, цинк, свинец и т.д. Однако в аномально больших количествах в состав естественно входят именно марганец и железо. Для наших целей достаточно получить оценку порядков величин. Поэтому примем, что конкреция состоит только из марганца и железа в равных количествах. Кроме того, полагаем, что пористость конкреции составляет 40%.

Далее используем следующие справочные данные

Молярные массы марганца, железа и воды

$$M_{Mn} = 25\cdot 10^{-3}\ \frac{кг}{моль},\quad M_{Fe} = 26\cdot 10^{-3}\frac{кг}{моль},\quad M_{H_2O} = 18\cdot 10^{-3}\frac{кг}{моль} \qquad (1)$$

Плотности этих элементов

$$\rho_{Mn} = 7210\frac{кг}{м^3},\quad \rho_{Fe} = 7874\frac{кг}{м^3},\quad \rho_{H_2O} = 1000\frac{кг}{м^3} \qquad (2)$$

Плотность конкреции с учетом указанной пористости равна

$$\rho_{konkr} = 4.900\frac{кг}{м^3} \approx 5000\frac{кг}{м^3} \qquad (3)$$

Хорошо и известная, и несколько обобщенная по сравнению с приведенной в [7], формула для осмотического давления имеет вид

$$\pi = \frac{iRT}{M}\Delta C \qquad (4)$$

Здесь: $\pi(Па)$ - осмотическое давление, $M\,(кг/моль)$ - молярная масса растворенного вещества, i - изотонический коэффициент, характеризующий диссоциацию молекул, $T\,(K)$ - абсолютная температура, $R(Дж/(моль\cdot K))$ - универсальная газовая постоянная, $C(кг/м^3 = г/л)$ - концентрация растворенного вещества.

Найдем давление на подошву конкреции связанную с силой тяжести с учетом силы плавучести Архимеда

$$F_{kon} = \left(\rho_{konkr} - \rho_{H_2O}\right)gh \qquad (5)$$

Здесь h - характерная толщина конкреции.

Приравнивая давление (5) к осмотическому давлению (4), получим искомую разность концентраций

$$\Delta C = \frac{M}{iRT}F_{konkr} = \frac{M}{iRT}\left(\rho_{konkr} - \rho_{H_2O}\right)gh \qquad (6)$$

Положим характерную толщину конкреции равной $h = 10см = 0.1м$.

Полагая

$$M = M_{Mn} + M_{Fe} \tag{7}$$

и используя данные (1)-(2), получим следующие оценки

$$\Delta C = 0.085\frac{г}{л} \quad \text{и} \quad \Delta C = 0.0425\frac{г}{л} \tag{8}$$

Для $i = 1$ $и$ $i = 2$ соответственно. Случай $i = 1$ соответствует отсутствию диссоциации молекул.

Если взять толщину конкреции равной $h = 1см = 0.01м$, то требуемая разность концентраций будет на порядок меньше (8). Если учесть, что средняя солёность океанов составляет $35г/л$, то эти оценки показывают, что незначительное уменьшение концентрации солей под конкрецией способно удерживать ее на плаву.

Другой механизм, способствующий поддержке конкреции на плаву— это подъёмная сила, образованная легкой подушкой из суспензии. Положим, что из-за гидродинамических и физико-химических процессов под конкрецией образуется легкая подушка, обедненная илом. При этом возникает выталкивающая сила Архимеда. Положим, что за счет уменьшения концентрации ила под конкрецией плотность подушки на 10% меньше фоновой плотности. Оценим толщину подушки необходимую для поддержки конкреции. Имеем

$$H = h\frac{\rho_{konkr} - \rho_{H_2O}}{\Delta\rho_{под}} \approx 40h \tag{9}$$

Из гидродинамики известно, что пространственные аномалии, образующиеся при обтекании неоднородностей обычно того же порядка, что и сами неоднородности. Поэтому из (9) следует, что указанная величина эффекта плавучести более чем на порядок меньше требуемой.

Таким образом, наиболее вероятной основной причиной, поддерживающей конкрецию на плаву является осмотическое давление, вызванное разностью концентраций солей над и под конкрецией.

Литература:

1. *Батурин Г.Н.* Геохимия железо-марганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1968. 328 с.
2. *Баренблатт Г.И., Батурин Г.Н.* О "непотопляемости" железо-марганцевых конкреций и некоторых особенностях придонного слоя океана // Доклады АН СССР. Т.308, № 1, 1989. С. 183 – 188.
3. *Каракин А.В*. К выводу основных уравнений механики тающего льда // В сб.: "Физика льда и ледотехника". Якутск: Якутский филиал СО АН СССР, 1974, с. 87.-97.
4. *Каракин А.В., Лобковский Л.И.* Механика пористой двухфазной вязко деформируемой среды и некоторые геофизические приложения // Изв. АН СССР, МЖГ, (6), 1979. С. 53-63.
5. *Каракин А.В*. Общая теория компакции при малой пористости // Физика Земли, (12), 1999. С. 13-26.
6. *Каракин А.В., Рамазанов М.М.* Плоские задачи двух тел в гидродинамике Стокса // Математическое моделирование. 2015. (Принята в печать).
7. *Лоренц Г.А*. Лекции по термодинамике. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 176 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ РАСТЕНИЙ

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

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ramadan01@mail.ru*

В работе рассматривается возможность облагораживания спиртов на гетерогенных катализаторах на основе γ-оксида алюминия, который модифицирован апротонными и металлическими центрами в интервале температур 200-500^{0}C и объемных скоростей 3-60 час$^{-1}$.

В наших предыдущих работах была показана необходимость жесткой предварительной обработки целлюлозного сырья различными методами для получения чистой целлюлозы [1,2]. При этом целлюлоза освобождается от лигнина и гемицеллюлозы. Далее целлюлозу гидролизуют (ферментативными и химическими способами). Полученные углеводы на последней стадии действием определенных штаммов спиртовых дрожжей превращают в биоэтанол. Причем наряду с этанолом образуются и другие спирты C_3-C_5.

Спирт в качестве моторного топлива используют в разных странах (Бразилия и др.), а в некоторых странах спирты являются добавками к бензину от 5до 22% в зависимости от климатических условий [3]. При этом повышается октановое число и при сгорании образуется значительно меньше оксида углерода (II) за счет того, что в самом спирте содержится дополнительное количество кислорода.

Для улучшения эффективности прямого использования спиртов нами сделана попытка переработки их на гетерогенных катализаторах, полученных из оксида алюминия. Для этой цели опробованы синтезированные нами катализаторы: γ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3/$ZnCl_2$ и γ-Al_2O_3-модифицированный оксидами Mo, Cu, Ni, Mg. Этот последний катализатор хорошо зарекомендовал себя при гидроочистке от серы, азотсодержащих нефтепродуктов и полициклических ароматических углеводородов.

Фракция сивушных масел подвергали превращению на вертикальной каталитической установке с кварцевым реактором [4], при их совместном присутствии, в потоке водорода в качестве газ-носителя в интервале температур от 200 до 500^{0}C и объемных скоростей от 3 до 60 час$^{-1}$. Анализ продуктов проводили методом хроматомасс-спектрометрии на хроматографе «Agilent Technology» путем анализа хроматограмм, полученных в режиме полного ионного тока, в диапазоне сканирования от 30 до 550 m/e. Режим программирования температуры:

$$70^0\text{C-5 мин} \rightarrow \text{подъем } 10^0\text{C/мин} \rightarrow 190^0\text{C-25 мин.}$$

Температура испарителя 230^{0}C, температура интерфейсной линии 210^{0}C. Ввод пробы – ручной: 1 мкл с делением потока 1:10, скорость потока газ-носителя (He) 1 мл/мин, энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 250^{0}C. Для проведения анализа использована капиллярная кварцевая полярная колонка (50м×0,32мм) с неподвижной жидкой фазой - FAPP. Количественный анализ проводили путем сравнения полученных масс-спектров с библиотекой спектров NIST 98.

Полученные результаты представлены в таблицах 1-4.

Таблица1. Состава катализата превращения спиртов на Al_2O_3

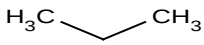
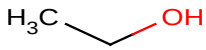
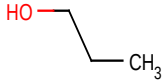
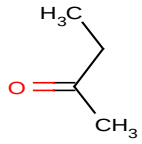
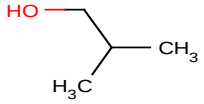
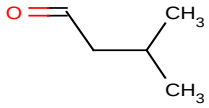
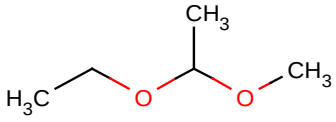
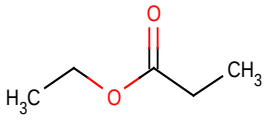
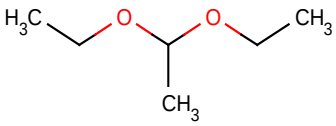
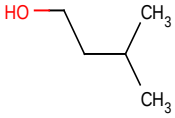
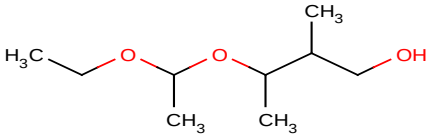
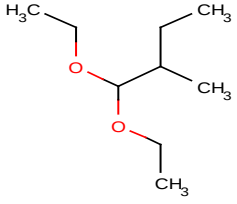
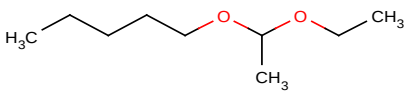
№	Время выхода	%	Название	Формула
1	1.471	1.58	Пропан	
2	1.532	23.62	Этанол	
3	1.696	2.82	1-пропанол	
4	1.848	5.42	Метилэтиллкетон	
5	1.903	7.30	2-метилпропанол-1	
7	2.025	0.49	3-метилбутаналь	
7	2.062	1.22	1-метокси-1-этоксиэтан	
8	2.318	0.19	Этиловый эфир пропановой кислоты	
9	2.446	3.75	1,1-диэтоксиэтан	
10	2.556	38.30	3-метил 1-бутанол	
11	3.823	0.33	2-метил-3-(1-этоксиэтокси) бутанол-1	
12	4.890	0.72	1,1-диэтокси-3-метилбутан	
13	5.164	2.80	1-(1-этоксиэтокси) пентан	

Таблица 2. Состава катализата превращения спиртов на Al_2O_3/ 5% $ZnCl_2$

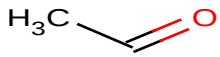
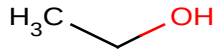
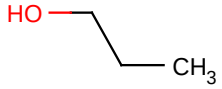
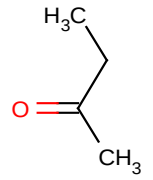
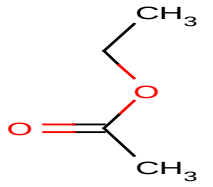
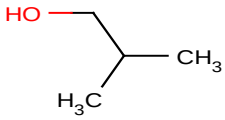
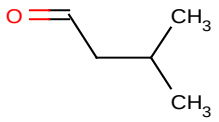
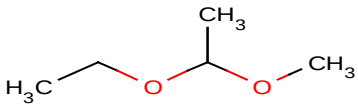
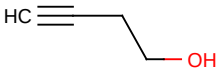
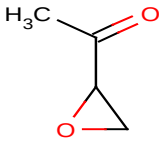
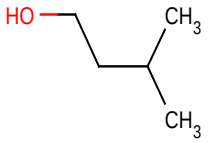
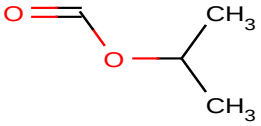
№	Время выхода	%	Название	Формула
1	1.462	6.86	Ацетальдегид	
2	1.506	38.02	Этанол	
3	1.640	4.35	Пропанол-1	
4	1.720	2.63	2-бутанон	
5	1.756	2.76	Этилацетат	
6	1.793	7.51	2-метилпропанол-1	
7	1.884	1.76	3-метилбутаналь	
8	1.909	2.48	1-метокси-1-этоксиэтан	
9	1.970	0.37	3-бутин-1-ол	
10	2.000	1.15	1-оксиранил этанон	
11	2.213	30.37	3-метил бутанол-1	
12	2.744	0.87	1-метилэтиловый эфир муравьиной кислоты	
13	3.012	0.87	Диметиловый эфир щавелевой кислоты	$C_2O_4(CH_3)_2$

Таблица 3. Состава продуктов превращения спиртов без катализатора при термической обработке

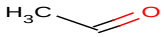
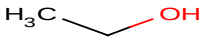
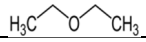
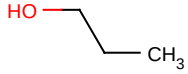
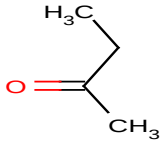
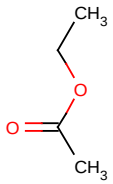
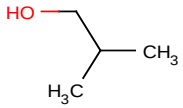
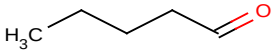
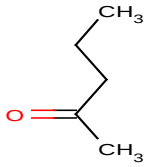
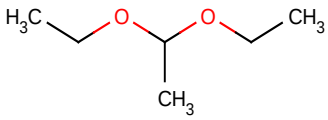
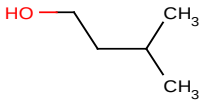
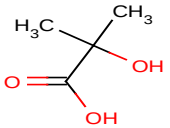
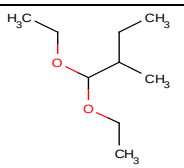
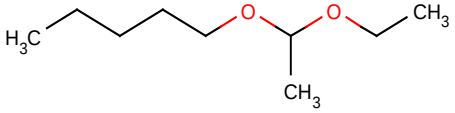
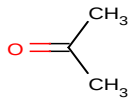
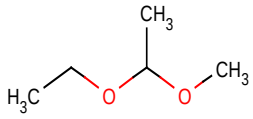
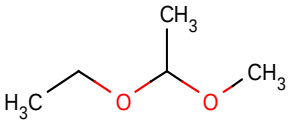
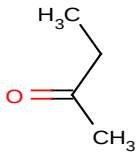
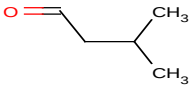
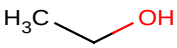
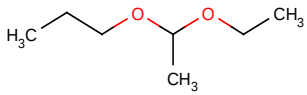
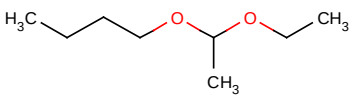
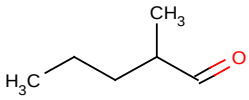
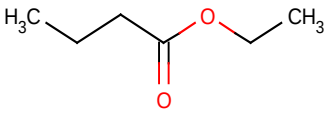
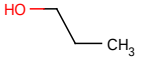
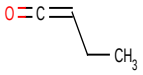
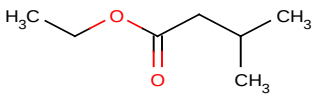
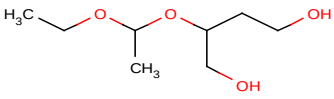
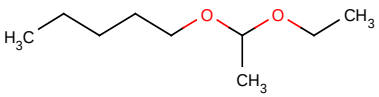
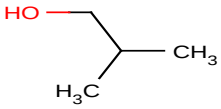
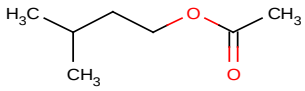
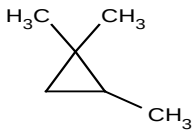
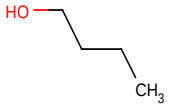
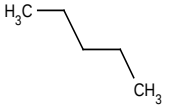
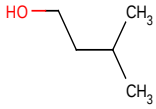
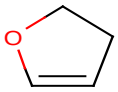
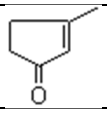
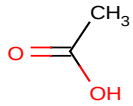
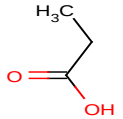
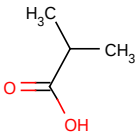
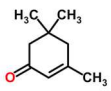
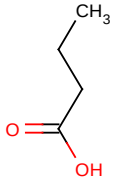
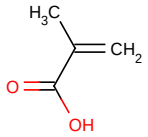
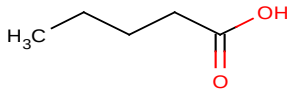
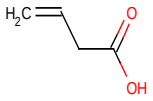
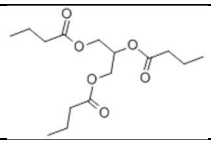
№	Время выхода	%	Название	Формула
1	1.465	3.22	Ацетальдегид	
2	1.513	25.96	Этанол	
3	1.568	4.31	Диэтиловый эфир	
4	1.660	3.03	1-пропанол	
5	1.751	1.31	2-бутанон	
6	1.794	0.98	Этилацетат	
7	1.837	5.01	2-метилпропанол-1	
8	1.940	3.44	Пентаналь	
9	2.074	0.48	2-пентанон	
10	2.288	7.68	1,1-диэтоксиэтан	
11	2.342	26.69	3-метилбутанол-1	
12	2.470	1.11	2-метил-2-гидрокси пропановая кислота	
13	4.098	0.83	1,1-диэтокси-3-метилбутан	
14	4.287	1.95	1-(1-этоксиэтокси) пентан	

Таблица 4. Состава катализата превращения спиртов на молибденовом катализаторе

№	Время выхода	%	Название	Формула
1	4.077	0.05	Пропаналь	
2	4.298	1.18	Ацетон	
3	4.532	0.41	1-метоки-1-этоксиэтан	
4	5.085	7.13	1,1-диэтоксиэтан	
5	5.381	0.22	2-бутанон	
6	5.670	24.13	3-метилбутаналь	
7	6.088	0.12	Этанол	
8	7.139	0.15	1-(1-этоксиэтокси)пропан	
9	7.379	0.19	1-(1-этоксиэтокси)бутан	
10	8.215	0.15	2-метилпентаналь	
11	9.008	0.29	Этиловый эфир бутановой кислоты	
12	9.113	0.28	Пропанол-1	
13	9.451	1.40	Бутеналь	
14	10.023	0.57	Этиловый эфир изоамиловой кислоты	
15	10.693	0.21	1,4-диол -3-(1-этоксиэтокси)2-метилбутан	

16	10.964	0.64	1-(1-этоксиэтокси) пентан	
17	11.154	1.57	Изобутанол	
18	11.640	0.26	3-метил 1-бутанолацетат	
19	12.322	0.23	1,1,2-триметилциклопропан	
20	12.950	0.54	Бутанол-1	
21	13.700	0.08	Пентан	
22	14.597	8.20	Изоамиловый спирт	
23	15.944	0.17	2,3-дигидрофуран	
24	18.649	0.32	3-метил-1-он 2-циклопентен	
25	19.830	37.09	Уксусная кислота	
26	21.613	0.52	Пропановая кислота	
27	22.050	1.14	Изобутановая кислота	
28	22.449	0.09	3,5,5-триметил-1-он-2-циклогексен	
29	23.027	3.46	Бутановая кислота	

30	24.337	0.14	Изокротоновая кислота	
31	24.687	0.14	Пентановая кислота	
32	24.829	0.07	3-бутеновая кислота	
33	24.589	0.17	1,2,3-пропанетрилбутановой кислоты	

Как и ожидалось, степень превращения, и компонентный состав в зависимости от использованного катализатора значительно различается. Общее для всех использованных катализаторов - это образование ограниченного класса органических веществ, что связано с присутствием одной и той же исходной каталитической матрицы – оксида алюминия. Это выражается в образовании таких функциональных соединений, как альдегиды, сложные эфиры, ацетали, кетоны и углеводороды. Отмечено также образование углеводородов C_1-C_4 в газовой фракции всех опытов, но с разным количественным соотношением и степенью дегидрирования. Для сравнения нами проведены также опыты по температурным превращениям спиртов без участия катализаторов (таб. 3), где протекают процессы по радикальному механизму. Полученные результаты показывают, что степень превращения спиртов на молибденовом катализаторе наибольшее и составляет около 90%, несмотря на десятикратное превышение объемной скорости подачи спиртов на катализатор. Его активность связана полифукциональностью на котором присутствуют дополнительно активные металлические компоненты, также как Ni и Cu. Поэтому и образуется большое количество веществ (табл.4). Следует подчеркнуть высокую селективность молибденового катализатора по выходу альдегидов (28,88%) и кислот (47,66%). Селективность работы катализатора по веществу рассчитывают по формуле: $C=M_ц/M_п-M_{нр}$. где $M_ц$ – выход целевого компонента, $M_п$ – количество пропущенного превращаемого вещества, $M_{нр}$ – количество непрореагированного пропущенного вещества. Не уступает данный катализатор по выходу ацеталей в количестве 9,23%, наиболее желательного компонента реакции, по сравнению с другими модифицированными катализаторами. По активности молибденовому катализатору уступают гамма-оксид алюминия (табл. 1) и модифицированный хлоридом цинка оксид алюминия (табл. 2). Степень превращения спиртов на них составляет соответственно 30,78 и 19,58%. По количественному выходу сложных эфиров и альдегидов катализатор оксид алюминия модифицированный хлоридом цинка, содержащий больше кислотных апротонных центров явно выгоден. При этом качественный состав полученных продуктов значительно отличается: образуются более дегидрированные соединения, такие как 3-бутинол-1 и 1-оксиранил этанон (табл. 2).

Выводы:

1. Проведены экспериментальные исследования катализаторов γ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3/$ZnCl_2$ и γ-Al_2O_3/Mo, Cu, Ni, Mg на возможность получения ценных

компонентов и энергоносителей.

2. Показано, что на модифицированных катализаторах превращаются спирты с образованием альдегидов, сложных эфиров, ацеталей, кислот, кетонов и углеводородов.

3. Показано, что молибденовый катализатор значительно превосходит по активности сравнение с другими катализаторами, селективен по карбоновым кислотам и альдегидам.

Работа выполнена на приборах центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Литература:

1. *Алхасов Б.А., Рабаданов Г.А*. Комплексная переработка тростника // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы VI Школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна, Махачкала, 2013. С.360-363.
2. *Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А., Алхасов Б.А*. Перспективы использования биоресурсов для получения жидких и газообразных энергоносителей // XXI Международный конгресс. Сборник трудов XXI Международного конгресса «Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи», Горно-Алтайск, 2013. С.381-387.
3. *Баранов К*. Перспективы производства биотоплива // Лесная индустрия, №5, 2009. С.31-35.
4. *Рабаданов Г.А., Каймаразов А.Г., Исмаилов Н.И.* Экспериментальное исследование превращения газовой составляющей геотермальных вод с использованием модифицированных катализаторов на основе оксида алюминия // Материалы Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2005. С.209-213.

ОЦЕНКА БИОМАССЫ РАСТЕНИЙ ДАГЕСТАНА КАК АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА ЭНЕРГИИ

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

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ramadan01@mail.ru

Статья посвящена изучению возможностей использования биомассы растений Дагестана в качестве альтернативного источника энергии. В ней дана ориентировочная оценка количества биомассы растений Дагестана. Показано, что при научно-обоснованном введении аква-культуры растений, количества биомассы, используемой в перспективе в энергетических целях, в Республике можно удвоить.

Интерес к широкому использованию биомассы растений как перспективному альтернативному источнику энергии определяется тем, что она является одним из основных возобновляемых источников, в котором аккумулировано огромное количество солнечной энергии. Кроме того, имеется необходимость более долгосрочного сохранения невозобновляемых источников энергии (газ, нефть, уголь), запасы которых, как хорошо известно, снижаются в обозримом будущем, путём необходимой замены их возобновляемыми источниками [1].

При этом следует учесть, что одной из серьёзных проблем современной энергетики является разработка и использование новых экологически безопасных технологий, которые не нарушают природно-климатические и другие условия [2]. В этом плане всё большее внимание исследователей привлекают возможности использования растительной биомассы для получения жидких и газообразных энергоносителей [3, 4]. Рассмотрим этот аспект более конкретно.

Традиционно, когда речь идёт о проблеме использования биоресурсов в энергетических целях, имеется в виду применение биомассы в качестве возобновляемого источника энергии. Однако это только одна из многих возможностей решения данной проблемы, ибо биоресурсы уже в настоящее время используются в энергетике намного более шире и глубже. Поэтому для лучшего понимания сути рассматриваемых вопросов , нами было дано весьма полное и точное современное определение биологических ресурсов следующим образом: Биологические ресурсы – это совокупность всех живых объектов и систем Земли, представляющих собой весьма высокоорганизованные структуры молекулярного, надмолекулярного, организменного и популяционного уровней биосферы, в которых с активным участием биокатализаторов (ферментов или энзимов) в оптимальных условиях синхронизировнно протекают многочисленные уникальные процессы обмена веществ и энергии с образованием жизненно – важных для человека и всей природы в целом веществ, биохимических соединений [3]. При этом разумеется, что одной из их важных составляющих является биомасса живых организмов.

Основным источником энергии для живых организмов является свет, излучение Солнца. При этом показано, что на уровне поверхности Земли интенсивность солнечного излучения является весьма большой и составляет примерно 140 мВт/см^2. Энергия солнечного излучения в процессе фотосинтеза усваивается растениями и микроорганизмами, в результате чего и происходит биосинтез, образование новых биоорганических соединений в которых и аккумулируется энергия света. Одновременно в больших масштабах происходит

пополнение воздуха свежим живительным кислородом, обновление атмосферы Земли. Можно с уверенностью сказать, что процесс фотосинтеза является магистральным путём усвоения солнечной энергии и обновления жизни на Земле, имеющим свои годовой, суточный и другие интересные ритмы. По оценкам, в процессе фотосинтеза каждый год на Земле образуется вновь $2{,}3 \cdot 10^{11}$ т углеводов и других биоорганических, биохимических соединений, а наша атмосфера обогащается свежим кислородом в количестве $2{,}5 \cdot 10^{11}$ т. При этом ежегодно живыми растениями и микроорганизмами усваивается $1{,}7 \cdot 10^{18}$ килокалорий лучистой энергии Солнца, а из атмосферы забирается $3{,}5 \cdot 10^{11}$ т углекислого газа, который при фотосинтезе восстанавливается до глюкозы. Это хорошо известные данные [5].

При определении рассматриваемой проблемы имеется в виду использование биомассы для получения жидкого и газообразного топлива (бензин, биоспирт, биодизель, биогаз и др.), тепловой и электрической энергии с использованием современных перспективных биотехнологических способов, как это предложено нами, например, для решения проблемы повышения нефтеотдачи [6,7]. Причём следует достаточно чётко определить, какие реальные источники биомассы (её получения) можно задействовать. Здесь в качестве доступных, экономически выгодных и экологически безопасных рекомендуется использоваь отходы и остатки пищевого и сельскохозяйственного производства (без нанесения ущерба производству продуктов питания для населения и кормов для животных), отходы деревообрабатывающей и др. отраслей промышленности, биомасса сорных растений, а также специально выращиваемые для энергетических целей растения (рапс, кукуруза, топинамбур и др.), способные давать значительную биомассу, и другие источники. При этом следует в законодательном порядке запретить вырубку, применение для таких целей деревьев и кустарников, растущих в лесу, сельскохозяйственных угодьях, садах и парках, а также других местах [3]**.**

Исследователи отмечают, что в современных условиях в мире возникла большая заинтересованность в использовании биомассы для выработки тепловой и электрической энергии, её вовлечение в топливно-энергетический баланс регионов и стран в целом. Об этом говорят многочисленные исследования в странах Европейского союза и США, , а также в России, Китае и других странах, направленные на выявление оптимальных путей использования биомассы в энергетике. К этому следует добавить и такое важное обстоятельство как возникновение новых возможностей создания современных способов и высоких технологий по эффективному применению биомассы в энергетике. В данном направлении определённая работа ведётся и в ИПГ ДНЦ.

Исследователи отмечают, что при оптимальном использовании только сельскохозяйственные остатки, энергетические культуры и отходы сельского хозяйства без ущерба продовольственному сектору ныне способны обеспечить около 20% всего мирового энергопотребления [8].

По современным данным биомасса Земли складывается из двух частей: организмы континентальной части и организмы океана, водных бассейнов. В составе континентальной части зелёные растения составляют $2{,}4 \cdot 10^{12}$ т (99,2%), а животные и микроорганизмы – около $2 \cdot 10^{10}$ т [9]. Среди организмов океана на долю зелёных растений приходится $2 \cdot 10^{8}$ т, а на долю животных и микроорганизмов – примерно $3 \cdot 10^{9}$ т. Это значит, что на суше преобладают растения (леса, луга и др.), а в океанах, водных бассейнах – животные и микроорганизмы. По этим данным ежегодный прирост бомассы составляет:

- древесная растительность лесов 1,8%;
- растительность лугов, степей и пашен 67%;
- комплекс растений озёр и рек 1400%;
- морской фитопланктон 1500%.

Таким образом, биомасса в водоёмах обновляется быстро, хотя эти показатели водоёмов в цитируемой работе и завышены. При этом подсчитано, что среднегодовое образование сухого органического вещества в биосфере в процессе фотосинтеза составляет около $15 \cdot 10^{10}$ т.

По другим данным обновляемая годовая суммарная масса сухого органического вещества колеблется в пределах от $85 \cdot 10^{9}$ до 10^{11} т [10]. Средняя биомасса на единицу поверхности суши в данной работе оценивается в 0,5 кг/га, что, на наш взгляд, занижено на несколько порядков.

Общая биомасса живых организмов, биосистем по данным работы [11] составляет $2 \cdot 10^{12}$ т.

В региональном аспекте Республика Дагестан занимает площадь в 50,3 тыс. км^2. Её протяжённость с севера на юг составляет 400 км, а береговая линия Каспийского моря – около 530 км [12]. Земли сельхозяйственного назначения в республике составляют $3{,}3 \cdot 10^{6}$ га (66% от общей площади), а леса занимают примерно 8% всей площади.

Если принять среднее значение биомассы на единицу площади, подсчитанное в работе [10], то получается, что биомасса Дагестана составляет около $2{,}5 \cdot 10^{3}$ т. Однако, ориентировочная оценка всех составляющих биомассы по данному региону даёт на два порядков большее значение – около 10^{7} т .

Мир растений Волго-Каспийского бассейна достаточно богат и разнообразен. Он насчитывает примерно 700 видов и подвидов растений. К ним в первую очередь относятся водоросли, среди которых доминирующее положение занимают диатомовые, насчитывающие 292 вида [13]. Диатомовые и другие водоросли Каспия хорошо размножаются и накапливают биомассу, что создаёт серьёзную перспективу для создания аквакультуры на их основе. Ввиду того, что в Дагестане свободных земель для выращивания энергетических растений сравнительно мало, создание базы и налаживание аквакультуры диатомовых и других водорослей Каспийского моря в энергетических целях может стать достаточно перспективным. При грамотном, разумном, научно обоснованном подходе количество биомассы, используемой в перспективе в энергетике, с вовлечением аква-культур растений может быть удвоено.

В заключение отметим, что по данным работы [9], ежегодно на земле образуется около 170 млрд тонн первичной биологической массы и приблизительно тот же объём усваивается в природе. По другим данным годовой прирост биомассы доходит до 400 млрд тонн [11]. При этом скорость накопления энергии только наземной биомассы составляет 95 ТВт в год. Для сравнения: общее ежегодное потребление всех видов энергии оценивается в 12 ТВт, а потребление энергии биомассы – пока ещё в 1,7 ТВт.

Литература:

1. Энергетическое использование биомассы. Альтернативная энергетика. http://altenergetics.ru/bioenergetika/2-useofbiomass .
2. *Никитин Б.А.* Инновации и экология. Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи // Юбилейный сборник трудов. Академия технологических наук Российской Федерации, М., 2013. С.7-13.
3. *Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А., Алхасов Б.А., Казимагомедов М.К., Минхаджев Г.М., Пантин В.А.* Перспективы использования биоресурсов для

получения жидких и газообразных энергоносителей // Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Том 21, Горно-Алтайск, 2013. С.381-387.

4. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Рабаданов Г.А., Исмаилова Э.Э., Алхасов Б.А*. Использование биомассы в производстве энергоносителей // Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Том 21, Москва, 2015. С.273-276.
5. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н., Фёдорова С.А*. Биохимия растительного сырья, «Метаболические процессы в растениях. Фотосинтез и его биологическая роль». М., «Колос», 1999, С.216-246.
6. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Минхаджев Г.М., Пантин В.А., Рабаданов Г.А*. Биотехнологические способы повышения нефтеотдачи // Новые технологии газовой,нефтяной промышленности, энергетики и связи, Том 20, Москва, 2012. С.325-328.
7. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Минхаджев Г.М., Пантин В.А., Рабаданов Г.А*. Биотехнологические способы повышения нефтеотдачи. // Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Юбилейный сборник трудов. Академия технологических наук Российской Федерации, Москва, 2013. С.394-397.
8. Экологические новости. Используя для производства электро-энергии биомассу можно обеспечить 20% мировой потребности в энергии. http://ecoportal.su/news.php?id=58194 .
9. Биомасса. https: //ru. wikipe dia. org/wiki/ %D0%91%D0%B8 %Do%BE %D0 % BC%D0%B0%D1%81%D1%81%Do%B0%.
10. Биомасса. http:sbio/info/page.?id=10602.
11. Биомасса. http://rea.org.ua/dieret/Biomass/biomass.html
12. Географическая характеристика Республики Дагестан. http://odiplom.ru/geografiya/geograficheskaya-harakteristika-respubliki-dagestan
13. Водные растения Волго-Каспия возможность их переработки. http:cyberleninka.ru/article/n/vodnye-rasteniya-volgo-kaspiya-i-vozmozhnost-ih-pererabotki.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ. I. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: jannet49@yandex.ru

Обработка экспериментальных зависимостей величин сорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2 от времени была проведена с помощью уравнений диффузионной кинетики. Показано, что процесс сорбции данных ионов на исследуемых углях протекает в смешаннодиффузионном режиме с преобладанием внутридиффузионного механизма.

Исследования кинетики сорбции позволяют установить скорость достижения равновесия, максимальную емкость сорбента для определенного состава раствора и заданной температуры. Кроме того, изучение кинетических закономерностей этого процесса является одним из путей выяснения механизма взаимодействия ионов с сорбентом.

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей адсорбции ионов рубидия и цезия на активированных углях КМ-2 и ОКМ-2. Первое сообщение посвящено применению уравнений диффузионной кинетики для описания экспериментальных кинетических данных по адсорбции данных ионов.

Исследования адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ в статическом режиме проводили при постоянном перемешивании в термостатированной ячейке, в которую помещалось определенное количество активированного угля, и добавлялся раствор, содержащий ионы рубидия или цезия. Адсорбцию исследуемых ионов вели из растворов хлоридов этих металлов (“хч”), приготовленных на фоне боратного буфера, необходимое значение pH ≥11 достигали добавлением NaOH. В некоторых случаях растворы ионов Rb^+ и Cs^+ готовили из карбонатов рубидия и цезия (“хч”), что исключало необходимость добавления NaOH для создания высоких значений pH.

В процессе сорбции можно, как известно, выделить несколько стадий, разделенных в пространстве и во времени:

1. Диффузия сорбируемых ионов из внешнего раствора через жидкостную пленку (внешняя диффузия).
2. Диффузия ионов в порах сорбента (внутренняя диффузия).
3. Химическая реакция ионов с поверхностью сорбента.

Для гетерогенных процессов различают два предельных кинетических случая: диффузионную кинетику и химическую. Экспериментальное исследование кинетики сорбции заключается в выявлении стадии, лимитирующей скорость процесса. В случае диффузионной кинетики, уравнениями которой могут быть описаны первые две стадии, скорость сорбции лимитируется диффузией сорбируемых частиц к местам сорбции.

При перемешивании раствора вблизи твердой поверхности существует зона определенной ширины, так называемая «пленка», в которой не происходит никакой конвекции и которая имеет резкую границу с полностью перемешиваемым раствором. Толщину этой пленки можно оценить из гидродинамических и кинетических измерений. Принято считать [1], что толщина неподвижной пленки соответствует пределам 10^{-2} -10^{-3} см.

Внешнедиффузионный процесс может быть описан уравнением [2]:

$$\ln(1-F) = -\gamma \cdot t \quad (1),$$

где $F = \Gamma_t / \Gamma_\infty$ – скорость достижения равновесия (Γ_t – величина сорбции (мг/г) во время t, Γ_∞ - величина сорбции в равновесном состоянии (мг/г)); γ - некоторая величина, постоянная для данных условий; t – время адсорбции (с)

Принимая во внимание, что $\gamma = \frac{3D_{вн}}{r_0 \delta K_d}$, где $D_{вн}$ – коэффициент внешней диффузии, r_0 – радиус частиц сорбента, δ - толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента, K_d – коэффициент распределения; из тангенса угла наклона прямой -ln(1-F) – t, можно вычислить $D_{вн}$.

Обработка кинетических кривых адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ по уравнению (1) показала, что прямолинейная зависимость функции -ln(1-F) = f(t) на углях КМ-2 и ОКМ-2 для данных катионов наблюдается только в первые 5-10 минут сорбции. В табл. 1, в качестве примера, приведены зависимости коэффициентов внешней диффузии, рассчитанных по уравнению (1), от температуры для ионов Rb^+ и Cs^+, адсорбированных на угле КМ-2.

Таблица 1. Зависимости коэффициентов внешней диффузии от температуры при адсорбции на угле КМ-2 ионов Rb^+ и Cs^+

Ион	t°, C	$D_{вн}$, $см^2/с$
Rb^+	25	$1{,}31 \cdot 10^{-6}$
	35	$1{,}69 \cdot 10^{-6}$
	45	$8{,}24 \cdot 10^{-6}$
	60	$6{,}27 \cdot 10^{-6}$
Cs^+	25	$1{,}44 \cdot 10^{-6}$
	35	$1{,}74 \cdot 10^{-6}$
	45	$1{,}80 \cdot 10^{-6}$
	60	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 1 видно, что величины коэффициентов внешней диффузии увеличиваются в 1,5 – 4 раза с ростом температуры, что может быть обусловлено снижением внешнедиффузионного сопротивления. Аналогичная картина наблюдалась и при адсорбции данных ионов на угле ОКМ-2.

Изучение влияния концентрации адсорбирующихся ионов на коэффициенты внешней диффузии показало, что эти коэффициенты увеличиваются с ростом исходных концентраций ионов Rb^+ и Cs^+ (табл. 2).

Таблица 2. Зависимости коэффициентов внешней диффузии от концентрации ионов Rb^+ и Cs^+ при их адсорбции на угле КМ-2

Ион	C, $мг/дм^3$	$D_{вн}$, $см^2/с$
Rb^+	598	$1{,}24 \cdot 10^{-6}$
	1100	$1{,}31 \cdot 10^{-6}$
Cs^+	160	$1{,}29 \cdot 10^{-6}$
	350	$1{,}33 \cdot 10^{-6}$
	690	$1{,}39 \cdot 10^{-6}$
	1380	$1{,}55 \cdot 10^{-6}$

По поводу влияния исходной концентрации компонентов на внешнедиффузионные параметры системы в литературе нет единого мнения. Так, в работе [3] отмечалось, что эта величина монотонно уменьшается с увеличением исходной концентрации ионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} при их адсорбции на

костяном угле, в то время как коэффициенты внешней диффузии иодид-ионов растут с увеличением их исходной концентрации [4]. Следует отметить, что приведенные в табл. 1 и 2 расчеты были получены из экспериментальных данных по адсорбции указанных ионов из растворов, содержащих кроме исследуемых ионов и ионы фонового раствора, что естественно влияет на ионную силу полученного раствора. Нами была изучена также адсорбция ионов Rb^+ и Cs^+ из растворов (Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3), не содержащих ионов фона, значения pH данных растворов варьировалось, в зависимости от концентрации, в пределах 7,0-10,9, что было достаточно для сорбции этих ионов на АУ. В табл.3 приведены значения коэффициентов внешней диффузии ионов Cs^+ к поверхности угля КМ-2 в растворах, не содержащих ионов фона, и в растворах с фоновым электролитом.

Таблица 3. Коэффициенты внешней диффузии ионов Cs^+ на поверхности угля КМ-2 из различных растворов

$C_{Cs}+$, мг/дм^3	$D_{вн}$, см^2/с	
	без фона	с фоном
160-170	$4{,}20\cdot10^{-6}$	$1{,}29\cdot10^{-6}$
350-360	$2{,}85\cdot10^{-6}$	$1{,}33\cdot10^{-6}$
670-690	$3{,}79\cdot10^{-6}$	$1{,}39\cdot10^{-6}$

Сравнение коэффициентов внешней диффузии ионов Cs^+ в растворах с фоновым электролитом и без такового показывает, что в фоновом электролите диффузия ионов Cs^+ через пленку раствора затруднена в большей степени, чем в чистом растворе Cs_2CO_3, аналогичное явление наблюдалось и в [4] при адсорбции йода на высокоосновных анионитах.

Зависимость коэффициентов внешней диффузии исследуемых ионов от концентрации этих ионов в растворах, не содержащих ионов фона, носит сложный характер. Так, для небольших концентраций ионов Rb^+ (0,26 ÷ 0,65 ммоль/дм^3) с ростом концентрации наблюдается увеличение коэффициентов внешней диффузии ($D_{вн}$) (табл. 4). Вместе с тем, для ионов Cs^+ при концентрациях от 0,155 до 1,66 ммоль/дм^3 имеет место уменьшение величин $D_{вн}$, (табл.4). Аналогичная картина наблюдалась и в [3], авторы данной работы полагают, что такое аномальное явление может быть связано с тем, что в процессе массопереноса этих ионов существенную роль играет внутренняя диффузия.

Таблица 4. Коэффициенты внешней диффузии ионов Rb^+ и Cs^+ на угле ОКМ-2 при различных начальных концентрациях в растворах, не содержащих ионы фона

Ион	С, ммоль/дм^3	$D_{вн}$, см^2/с
Rb^+	0,260	$7{,}49\cdot10^{-5}$
	0,378	$8{,}72\cdot10^{-5}$
	0,600	$10{,}24\cdot10^{-5}$
Cs^+	0,153	$2{,}96\cdot10^{-5}$
	0,357	$1{,}17\cdot10^{-5}$
	0,895	$0{,}72\cdot10^{-5}$
	1,660	$0{,}44\cdot10^{-5}$

Для оценки вклада внутренней диффузии в процесс сорбции используется эмпирическое уравнение [3]:

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

где Γ_t – величина сорбции (ммоль/г) во время t, k_d – константа скорости внутренней диффузии (ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-0,5}$); t –время адсорбции (мин).

Если график зависимости $\Gamma_t - t^{\frac{1}{2}}$ проходит через начало координат, то внутренняя диффузия является единственной лимитирующей стадией. В большинстве же случаев [2] зависимость $\Gamma_t - t^{\frac{1}{2}}$ является мультилинейной, которая характеризуется 2-3 участками, и описывается уравнением [2]:

$$\Gamma_t = k_d \cdot t^{1/2} + A \quad (3),$$

где А – отрезок, отсекаемый на зависимости $\Gamma_t = f(t^{1/2})$, на оси ординат. Величина А в уравнении (3) характеризует толщину граничного слоя. Как отмечалось в [2], подобные зависимости характерны для смешанной кинетики.

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость константы скорости внутренней диффузии от температуры носит сложный характер. Из табл. 5, в которой приведены значения k_d и А адсорбции катионов щелочных металлов, видно, что с ростом температуры значения k_d либо увеличиваются (Rb^+ и Cs^+ на угле ОКМ-2; Cs^+ на угле КМ-2), либо не имеют четкой зависимости.

Таблица 5 Константы скорости внутренней диффузии катионов на неполяризованных углях

Ион	Уголь	t° C	$k_d \cdot 10^2$, ммоль/гмин^{0,5}	А
Rb^+	КМ-2	25	0,71	0,009
		35	0,62	0,016
		45	1,11	0,034
		60	0,72	0,036
Rb^+	ОКМ-2	25	1,23	0,030
		35	1,56	0,032
		45	1,65	0,049
		60	0,99	0,069
Cs^+	КМ-2	25	0,37	0,009
		35	0,49	0,010
		45	0,51	0,012
		60	1,42	0,005
Cs^+	ОКМ-2	25	1,15	0,009
		35	1,42	0,019
		45	3,42	0,058
		60	3,26	0,059

Следует также отметить, что во всех случаях процесс диффузии данных катионов на исследуемых АУ описывается уравнением (3), т.е. имеет место смешанная кинетика.

Из табл. 6, в которой в качестве примера приведена зависимость значений k_d при адсорбции Cs^+ на угле КМ-2 от концентрации этих ионов в растворе, видно, что порядок величины k_d с ростом исходной концентрации ионов Cs^+ сохраняется, тем не менее, прослеживается тенденция к ее увеличению.

Таблица 6. Зависимость k_d от C_0 ионов Cs^+ при адсорбции на угле КМ-2

C_0, мг/дм^3	$k_d \cdot 10^2$, ммоль/гмин^{0,5}
160	0,08
350	0,14
690	0,28
960	0,37
1380	0,89

Зависимость k_d –C_0 может быть описана уравнением:

$$k_d = A_n C_0^{B_n} \quad (4),$$

где A_n и B_n – константы, значения которых для разных ионов и углей приведены в табл. 7.

Таблица 7. Значения констант в уравнении (4)

Ион	Уголь	A_n	B_n	R^2
Rb^+	КМ-2	0,0070	0,0431	0,975
Rb^+	ОКМ-2	0,0086	1,0314	0,968
Cs^+	КМ-2	0,0047	1,0524	0,948

Исследования закономерностей адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ в растворах, не содержащих ионов фона, показали, что в большинстве случаев значения констант скорости внутренней диффузии и параметра А (уравнение (3)) данных ионов, так же как и значения коэффициентов внешней диффузии, выше в растворах, не содержащих ионов фона, чем в растворах с ионами фона (табл.8).

Таблица 8. Константы скорости внутренней диффузии ионов Cs^+ из различных растворов на угле КМ-2

C_{Cs}+, мг/дм^3	k_d, ммоль/гмин^{0,5}	
	без фона	с фоном
160-170	$0,85\cdot10^{-3}$	$0,80\cdot10^{-3}$
350-360	$0,95\cdot10^{-2}$	$0,14\cdot10^{-2}$
670-690	$0,99\cdot10^{-2}$	$0,29\cdot10^{-2}$

Кроме того, на одном и том же угле, при одинаковых концентрациях значения констант скорости внутренней диффузии ионов Rb^+ выше таковых для ионов Cs^+ (табл. 9).

Таблица 9. Константы скорости внутренней диффузии ионов Rb^+ и Cs^+ из растворов, не содержащих ионов фона на угле ОКМ-2

C_{Me}+, мг/дм^3	$k_{d\,Rb}$+, ммоль/гмин^{0,5}	$k_{d\,Cs}$+, ммоль/гмин^{0,5}
20-25	$0,75\cdot10^{-2}$	$0,46\cdot10^{-2}$
45-50	$2,64\cdot10^{-2}$	$0,79\cdot10^{-2}$
220-225	$2,76\cdot10^{-2}$	$2,21\cdot10^{-2}$

Таким образом, коэффициенты внутренней диффузии зависят как от типа ионов, так и от типа угля.

Обработка кинетических данных проводилась и с использованием уравнения Бойда-Адамсона для внутридиффузионной кинетики [5]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\exp\left(-\frac{D_i \pi^2 t}{r^2}\right) \qquad (5), \qquad F = \Gamma_t / \Gamma_\infty$$

где F – степень завершенности процесса, а Γ_t и Γ_∞ - количество вещества, поглощенное сорбентом в некоторый момент времени и в предельный момент времени соответственно; D_i – коэффициент диффузии, см^2/с; r – радиус зерна сорбента, см; t – время, с;

$\frac{D_i \pi^2 t}{r^2} = B_t$ - критерий гомохромности Фурье. Значения B_t для различных F табулированы [6], по определенным B_t строят зависимость B_t – t, по тангенсу наклона которой определяют D_i Значения коэффициентов внутренней диффузии ионов Rb^+ и Cs^+ на исследуемых углях приведены в табл. 10.

Для оценки долей внешней и внутренней диффузии в общем диффузионном процессе вычисляется так называемый коэффициент Био [4]:

$$Bi = \frac{D_{вн}\, r}{D_i \delta K_d} \qquad (6)$$

Если Bi ≥ 20, то процесс сорбции контролируется внутренней диффузией [19], если Bi ≤ 1 [4], то скорость определяющей стадией является внешняя диффузия, промежуточные между этими величинами значения критерия Био свидетельствуют о смешанной диффузионной кинетике.

Таблица 10. Коэффициенты внутренней диффузии ионов Rb^+, Cs^+ при адсорбции на углях КМ-2 и ОКМ-2 при 25°С

Уголь	D_i, $см^2/с$		Bi	
	Rb^+	Cs^+	Rb^+	Cs^+
КМ-2	$9{,}16\cdot10^{-7}$	$7{,}00\cdot10^{-7}$	8,3	17,2
ОКМ-2	$5{,}01\cdot10^{-7}$	$7{,}56\cdot10^{-7}$	5,9	8,2

Величины критерия Био, приведенные в табл. 10, указывают на смешанную диффузионную кинетику. В случае ионов Cs^+, внутренняя диффузия вносит в механизм сорбции больший вклад.

В растворах солей рубидия и цезия, не содержащих ионов фона, значения коэффициентов внутренней диффузии, также как и других диффузионных параметров, выше, чем значения D_i этих ионов в растворах, содержащих ионы фона (табл.11).

Таблица 11. Коэффициенты внутренней диффузии ионов Cs^+ из различных раств-ов на угле КМ-2

$C_{Cs}+$, $мг/дм^3$	D_i, $см^2/с$	
	без фона	с фоном
160-170	$1{,}78\cdot10^{-6}$	$5{,}40\cdot10^{-7}$
350-360	$1{,}81\cdot10^{-6}$	$5{,}10\cdot10^{-7}$
670-690	$1{,}90\cdot10^{-6}$	$5{,}5\cdot10^{-7}$

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о смешанной диффузионной кинетике с преобладанием внутридиффузионного механизма сорбции. Было установлено, что на одном и том же АУ, для одного типа катионов значения как $D_{вн}$, так и D_i в растворах не содержащих ионы фонового электролита, больше, чем в растворах, содержащих эти ионы.

Литература:

1. *Сигодина А.Б., Николаев Н.И., Туницкий Н.Н.* Кинетика ионного обмена на сульфокатионитах // Успехи химии, Т.XXXIII, вып. 4, 1964. С.440-461.
2. *Алосманов Р.М.* Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия, Т. 52. № 2, 2011. С. 145-148.
3. *Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung Ch.W., Porter J.F., McKay G.* Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char // J. Colloid and Interface Sci., V. 271, 2004. P. 284-295
4. *Киекпаев М.А., Строева Э.В.* Исследование кинетики сорбции йода на высокоосновные иониты гелевой структуры // Вестник ОГУ, №5, 2006. С. 35-39.
5. *Пименова Л.А., Нестерова Е.Л.* Исследование кинетики совместной адсорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4п-2.// Сорбционные и хроматографические процессы, Т. 11, 2011. С. 683-688
6. *Бежин Н.А., Довгий И.И., Третьякова Л.В.* Математическая модель кинетики сорбции стронция сорбентом на основе эндорецептора дибензо-18-краун-6 в статических условиях // Збірник наукових праць СНУЯЕта П. Прикладна фізика і математика, 2012. С. 221-227.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ. II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail:jannet49@yandex.ru

Обработка кинетических изотерм адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на активированных углях КМ-2 и ОКМ-2 была проведена с помощью моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков реакции. Показано, что модель псевдо-второго порядка описывает сорбцию данных ионов с более высокой точностью.

В кинетику всего процесса сорбции существенный вклад может вносить стадия собственно адсорбции. Часто в литературе [1] эту стадию называют «поверхностной реакцией», при этом, этот термин не обязательно обозначает химическую реакцию, включающую образование химических связей, это может быть и взаимодействие физической природы.

Настоящее сообщение посвящено применению уравнений химической кинетики для описания экспериментальных данных по адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на активированных углях КМ-2 и ОКМ-2. Условия эксперимента были аналогичны таковым, описанным в первом сообщении.

На рис.1,2 приведены кинетические кривые сорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на активированных углях КМ-2 и ОКМ-2.

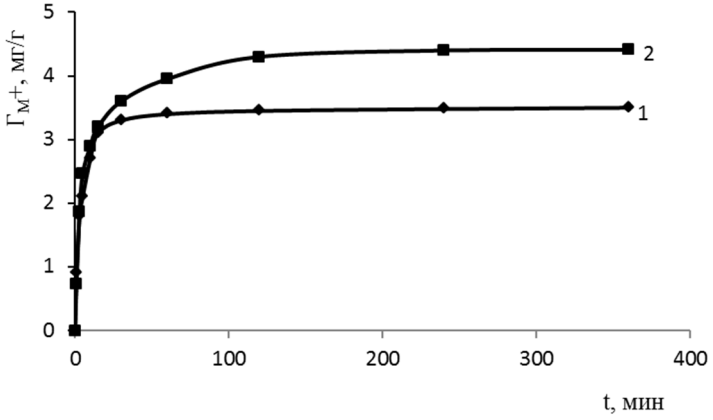


Рис.1. Кинетические кривые сорбции ионов Rb^+ (1) и Cs^+ (2) углем КМ-2 при температуре 25°С

Среди большого количества моделей, описывающих закономерности этой кинетической стадии, чаще всего используются модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков реакции [1-4]. Одной из самых популярных эмпирических моделей, описывающих кинетику сорбции из растворов, является модель псевдо-первого порядка реакции, предложенная в 1898 г. Лагергреном [1-4].

Данная кинетическая модель предполагает, что скорость сорбции может быть определена уравнением первого порядка реакции [1,3], которое в линейной форме может быть представлено уравнением:

$$\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) = \lg \Gamma_\infty - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (1),$$

где Γ_∞ и Γ – величины равновесной сорбции и сорбции в момент времени t соответственно (мг/г), k_1 – константа скорости адсорбции модели псевдо-первого порядка (мин$^{-1}$).

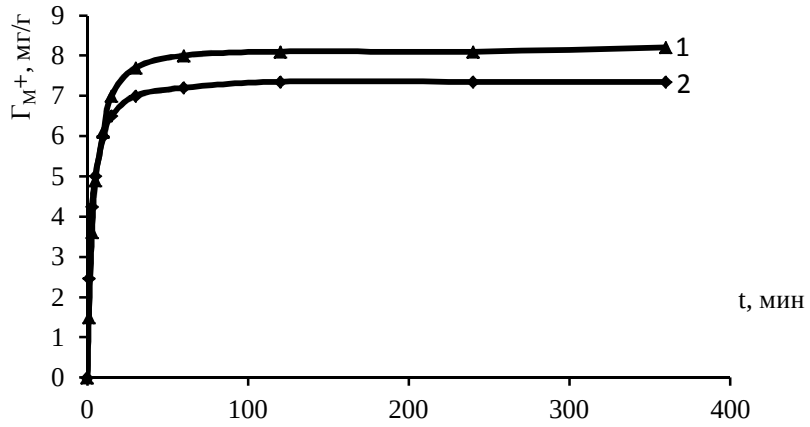


Рис.2. Кинетические кривые сорбции ионов Rb^+ (1) и Cs^+ (2) углем ОКМ-2 при температуре 25°С

Гипотетически зависимость $\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) - t$ должна представлять прямую, из которой можно определить величины k_1 и Γ_∞. Следует отметить, что зависимость $\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) - t$ часто является мультилинейной, т.е. состоит из отдельных прямолинейных участков с разными углами наклона.

Для выявления вклада реакции взаимодействия исследуемых ионов с поверхностью АУ в кинетику их сорбции, экспериментальные данные по адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2 были обработаны по уравнению псевдо-первого порядка. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции псевдо-первого порядка для сорбции катионов Rb^+ и Cs^+ на исследуемых углях при температуре 25° С

Ион	Уголь	k_1, мин$^{-1}$	$\Gamma_{\infty\,расчет}$, мг/г	R^2	$\Gamma_{\infty\,экспер}$, мг/г
Rb^+	КМ-2	$1{,}06\cdot10^{-1}$	3,95	0,990	3,27
Cs^+	-“-	$7{,}30\cdot10^{-2}$	3,31	0,906	4,41
Rb^+	ОКМ-2	$9{,}90\cdot10^{-2}$	4,46	0,987	7,45
Cs^+	-“-	$9{,}37\cdot10^{-3}$	5,67	0,968	8,10

Из данной таблицы видно, что во всех представленных случаях расчетные значения $\Gamma_{\infty расчет}$ отличаются от экспериментальных $\Gamma_{\infty эксп}$ более чем на 10%. Этот факт, даже при высоких значениях R^2, не позволяет считать уравнение псевдо-первого порядка пригодным для описания кинетических изотерм сорбции исследуемых ионов на данных активированных углях.

В работах Рудзинского В. и Плазинского В. [1,6] делается вывод о том, что уравнение Лагергрена может быть использовано для описания экспериментальных данных только в адсорбционных системах близких к состоянию равновесия. Этот вывод был сделан на основании изучения поведения большого количества адсорбционных систем, находящихся в состоянии близком к равновесию. Данными авторами [2] было показано, что кинетические особенности, прогнозируемые уравнением псевдо-первого порядка, схожи с таковыми, предсказанные диффузионной моделью.

Остановимся кратко на их теоретическом анализе. Перепишем уравнение Бойда-Адамсона для диффузионной кинетики [7]:

$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\exp(-\frac{D_i \pi^2 t}{r^2})$, где F = Г/Г$_\infty$, в виде:

$$\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) = \ln \Gamma_\infty + \ln\frac{6}{\pi^2} - \frac{D\pi^2}{r^2}t \qquad (2)$$

и сравним его с уравнением (1) в аналогичной форме:

$$\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) = \ln \Gamma_\infty - k_1 t \quad (3)$$

Из этого сравнения видно, что существует разница между теоретической интерпретацией отрезка, отсекаемого от оси ординат в уравнении (2) (β_D):

$$\beta_D = \ln \Gamma_\infty + \ln \frac{6}{\pi^2} \quad (4)$$

и в уравнении (3) (β_L):

$$\beta_L = \ln \Gamma_\infty \quad (5)$$

На основе теоретического анализа уравнения псевдо-первого порядка, проведенного авторами статьи [2], была предпринята попытка установления различия между диффузионной и химической моделями кинетики сорбции в системах, где уравнение Лагергрена удовлетворительно описывает экспериментальные данные.Представим уравнение (3), в соответствии с рассуждениями авторов статьи [2], в виде:

$$\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) = \beta - k_1 t \quad (6)$$

Сравнение значений параметра β, найденных из графической зависимости $\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) - t$, с двумя возможными теоретическими интерпретациями (β_L и β_D) позволяет сделать некоторые выводы о том, какая из стадий (поверхностная реакция, или внутренняя диффузия) является скорость определяющей. Значения β_D и β_L вычислены из экспериментальных значений Γ_∞ по уравнениям (4) и (5). Полученные результаты для всех исследуемых систем приведены в табл. 2

Таблица 2. Значения параметров β, β_L и β_D, полученных из экспериментальных кинетических кривых сорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2

Ион	Уголь	$\Gamma_{\infty\ эксп}$, мг/г	β	$\beta_L=\ln\Gamma_\infty$	$\beta_D= \ln\Gamma_\infty +\ln 6/\pi^2$
Rb^+	КМ-2	3,27	1,376	1,705	1,208
Cs^+	-“-	4,41	1,271	1,484	0,987
Rb^+	ОКМ-2	7,45	1,486	1,995	1,498
Cs^+	-“-	8,10	1,518	2,079	1,582

Как видно из данной таблицы, в случае адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на угле ОКМ-2 параметр β ближе к значению β_D (т.е. к $\ln\Gamma_\infty + \ln 6/\pi^2$) и для этих систем применение модели внутренней диффузии предпочтительней, чем модели поверхностной реакции.В случае адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на угле КМ-2 значения β лежат между значениями β_L и β_D, что может указывать на возможность использования обеих моделей для описания экспериментальных результатов.

Исследование зависимости констант скорости реакции псевдо-первого порядка от начальной концентрации сорбата (C_0) показало, что при адсорбции исследуемых ионов из растворов, содержащих ионы фона, значение k_1 уменьшается с ростом начальной концентрации, а при адсорбции этих же ионов из растворов, не содержащих ионы фона, k_1 увеличивается с увеличением C_0. В табл. 3 и 4 приведены результаты применения уравнения псевдо-первого порядка для описания адсорбции ионов Cs^+ на угле КМ-2 при различных концентрациях данных ионов из растворов, содержащих ионы фона (табл. 3) и из растворов без ионов фона (табл.4).

Аналогичные зависимости наблюдались и при адсорбции ионов Rb^+.

Другой, широко используемой кинетической моделью, является модель псевдо-второго порядка реакции [1,3-5,8-10]. В линейной форме эта модель может быть представлена уравнением:

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_\infty^2} + \frac{1}{\Gamma_\infty} t \qquad (7),$$

где величины Γ_∞ и Γ аналогичны таковым в уравнении (1); $k_2 \Gamma_\infty^2 = h$ - начальная скорость адсорбции (мг/г·мин) при $t \to 0$, k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка (г·мг$^{-1}$·мин$^{-1}$). Кинетические изотермы адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на исследуемых углях, были обработаны по уравнению псевдо-второго порядка (7). Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 3. Константы скорости реакции псевдо-первого порядка при сорбции ионов Cs^+ на угле КМ-2 из растворов, содержащих ионы фона

C_0, мг/дм^3	k_1, мин$^{-1}$	$\Gamma_{\infty расчет}$, мг/г	R^2	$\Gamma_{\infty экспер}$, мг/г	Зависимости
160	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	0,76	0,994	0,64	
350	$7{,}76 \cdot 10^{-2}$	1,06	0,999	1,36	$k_1 = -0{,}0394 \ln C_0 +$
690	$6{,}17 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,996	2,76	0,3163
1380	$3{,}18 \cdot 10^{-2}$	3,14	0,990	5,51	$R^2 = 0{,}979$

Таблица 4. Константы скорости реакции псевдо-первого порядка при сорбции ионов Cs^+ на угле КМ-2 из растворов без ионов фона

C_0, мг/дм^3	k_1, мин$^{-1}$	$\Gamma_{\infty расчет}$, мг/г	R^2	$\Gamma_{\infty экспер}$, мг/г	Зависимости
45,50	$1{,}30 \cdot 10^{-1}$	0,45	0,992	0,50	
91,66	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	0,66	0,993	1,07	$k_1 = 0{,}0335 \ln C_0 +$
183,90	$1{,}92 \cdot 10^{-1}$	1,50	0,984	2,01	0,0099
354,67	$2{,}00 \cdot 10^{-1}$	2,05	0,997	3,35	$R^2 = 0{,}969$
664,84	$2{,}20 \cdot 10^{-1}$	10,10	0,987	11,50	

Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 1 и 5) для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что в большинстве случаев уравнение псевдо-второго порядка позволяет описать экспериментальные данные с более высокими коэффициентами корреляции R^2. Кроме того, рассчитанные по уравнению (7) значения Γ_∞ дают лучшее совпадение с экспериментальными Γ_∞.

Таблица. 5. Кинетические параметры реакции псевдо-второго порядка для сорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на исследуемых углях при температуре 25° С

Ион	Уголь	k_2, г/мг·мин	$\Gamma_{\infty\ расчет}$, мг/г	h, мг/г·мин	R^2	$\Gamma_{\infty\ экспер}$, мг/г
Rb^+	КМ-2	$6{,}62 \cdot 10^{-2}$	3,33	2,061	0,999	3,27
Cs^+	-“-	$3{,}78 \cdot 10^{-2}$	4,49	0,762	0,999	4,41
Rb^+	ОКМ-2	$6{,}21 \cdot 10^{-2}$	7,55	3,540	1,000	7,45
Cs^+	-“-	$4{,}30 \cdot 10^{-2}$	8,13	2,839	0,999	8,10

Исследования зависимостей параметров k_2 и h от исходной концентрации раствора показали, что как при адсорбции исследуемых ионов из растворов, содержащих ионы фона, так и из растворов, не содержащих ионы фона, значения k_2 уменьшаются с ростом исходной концентрации C_0, а начальная скорость адсорбции h – увеличивается, что согласуется с данными большинства исследователей [9,10]. Примеры таких зависимостей приведены в табл. 6 и 7, там же даются эмпирические зависимости параметров k_2 и h от C_0.

Анализ экспериментальных результатов по адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2 с помощью уравнений диффузионной и химической кинетики показал, что в течение первых 5-10 минут внешняя диффузия является скорость определяющей стадией сорбции. После истечения этого времени скорость сорбционного процесса лимитируется как диффузией ионов в поры угля

(внутренняя диффузия), так и химической реакцией между сорбируемыми ионами и поверхностными группами угля.

Таблица 6. Константы скорости реакции псевдо-второго порядка при сорбции ионов Cs^+ на неполяризованном угле КМ-2 из растворов, содержащих ионы фона

C_0, мг/дм^3	k_2, г/мг·мин	$\Gamma_{\infty расчет}$, мг/г	h, мг/г·мин	R^2	$\Gamma_{\infty экспер}$, мг/г	Зависимости
160	$2{,}73\cdot10^{-1}$	0,66	0,119	0,998	0,65	$k_2=119{,}54C_0^{-1{,}1692}$
350	$1{,}52\cdot10^{-1}$	1,39	0,294	0,999	1,36	$R^2=0{,}970$
690	$5{,}41\cdot10^{-2}$	2,87	0,446	0,999	2,78	$h = 0{,}0016C_0^{0{,}8584}$ R^2
1380	$2{,}37\cdot10^{-2}$	5,70	0,771	0,999	5,52	=0,992

Таблица 7. Константы скорости реакции псевдо-второго порядка при сорбции ионов Cs^+ на неполяризованном угле КМ-2 из растворов без ионов фона

C_0, мг/дм^3	k_2, г/мг·мин	$\Gamma_{\infty расчет}$, мг/г	h, мг/г·мин	R^2	$\Gamma_{\infty экспер}$, мг/г	Зависимости
45,50	$5{,}80\cdot10^{-1}$	0,51	0,151	0,999	0,50	$k_2= -0{,}1919\ln C_0 + 1{,}2877$
91,66	$4{,}30\cdot10^{-1}$	1,09	0,475	1,000	1,10	$R^2 = 0{,}975$
183,90	$2{,}43\cdot10^{-1}$	2,09	1,062	0,999	2,09	$h = 0{,}0011C_0^{1{,}3091}$
354,67	$1{,}95\cdot10^{-1}$	3,37	2,216	1,000	3,35	$R^2 = 0{,}995$
664,84	$4{,}20\cdot10^{-2}$	11,60	5,669	1,000	11,80	

(*Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН)*

Литература:

1. *Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A.* Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review // Adv.Colloid and Interface Sci. 2009. V. 152. P.2-13.
2. *Rudzinski W., Plazinski W.* Studies of kinetics solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics // J. Phys. Chem. C 2007. V. 111. P. 15100-15110.
3. *Azizian S.* Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V.276. P.47-52.
4. *Алосманов Р.М.* Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия. 2011. Т. 52. № 2. С.145-148.
5. *Ho Y.* Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods // Water Res. 2006. V.40. P.119-125
6. *Rudzinski W., Plazinski W.* Kinetics of solute adsorption at solid/aqueous interfaces: searching for the theoretical background of the modified pseudo-first-order kinetic equation // Langmuir. 2008. V. 24. P. 5393-5399.
7. *Пименова Л.А., Нестерова Е.Л.* Исследование кинетики совместной адсорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4п-2.// Сорбционные и хроматографические процессы, Т. 11, 2011. С. 683-688
8. *Ho Y.S., McKay G.* The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat // Water Res. 2000. V.34. P.735-742.
9. *Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A.* Kinetic modeling of adsorption of basic dyes by kudzu. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 286. P. 101-109.
10. *Ho Y-Ch.* Removal of cooper ions from aqueous solution by tree fern //Wat. Res. 2003.V. 37 P. 2323-2330.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЙ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Десятов А.В.[1], Попель О.С.[2], Тарасенко А.Б.[2]

[1]*ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева; Москва, Россия; 125047, Миусская пл., 9.*

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

Рассмотрены схемы электропитания автономной обратноосмотической опреснительной установки, использующей фотоэлектрические преобразователи в качестве одного из первичных источников энергии. С использованием климатических параметров ряда регионов, имеющих дефицит пресной воды для питьевых и технических нужд, выполнены технико-экономические оценки использования солнечной энергетики для получения пресной воды Показана перспективность частичного или полного замещения дизельного топлива на энергию, получаемую от фотоэлектрических преобразователей в опреснительных установках для регионов с высокими уровнем инсоляции и стоимостью дизельного топлива.

Введение. В настоящее время ввиду роста населения земного шара и расширения хозяйственной деятельности человека все большее число регионов испытывают проблемы с доступностью пресной воды [1,2]. В ряде регионов они вызваны засолением водоносных горизонтов [3] и малым количеством источников пресной воды, необходимость в которой растет по мере расширения хозяйственной деятельности человека [4,5]. В других случаях речь идет о необходимости очистки воды, загрязненной в результате хозяйственной деятельности, преимущественно из-за работы сельскохозяйственных и горнодобывающих предприятий [6]. Традиционно данная проблема характерна для островных и приморских территорий [4,7], а также районов пустынь [8]. Для ряда регионов актуальным является расширение доступных водных ресурсов для интенсификации сельского хозяйства, что затрагивает уже и проблемы продовольственной безопасности. В некоторых случаях, при наличии богатых минералами термальных вод, полезным продуктом является не только пресная вода, но и (возможно, даже в большей степени) получаемый при обессоливании концентрат. В России регионами с обогащенными солями лития термальными водами являются Иркутская область и Республика Дагестан.

Прогресс технологий водоочистки в последние годы сделал возможным более широкое использование опресненной воды в хозяйственных целях [9,10]. Развитие обратноосмотической технологии очистки воды, наиболее эффективной и универсальной с точки зрения диапазонов производительности установок и областей применения, позволило создавать достаточно широкий ряд опреснительных модулей, находящих все большее применение в разных частях планеты. В большинстве проблемных с точки зрения пресной воды районах имеется высокий потенциал солнечной энергии, что позволяет использовать фотоэлектрические преобразователи параллельно с дизель-генераторными установками (традиционные источники энергии в случае отсутствия централизованной сети), либо рассчитывать на полное замещение органического топлива энергией Солнца. Однако изменчивость прихода солнечной радиации в течение суток и года требует предварительных расчетов для обоснования гарантированности таких схем водоснабжения. В данной работе на примере трех регионов постсоветского пространства – Ейска (побережье Азовского моря),

Севастополя (Крым) и Махачкалы (Дагестан) сделана оценка целесообразности применения фотоэнергетики для нужд обессоливания воды. В первых двух случаях внимание к регионам обусловлено проблемами доступности к пресной воде (доступность морской воды в Севастополе и засоление водоносных горизонтов морскими водами как в Крыму, так и на Азовском побережье), в последнем – возможностью получения литиевых концентратов в процессе обессоливания.

Расчетно-аналитические исследования. Из-за отсутствия детальных данных по водопотреблению в каждом из рассматриваемых регионов**,** на основании литературных данных [11] был сгенерирован типовой график водопотребления для малого хозяйственного объекта, имеющего пиковое потребление в летний период 100 нм^3/сутки (рис. 1).

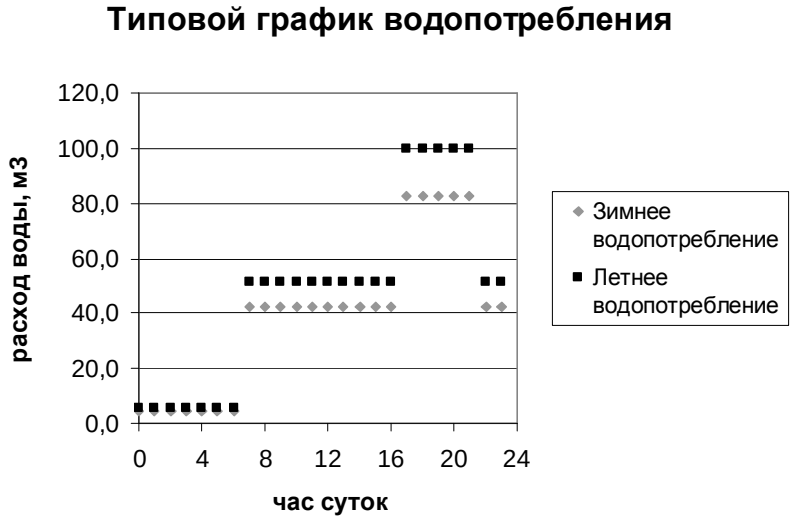


Рис.1. Усредненный типовой график водопотребления хозяйственного объекта

Из представленного графика видно, что в летнее время потребление воды возрастает примерно на 20% относительно зимнего значения. Поэтому в дальнейших исследованиях рассматривались разные углы наклона солнечной батареи к горизонту, поскольку одним из направлений оптимизации может быть увеличение выработки энергии либо в зимнее время (что характерно для автономных энергоустановок из-за снижения прихода солнечной радиации в зимние месяцы), либо, наоборот, в летнее (максимальное потребление воды), рис. 2. Установка солнечной батареи на угол наклона, равный углу широты, обеспечивает максимальный годовой приход солнечной радиации.

Усредненные данные по удельному энергопотреблению взяты из заявляемых для лучших образцов обратноосмотических мембран 4,5 кВтч/нм^3 [12]. На основе этого значения и графиков водопотребления построены графики электрической нагрузки установок.

Рассматривались пять вариантов схем электропитания опреснительного модуля:

1) на основе дизель-генераторной установки без фотоэлектрических модулей и накопителей;
2) на основе дизель-генераторной установки с накопителем воды;
3) на основе дизель-генераторной установки для водоснабжения в ночное время и в бессолнечные дни, и фотоэлектрических модулей с накопителем воды;
4) на основе дизель-генераторной установки, фотоэлектрических модулей и накопителя электрической энергии, причем накопитель энергии использовался в ночное время, а дизель-генераторная установка – в

бессолнечные дни;

5) на основе фотоэлектрических модулей и накопителя воды, при этом потребление воды в бессолнечные дни компенсировалось водой, аккумулированной в солнечные дни.

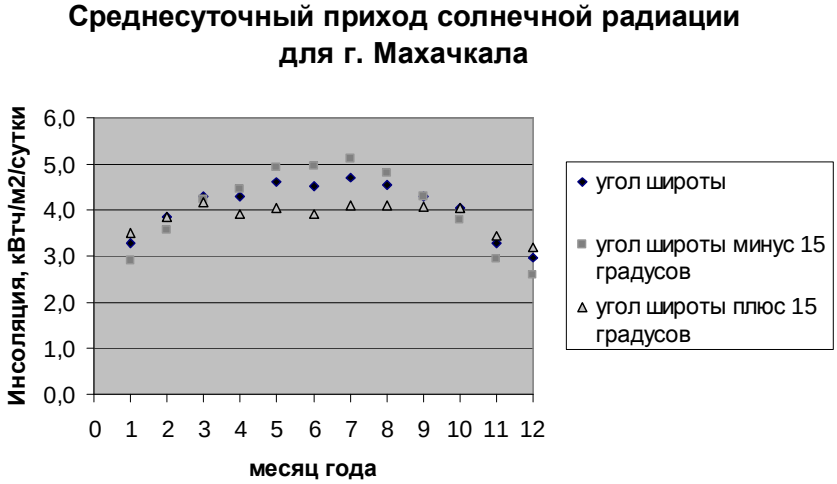


Рис.2. Данные по среднесуточному поступлению солнечной радиации для различных углов наклона поверхности фотоприемника в условиях г. Махачкала

Обобщенная схема автономной опреснительной установки, включающая в себя все рассматриваемые компоненты, представлена на рис. 3.

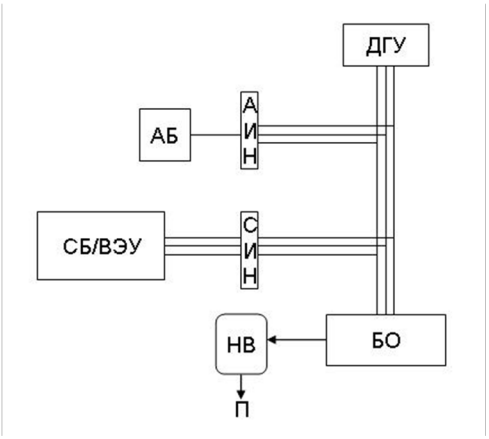


Рис.3. Обобщенная блок-схема системы энергопитания опреснительной установки (*ДГУ – дизель-генератор, АБ – аккумуляторная батарея, АИН – автономный инвертор, СБ/ВЭУ – солнечные батареи и/или ветроустановка, СИН – сетевой инвертор напряжения, БО – блок опреснения воды, НВ – накопитель опресненной воды, П – потребитель воды)*

Первая схема является достаточно распространенной, однако со снижением потребления воды резко падает выдаваемая мощность, что не может негативно не отразиться на кпд установки, поэтому во второй схеме появляется накопитель воды, компенсирующий этот недостаток. Третья схема представляет собой попытку заместить часть дизельного топлива солнечной энергией. Четвертая обеспечивает большую степень замещения за счет работы дизель-генератора только в бессолнечные дни, но с добавлением в систему накопителя электрической энергии, что должно повысить стоимость установки. Наконец пятая схема построена на основе предположения о том, что конечным продуктом является вода, и аккумулирование именно ее (а не промежуточного продукта в виде электроэнергии) может компенсировать отказ от использования как дизель-генераторной установки, так и аккумуляторов. Рассчитывалась энергетическая

составляющая в стоимости – сумма капитальных и эксплуатационных затрат, связанных именно с электропитанием опреснительной установки (капитальные и эксплуатационные затраты собственно опреснительного модуля в эту цифру не входят).

Дальнейшие расчеты велись аналогично схемам, описанным в [13, 14] – определялось потребное количество воды (или электроэнергии) в дневное и ночное время, потом на основе этих данных определялась требуемая емкость накопителя воды (или электроэнергии), либо количество потребленного на питание обратноосмотической опреснительной установки топлива. Далее, исходя из климатических данных (инсоляция, количество бессолнечных дней), импортируемых из базы данных NASA [15], расчетных объемов водопотребления в разное время суток**,** параметров фотоэлектрических модулей и сетевых инверторов, определялось требуемое количество фотоэлектрических модулей, их производительность и стоимость, а также стоимость сопутствующего оборудования – инверторов и аккумуляторов в случае их наличия. В расчетах учитывались кпд инверторов и аккумуляторных батарей. Определялась доля дизельного топлива, потребляемая установкой при условии его частичного замещения энергией, полученной от фотоэлектрических модулей, на основе чего рассчитывались среднегодовые эксплуатационные затраты для энергетической части автономной опреснительной установки. Цены на фотоэлектрические модули и другие компоненты энергоустановки определялись на основе данных компании «Ваш солнечный дом» (в предположении комплектования установки гелевыми свинцово-кислотными аккумуляторами и мультикристаллическими кремниевыми фотоэлектрическими модулями китайского производства) [16]. Общие затраты на водоснабжение для каждой схемы определялись как суммарные затраты на создание установки (сумма стоимости всех компонентов) и эксплуатационные затраты за 10 лет, определяемые стоимостью израсходованного дизельного топлива, при этом инфляция не учитывалась. Данные по стоимости дизельного топлива для выбранных регионов взяты из [17, 18, 19]. Далее полученные затраты приводились к объему потребленной за 10 лет воды для получения удельных стоимостных показателей (вклада энергетической составляющей в себестоимость воды), которые и характеризовали каждую из выбранных схем. Также на основе рассчитанного значения выработанной дизель-генераторной установкой энергии оценивалась годовая наработка дизель-генераторной установки для определения количества ремонтов за срок горизонта расчета. На основании данных фирмы Cummins предполагалось, что каждые 20000 часов эксплуатации дизель-генераторная установка должна проходить переборку с заменой ряда деталей, что обходится примерно в треть ее первоначальной стоимости.

Для схем (1-3) проводилась оптимизация состава оборудования. Оптимальная мощность дизель-генераторной установки определялась на основе среднего энергопотребления за год, емкость накопителя воды – исходя из максимальной разницы между потреблением и поступлдением воды для типичного летнего и зимнего дня. При наличии в схеме солнечной батареи варьировалось количество установленных фотоэлектрических модулей. В случае гибридной солнце-дизельной установки критерием оптимизации служило минимальное значение удельных капитальных и эксплуатационных затрат. В случае наличия в системе накопителя электрической энергии по соображениям сохранения ресурсных характеристик аккумуляторов глубина их разряда была ограничена 30%. Энергия, поступающая в аккумуляторы от фотоэлектрических

модулей**,** рассчитывалась из соображений энергоснабжения─опреснительной установки в ночное время суток в летнее время. Попытка обеспечить ее питание от аккумуляторов в зимнее время приводит к увеличению емкости аккумуляторной батареи практически в два раза и сопровождается существенным ростом капитальных затрат. При этом критерием оптимизации является минимальное значение удельных капитальных и эксплуатационных затрат при условии положительного дневного энергобаланса в летнее время (иначе невозможна зарядка аккумуляторной батареи) В случае работы фотоэлектрических модулей с накопителем воды без дизель-генераторной установки и накопителей энергии дополнительным критерием оптимизации являлось положительное значение накопленной за весь год в накопителе воды (в противном случае не выполняется условие гарантированности водоснабжения потребителя в течение всего года).

Результаты расчетов и их обсуждение. Полученные результаты для условий г. Махачкала при разных углах наклона солнечной батареи к горизонту представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технико-экономические показатели различных схем электропитания автономных опреснительных установок для условий г. Махачкала

Состав установки	Угол наклона солнечной батареи к горизонту	Энергетическая составляющая в себестоимости воды за 10 лет, долл./м^3	Годовая наработка дизель-генераторной установки, ч	Установленная мощность фотоэлектрических модулей, кВт	Соотношение мощностей фотоэлектрических модулей и дизель-генераторной установки
Дизель-генераторная установка	Широта минус 15 градусов	0,886	8760	0	0
	Широта	0,886	8760	0	0
	Широта плюс 15 градусов	0,886	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,697	8760	0	0
	Широта	0,697	8760	0	0
	Широта плюс 15 градусов	0,697	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	0,69	6144	1,47	367
	Широта	0,691	6602	1,1	275
	Широта плюс 15 градусов	0,695	6649	0,88	220
Дизель-генераторная установка с накопителем воды, электрохимическими аккумуляторами и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	3,06	2628	3,52	881
	Широта	3,06	2628	3,52	881
	Широта плюс 15 градусов	3,096	2628	3,88	970
Фотоэлектрическая установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,644	0	-	1529
	Широта	0,64	0	-	1518
	Широта плюс 15 градусов	0,673	0	-	1600

В данном случае оптимальным представляется полный отказ от дизель-генераторной установки и установка модулей в солнечной батарее на угол,

соответствующий углу широты. Наихудшие результаты демонстрирует схема с накопителями электрической энергии из-за высоких капитальных затрат, вызванных, в том числе, и большей мощностью солнечной батареи (из-за необходимости выработки дополнительной энергии днем для расходования ночью, а также в силу учета кпд инверторов и самих аккумуляторов). Нужно также отметить относительно высокие цены на дизельное топливо в регионе. Угол наклона солнечных батарей, равный углу широты, представляется наиболее выгодным в силу особенностей графика водопотребления. Увеличение выработки в зимний период ценой летней нецелесообразно в силу большего потребления воды именно в летний период. Также нужно отметить, что комбинирование дизельной установки с солнечными батареями и накопителем воды мало что дает в экономическом плане относительно варианта чисто дизельной установки с накопителем воды.

В таблице 2 приведены результаты расчетов для г. Севастополь.

Таблица 2. Технико-экономические показатели различных схем электропитания автономных опреснительных установок для условий г. Севастополь

Состав установки	Угол наклона солнечной батареи к горизонту	Энергетическая составляющая в себестоимости воды за 10 лет, долл./м^3	Годовая наработка дизель-генераторной установки, ч	Установленная мощность фотоэлектрических модулей, кВт	Соотношение мощностей фотоэлектрических модулей и дизель-генераторной установки
Дизель-генераторная установка	Широта минус 15 градусов	0,805	8760	0	0
	Широта	0,805	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,632	8760	0	0
	Широта	0,632	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	0,614	5906	1,42	355
	Широта	0,619	5998	1,4	349
Дизель-генераторная установка с накопителем воды, электрохимическими аккумуляторами и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	2,75	2503	3,49	872
	Широта	2,74	2503	3,37	843
Фотоэлектрическая установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,562	0	-	1330
	Широта	0,572	0	-	1518

Полученная картина качественно близка к наблюдаемой для Махачкалы, однако в силу более высокого уровня инсоляции применение фотоэлектрических модулей становится более выгодным, как для варианта гибридной солнце-дизельной установки, так и для случая полного отказа от дизель-генератора. В данном случае более выгодным также оказывается расположение солнечной батареи под углом наклона, меньшим, нежели угол широты местности. Вариант установки с промежуточным аккумулированием электрической энергии по-прежнему является самым дорогим и экономически не оправдан.

В таблице 3 приведены данные расчетов для условий г. Ейск Ростовской области.

Таблица 2. Технико-экономические показатели различных схем электропитания автономных опреснительных установок для условий г.Ейск

Состав установки	Угол наклона солнечной батареи к горизонту	Энергетическая составляющая в себестоимости воды за 10 лет, долл./м^3	Годовая наработка дизель-генераторной установки, ч	Установленная мощность фотоэлектрических модулей, кВт	Соотношение мощностей фотоэлектрических модулей и дизель-генераторной установки
Дизель-генераторная установка	Широта минус 15 градусов	0,793	8760	0	0
	Широта	0,793	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,622	8760	0	0
	Широта	0,622	8760	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	0,632	5774	1,76	440
	Широта	0,637	5890	1,76	440
Дизель-генераторная установка с накопителем воды, электрохимическими аккумуляторами и фотоэлектрическими модулями	Широта минус 15 градусов	2,72	2490	3,56	890
	Широта	2,72	2490	3,56	890
Фотоэлектрическая установка с накопителем воды	Широта минус 15 градусов	0,65	0	-	1537
	Широта	0,66	0	-	1575

В расположенном севернее всех рассматриваемых точек Ейске технико-экономические показатели солнечного обессоливания существенно хуже – все варианты построения схемы электропитания установки уступают дизель-генератору с накопителем воды, при этом наиболее выгодным оказывается угол наклона солнечной батареи меньше угла широты (максимум выработки в летнее время).

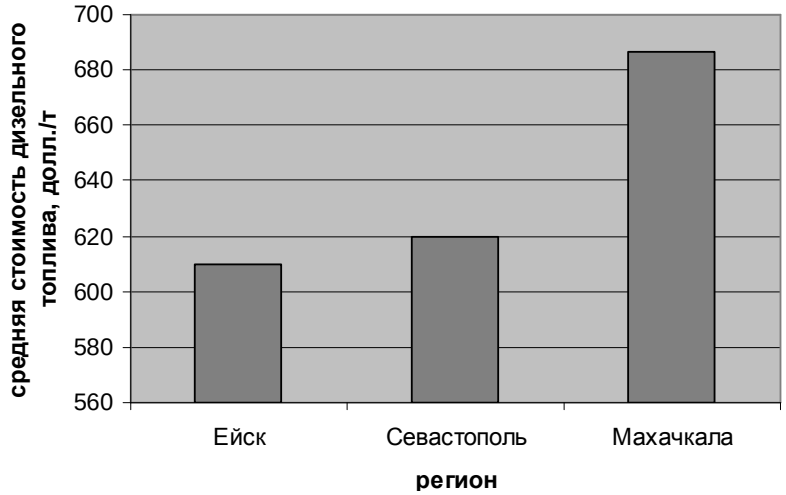


Рис.4. Средняя стоимость дизельного топлива в регионе

Следует также отметить, что существенным фактором, влияющим на результаты расчетов, является доступность и стоимость дизельного топлива в регионе (рис.4). Видно, что в Ейске его стоимость минимальна по сравнению с остальными рассматриваемыми точками.

В таблице 4 представлены результаты расчетов для г. Ейск при условии роста стоимости дизельного топлива до 700 долл./т. Видно, что такой рост резко повышает конкурентоспособность решений на основе фотоэлектрических систем.

Таблица 4. Технико-экономические показатели различных схем электропитания автономных опреснительных установок для г.Ейск при условии роста цены на диз.топливо до 700 долл./т

Состав установки	Энергетическая составляющая в себестоимости воды за 10 лет, долл./м^3	Годовая наработка дизель-генераторной установки, ч	Установленная мощность фотоэлектрических модулей, кВт	Соотношение мощностей фото-электрических модулей и дизель-генераторной установки
Дизель-генераторная установка	0,903	8760,0	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды	0,710	8760,0	0	0
Дизель-генераторная установка с накопителем воды и фотоэлектрическими модулями	0,696	5774,3	439,8	1,76
Дизель-генераторная установка с накопителем воды, электрохимическими аккумуляторами и фотоэлектрическими модулями	2,990	2488,7	890,1	3,56
Фотоэлектрическая установка с накопителем воды	0,647	0	1536,6	-

Выводы. В данной работе с учетом ряда допущений проведен технико-экономический анализ возможностей использования фотоэлектрических модулей для питания автономных опреснительных установок на основе обратноосмотической технологии. Показано, что предварительные технико-экономические расчеты являются важным этапом разработки подобных установок. Они позволяют оценить эффективность различных схемных решений, определить оптимальный состав установки и углы наклона фотоэлектрических модулей.

Ключевыми факторами, определяющими конкурентоспособность применения фотоэлектрических систем для опреснения воды являются:
- график водопотребления и его особенности;
- климатические особенности места расположения установки;
- доступность и цены на дизельное топливо в регионе.

В результате расчетов показана песрпективность использования солнечной энергии для питания опреснительных установок в регионах с высоким уровнем инсоляции и привозным дизельным топливом. Очевидно, что дальнейший рост цен на органическое топливо приведет к повышению конкурентоспособности фотоэлектрических систем, хотя в ряде регионов их применение уже экономически оправданно.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашене о предоставлении субсидии № 14.577.21.0122 от 20 октября 2014 г. между Минобрнауки РФ и РХТУ им. Д.И.Менделеева).

Литература:

1. Feasibility study on wind-powered desalination, Markus Forstmeier, Fredrik Mannerheim, Fernando D'Amato, Minesh Shah,Yan Liu, Michael Baldea, Albert Stella // Desalination 203 (2007). P. 463–470.

2. Opportunities for solar water desalination worldwide: Review, Mahmoud Shatat, Mark Worall, Saffa Riffat // Sustainable Cities and Society 9 (2013). P. 67–80.
3. Огняник Н.С., Гавловский С.А., Швец А.П., Актуальные проблемы рационального использования подземных вод Крыма в условиях интенсивного действия водохозяйственных объектов // Гидрогеология. Инженерная геология, Геологический журнал №6, т. 47 (1987), с. 30-38.
4. Energy efficiency and desalination in the Canary Islands, Julieta Schallenberg-Rodríguez, José Miguel Veza, Ana Blanco-Marigorta // Renewable and Sustainable Energy Reviews 40 (2014). P. 741–748.
5. Technical and economic comparison between PV-RO system and RO-Solar Rankine system. Case study: Thirasia island, D. Manolakos, Essam Sh. Mohamed, I. Karagiannis, G. Papadakis // Desalination 221 (2008). P. 37–46.
6. Web-сайт агентства «Фергана» http://www.fergananews.com/news/23253, дата обращения 08.08.2015 г.
7. Wind energy technologies integrated with desalination systems: Review and state-of-the-art, Qingfen Ma, Hui Lu // Desalination 277 (2011). P. 274–280.
8. Economic feasibility of alternative designs of a PV-RO desalination unit for remote areas in the United Arab Emirates, A.M. Helal, S.A. Al-Malek, E.S. Al-Katheeri // Desalination 221 (2008). P. 1–16.
9. Renewable energy powered membrane technology: Brackish water desalination system operated using real wind fluctuations and energy buffering, Bryce S. Richards, Gavin L.Park, Thomas Pietzsch, Andrea I.Schäfer // Journal of Membrane Science 468 (2014). P. 224–232.
10. Мембранные методы очистки природных и сточных вод. Техника охраны окружающей среды (методические материалы для курсового и дипломного проектирования) / Десятов А.В., Кручинина Н.Е. М., ООО НИЦ «Инженер», 2012. 160 с.
11. Koutroulis E., Kolokotsa D., Design optimization of desalination systems power-supplied by PV and W/G energy sources // Desalination 258 (2010). P. 171– 181.
12. Assessment of a stand-alone gradual capacity reverse osmosis desalination plant to adapt to wind power availability: A case study, Baltasar Peñate, Fernando Castellano, Alejandro Bello, Lourdes García-Rodríguez // Energy 36 (2011). P. 4372-4384.
13. О выборе оптимального состава гибридной энергетической установки для изолированного поселка, А.Б. Тарасенко, С.В. Киселева, О.С. Попель, В.Ф.Титов//Альтернативная энергетика и экология, №2 (106), 2012, с. 177-182.
14. Возможности оптимизации энергетического баланса островного поселения (на примере пос. Соловецкий Архангельской области), С.В. Киселева, А.Б. Тарасенко, Н. Тетерина // Альтернативная энергетика и экология, №05-06 (109-110), 2012, с. 187-196.
15. Web-сайт Национального аэрокосмического агентства США eosweb.larc.nasa.gov/sse, дата обращения 01.08.2015 г.
16. Web-сайт ООО «Ваш Солнечный Дом», www.solarhome.ru/shop, дата обращения 01.08.2015 г.
17. Web-сайт Информационного Агенства «Новости-Казахстан», дата обращения 20.07.2015 г.
18. Web-сайт «Промышленный портал», http://eysk.promportal.su/category _goods_35.htm, дата обращения 01.08.2015 г.
19. Анализ цен на нефтепродукты в Крыму, http://vcrim.org.ua/benzin.html, дата обращения 01.08.2015 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И УПРАВЛЕНИЕ ЕЕ СТРУКТУРОЙ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Абдуллаев А.А.

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

Целью работы является более полное изучение структуры и свойств воды для выявления возможностей ее эффективного использования.
В работе установлено, что внешние факторы влияют на воду через водородные связи. В частности, показано, что силы, ответственные за создание водородных связей, имеют характер притяжения между атомами разных молекул и под влиянием внешних сил обеспечивается создание в воде объединений молекул различных размеров и формы.
Выявлено, что стабильно ассоциированная вода обладает новыми интересными свойствами и может иметь новые сферы использования.

По мнению многих специалистов факторы внешнего воздействия (температура, постоянное магнитное поле и др.) оказывают влияние на воду через параметр водородных связей, т.е. через безразмерный параметр α [1].

Так как параметр α является унитарным, в частности удовлетворяющим организацию: $\alpha < 1$, то внешние факторы не могут быть произвольно изменяющимися.

При таком ограничении учета влияния внешних факторов нужно придерживаться следующего правила: руководствуясь физическими соображениями вначале нужно определить зависимость α от безразмерного параметра внешнего фактора, например, от магнитного поля h: $\alpha = \frac{h^2}{1-2h^2}$, а затем по возможным значениям унитарного параметра α определить допустимые значения безразмерного магнитного поля по формуле обратной зависимости: $h = (\frac{\alpha}{1+2\alpha})^{1/2}$.

В случае воды, как диамагнитного вещества, удобно использовать набор определений:

$$\alpha = \frac{h^2}{1-2h^2}, h = \frac{H}{H_c}, H_c = \sqrt{\frac{2\sigma}{R}} \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение воды в локальной области радиуса: R=10^{-6}м, а Н-величина внешнего магнитного поля.

Анализ значений величин σ_0, H_c показывает их малость по сравнению с напряженностями внешних полей. Этот факт обусловлен незначительностью толщины слоя распределения поверхностного натяжения по сравнению с радиусом R области синхронных протонных переходов (СПП) от одиночных молекул к молекулам сетки Н-связей. Кроме того, при наличии сетки Н-связей область СПП, как увидим ниже, может вырасти значительно.

Свойство воды сохранять в сетке Н-связей и в кластерах с протонно-активными молекулами части энергии, выделяемой при образовании Н-связей может приводить к росту поверхностного натяжения и связанной с ним плотности энергии в области СПП.

Для оценки величин σ_0, H_c при наличии в области радиуса R ассоциации молекул H_2O различных размеров и формы вычислим вначале значения

безразмерного магнитного поля, обеспечивающего поддержание («высвечивание») характерных значений унитарного параметра α Н-связей.

Зависимость унитарного параметра водородных связей от значений безразмерного внешнего магнитного поля определяется табл.1.

Таблица 1. Расчет магнитного поля ассоциирования молекул по значениям унитарного параметра водородных связей

α	0,64	0,71	0,72	0,75	0,80
h^2	0,280	0,293	0,295	0,299	0,307

Применим теперь данные таблицы 1 для вычисления поверхностного натяжения:

$$\sigma(\text{Н}) = \frac{1}{2h^2}(H)^2 R \qquad (2)$$

Согласно формуле (2) поверхностное натяжение зависит от магнитного поля двояко:

а) Через фактор ($\frac{1}{h^2}$), осуществляющий процессы в сетке Н-связей в локальной области радиуса R и определенно влияющий на изменения поверхностного натяжения.

б) Через внешнее магнитное поле без учета влияния локальных ассоциаций молекул H_2O.

В случае б) в литературе [2] имеются данные о существовании максимума функции $\sigma(\text{Н})$ в вблизи значения: Н=640 $\frac{\text{Дж}^{1/2}}{\text{м}^{3/2}}$.

При учете наличия максимума функции $\sigma(\text{Н})$ формула (2) в соответствии со случаями а) и б) удобно исследовать в следующем виде:

$$\sigma(h) = \frac{1}{h^2}\cdot\frac{1}{2}(H)^2_{max}R$$

$$\sigma(H) = \frac{1}{2}(H)^2\, R\cdot(\frac{1}{h^2})_{H\cdot\partial} \qquad (3)$$

Результаты расчета функций $\sigma(h)$, $\sigma(H)$ приведены соответственно в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Зависимость поверхностного натяжения воды от магнитного поля локальных ассоциаций при фиксированном значении внешнего поля

Н	0,529	0,541	0,543	0,547	0,554
$\sigma\cdot 10^2, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$	73,134	69,898	69,427	66,774	66,703

Из-за учета влияния магнитного поля на поверхностное натяжение увеличивается примерно на порядок по сравнению со случаем без поля: $\sigma_0 = 72\cdot 10^{-3}\,\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$.

Согласно данным таблицы 2 при малых h из-за роста влияния сетки Н-связей поверхностное натяжение воды увеличивается примерно на 10%.

Рассмотрим теперь случай зависимости: $\sigma(H) = \frac{1}{2}(H)^2\, R\cdot(\frac{1}{h^2})_{H\cdot\partial}$, где $\cdot(\frac{1}{h^2})_{H\cdot\partial} = 3{,}571$ от внешнего магнитного поля.

Результаты расчета зависимости приведены в таблице 3.

Согласно данным таблицы 3 из-за не учета вклада в энергию $\sigma(H)$ от локальных ассоциаций молекул поверхностное натяжение $\sigma(H)$ уменьшается в 4,5 раза быстрее, чем $\sigma(h)$.

Определим теперь интервалы изменения внешнего магнитного поля при выполнении которых в локальной области радиуса R происходит смена типа магнетизма.

Таблица 3. Зависимость поверхностного натяжения воды от внешнего поля при фиксированном значении поля ассоциаций

H, $\frac{Дж^{1/2}}{м^{3/2}}$.	640	600	560	520	480
$\sigma \cdot 10^2 \frac{Дж}{м^2}$.	66,703	58,626	51,069	44,034	37,52

К примеру, сетка Н-связей существует только при изменении внешнего магнитного поля в интервале: 7,20-6,622 $\frac{КА}{м}$.

Важно также отметить, что объединения молекул в виде автономных объемных кластеров (АОК) существует при полях из интервала: (6,622-6,245) $\frac{КА}{м}$.

Рассмотрим теперь реакцию области существования сетки Н-связей и других локальных ассоциаций молекул на воздействие внешнего магнитного поля.

Так как вода является диамагнитным веществом, то исследование удобно начать с рассмотрения глубины его проникновения в области радиуса R. Исходя из простых физических соображений следует ожидать, что величина λ пропорциональна магнитной проницаемости. Поэтому следует ожидать выполнения равенства:

$$\lambda = \mu_\alpha L \qquad (4)$$

где L – периметр области радиуса R.

В работе [3] было показано, что в области радиуса R магнитная проницаемость определяется равенством:

$$\mu_\alpha = 1 + \chi_\alpha, \qquad (5)$$

где магнитная восприимчивость имеет вид:

$$\chi_\alpha = \frac{1}{4\pi}\alpha(2\alpha - 1) \qquad (6)$$

Без большого ограничения можно допустить, что область радиуса R имеет форму круга, тогда L=2πR и $\lambda = 2\pi\mu_\alpha R$.

Значения глубины проникновения магнитного поля в область радиуса R в случаях существования в ней сетки Н-связей и АОК приведены в таблице 4.

Таблица 4.Свойства ассоциирования молекул и интервалы изменений внешних параметров

Формы ассоциирования молекул их свойства и интервалы изменений внешних параметров	Q	$\alpha_П$	$\chi \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^6$
	T, ^oC H, $\frac{КА}{м}$			
Ассоциации малых размеров	0,165	0,418	7,66	0,328
	(23,2-30)^oC (6,552-7,20)$\frac{КА}{м}$			
Сетка водородных связей	0,28	0,36	14,3	0,370
	(30-49,8)^oC (7,20-6,622)$\frac{КА}{м}$			
Автономные объемные кластеры (АОК)	0,5	0,25	29,8	0,468
	(49,8-66,4)^oC (6,622-6,745)$\frac{КА}{м}$			

По данным таблицы 4 поляризационный парамагнетизм АОК выше, чем у сетки Н-связей.

Это объясняется наличием в молекулах сетки не заполненных центров захвата и обусловленная этим деформационной поляризацией сетки.

К тому же сетка Н-связей становится нестабильной относительно деления на АОК при $\alpha \geq 0{,}72$.

По данным таблицы 4 глубина проникновения магнитного поля в воду с сеткой Н-связей и АОК возрастают соответственно на 10,2 и 11,8 по сравнению со случаем без локальных ассоциаций молекул.

Выше приведенная информация дает основание полагать, что вода в области радиуса R при наличии внешнего магнитного поля благодаря процессам генерации и регенерации Н-связей может переходить из диамагнитного состояния в состояние поляризационного парамагнетизма с выше обоснованными характеристиками.

По данным опытных исследований [4] наличие в воде локальных ассоциаций молекул, объединенных между собой Н-связями, приводит также к изменению электрических свойств.

Так, к примеру, параметр Н-связей, производящий локальное сжатие может служить фактором уменьшения поляризуемости $\alpha_{\text{П}}$ молекул.

Появление деформационного заряда $Q_{\text{Д}} = \text{e}_{\text{o}}(2\alpha - 1)$ обусловлено деформацией линий Н-связей. Так как поляризация молекул и деформация линий Н-связей связаны и эти изменения обусловлены образованием Н-связей, то может иметь место равенство:

$$\alpha = \alpha_{\text{П}} + \frac{1}{\text{e}_{\text{o}}} Q_{\text{Д}} \qquad (8)$$

Следует подчеркнуть, что деформационным зарядом обещают не только Н-связи, но и локальные ассоциации молекул, в частности, сетка Н-связей.

В основе стабильности сетки лежит соотношение между избыточной энергией Н-связи: $\alpha(1-\alpha)$ и энергией взаимодействия деформационных зарядов $(2\alpha - 1)^2$.

В случае: $\alpha(1-\alpha) > (2\alpha - 1)^2$ сетка стабильна, а при : $\alpha(1-\alpha) < (2\alpha - 1)^2$ – не стабильна.

Появление деформационного заряда на Н-связях делает диэлектрическую проницаемость локальной характеристикой и приводит к значительному уменьшению. Действительно, представляя ε_α в стандартном виде:

$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha_{\text{П}}$, получаем $\alpha_{\text{П}}$=0,36, ε_α=5,522. (9)

В качестве подтверждения правильности используемого здесь подхода желательно здесь привести экспериментальный результат.

Согласно данным [4] искривления линий Н-связей при температуре 23,2^{o}C достигали 30°. В этом случае деформационный заряд оказывается равный: $Q_{\text{Д}}$=0,166^{o}C.

В используемой схеме из выше приведенных данных следуют следующие характеристики поляризуемости молекул:

$\alpha_{\text{П}}$=0,417, ε_α=6,237 (10)

Как и ожидалось, локальная диэлектрическая проницаемость значительно меньше интегральной.

Заключение. Описание воды через водородные связи является изначально локальным.

Кроме того, силы, ответственные за создание водородных связей (Н-связей) являются ориентированными в пространстве.

Без ориентации в пространстве силы Н-связей не могут разэкранировать влияние электрического поля валентных электронов, необходимое для осуществления перехода протона к соседней молекуле и образования Н-связи.

В используемом подходе Н-связи возникают за счет резонансного взаимодействия атомов разных молекул.

Кооперативная природа процессов генерации и регенерации Н-связей, а также резонансный характер зависимости параметра α от воздействия позволяют последовательно рассматривать все этапы формирования локальных ассоциаций молекул с определением их свойств.

При предельном локальном сжатии, когда силы отталкивания преобладают над силами сжатия происходят разрывы Н-связей и возникает вода, однородная по структуре.

Согласно расчетам однородная по структуре вода возникает при следующих значениях внешних параметров: $T_р$ = 66,4^{o}C, $H_р$=6,745$\frac{КА}{м}$.

В заключение подчеркнем, что из-за наличия в стабильной ассоциированной воде целого ряда новых свойств: деформационный заряд, пониженная поляризуемость молекул, повышенная магнитная восприимчивость и др. может иметь новые прикладные аспекты.

Литература:

1. *Абдуллаев А.А*. Симметрии квантовых осцилляторных систем. Ж. Ядерная физика. 1968. №6. С. 1339.
2. *Душкин С.С., Евстратов В.В*. Магнитная водо-подготовка на химических предприятиях. «Москва» Химия. 1986. 141с.
3. *Абдуллаев А.А*. Влияние магнитного поля на свойства термальных вод. «Актуальные проблемы основных возобновляемых энергоресурсов». Материалы IV школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна, Махачкала 2011. С.114-116.
4. *Чанг Р.* «Физическая химия с приложениями к биологическим системам» Изд. «Мир». Москва. 1980. 662с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ВИЭ, В НЕФТЕ- И ГАЗОХИМИИ

Ахмедов М.И.[1,2], Старцев А.Н.[3]

[1]Махачкалинский филиал ООО «Газпром проектирование»;
Махачкала, Россия; 367000, ул. Даниялова А.Д., 23; e-mail: ahmedov.m@list.ru

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

[3]ФГБУН Институт катализа им.К.Г.Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия; 630090, пр-т Акад.Лаврентьева, 5.

В работе приведены некоторые результаты исследований низкотемпературной гетерогенно-каталитической конверсии сероводорода с получением серы и водорода, которая реализуется при температурах от нуля до комнатной. Разработанные процессы могут быть использованы для утилизации сероводорода, как на объектах геотермальной энергетики, так и на нефтегазоконденсатных месторождениях (гидроочистка, переработка сероводорода).

Одна из проблем, препятствующих качественному освоению геотермальной энергии, является присутствие в энергоносителе сероводорода – ядовитого вещества. К примеру, в геотермальном паре Мутновского месторождения, помимо CO_2 , H_2, N_2 , присутствует до 12 об.% сероводорода. Наличие его выбросов, достигающих 1кг на 1 МВт электроэнергии, представляют серьезнейшую экологическую проблему, и приводит к удорожанию себестоимости производимой электроэнергии [1]. Зачастую эта проблема сдерживает широкое внедрение перспективных источников энергии. Сероводородная проблема характерна и для газонефтяной отрасли. В больших количествах, иногда до 50-90 об.%, сероводорода содержится в скважинной продукции некоторых ГКМ. В перспективе доля таких месторождений будет расти, так как с ростом глубины залегания углеводородов растет и концентрация сероводорода в них.

Промышленные способы утилизации сероводорода базируются на отработанной технологии окисления H_2S с помощью O_2 и SO_2 по методу Клауса: многостадийное окисление H_2S по суммарному уравнению:

$$nH_2S + O_2 = n/_2S_n + nH_2O \ (n=2\text{-}8) \qquad (1)$$

Хотя утилизация сероводорода на ГКМ РФ этим методом позволяет получать 60% всей производимой серы, методу присущи следующие недостатки: высокая температура (до 1400°C), сложность аппаратурного оформления, большие капитальные и эксплуатационные затраты, низкая эффективность при содержании сероводорода в утилизируемой среде ниже 15об.%, невысокая степень конверсии H_2S (85-98%), наличие вредных выбросов серосодержащих веществ. На объектах, где применение метода нерентабельно, ввиду небольших объемов сероводорода, его сжигают, а оксиды серы выбрасываются в атмосферу.
Разработаны различные варианты гомогенного и гетерогенного каталитического окисления H_2S, пригодные и для локальных объектов. Так в работе [1] предложен гетерогенно-каталитический одностадийный метод конверсии сероводорода с применением оксидных катализаторов, успешно апробированный на Мутновской ГеоТЭС. Процесс, протекающий при 140-300°C по реакции (1),основан на прямом каталитическом окислении сероводорода.

Но все окислительные способы имеют существенный недостаток: исключается возможность получения из H_2S водорода. В РФ при объеме перерабатываемого H_2S 60 млн.т. «теряется» в год не менее 4 млн.т. водорода - ценного химического сырья, экологически чистого и перспективного энергоносителя. В то же время в нефтегазовой отрасли ежегодный прирост потребления водорода составляет 3,4%. Поэтому необходим поиск рационального способа осуществления следующего процесса:

$$H_2S \leftrightarrow H_2 + ½\ S_2 \qquad (2)$$

С этой целью исследуются термический, плазмохимический, радиационный, фотохимический, ферментативный способы конверсии H_2S. Они пока не нашли практического применения из-за сильной эндотермичности процессов, сложности осуществления, дороговизны получаемого водорода [2,3].
В ИК СО РАН Старцеву А.Н. удалось найти металлический катализатор, позволяющий разлагать H_2Sпри комнатной температуре[4]:

$$2\ H_2S \ \leftrightarrow \ 2\ H_2 + S_2(\text{газ}) \qquad (3)$$

При этом продуктом реакции, наряду с водородом, оказалась двухатомная газообразная сера, существующая при нормальных условиях. Это неизвестное ранее состояние серы, которое отличается от двухатомной серы, получаемой при термической диссоциации H_2S. Движущей силой этого процесса является поверхностная стехиометрическая реакция между двумя адсорбированными молекулами H_2S с образованием связи S–S в поверхностном интермедиате дисульфане $(H_2S_2)_{адс}$, который далее распадается на молекулярный водород и двухатомную газообразную серу. Эта реакция экзотермична (ΔH_{298} = –28.9 ккал/моль) и протекает со значительным выигрышем энергии Гиббса (ΔG_{298} = –11.0 ккал/моль). Конверсия H_2S при проведении процесса в проточной установке составила не более 15 %. Поскольку все вещества, участвующие в реакции (3) являются газообразными, для смещения равновесия реакции вправо необходимо выводить из реакции один (или оба) продукт реакции.

Проведены совместные экспериментальные исследования по изучению различных аспектов данного процесса с целью разработки низкотемпературной каталитической технологии конверсии сероводорода для последующего его использования в процессе утилизации H_2S нефтегазоконденсатных месторождений с получением товарного водорода и серы. Причем получаемый при утилизации водород можно использовать на месте для гидрообессеривания углеводородов.

Была создана лабораторная установка для проведения процесса конверсии сероводорода в проточно-циркуляционном режиме. Поток сероводорода смешивали с аргоном в определенной пропорции и подавали в каталитический реактор. На выходе из установки помещали два абсорбера с водным раствором ацетата цинка для улавливания и количественного анализа не прореагировавшего сероводорода. Реакционную смесь анализировали на газоанализаторе водорода «ИНВ-8» с термохимическим датчиком – детектором водорода, на газовом хроматографе ЛХМ-8МД или «Цвет-500» и квадрупольном масс–спектрометре RGA-100.Хроматографическая колонка (5мх3мм) заполнена микропористым сорбентом АГ-3, температура колонки – комнатная. Колонка обеспечивает отделение только водорода от других возможных газообразных веществ, поэтому все другие соединения выходят на хроматограмме одним пиком. Химический состав твердых образцов и растворов проанализирован

рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh анодом рентгеновской трубки. При завершении эксперимента раствор ацетата цинка анализируют для определения сероводорода. При этом образовавшийся ZnS разлагается в кислой среде, а выделившийся сероводород определяется методом йодометрического титрования.

Изучение температурной зависимости разложения сероводорода показало, что с повышением температуры конверсия уменьшается а при 250^0C реакция не идет. Наибольшая производительность катализатора получена при 0-25^0C.

Для определения технологических параметров процесса низкотемпературного разложения сероводорода был проведен комплекс исследований в проточно-циркуляционном режиме с использованием металлического катализатора (в виде стружки с насыпной плотностью 0,7г/см^3), абсорбционного разделения смеси «водород-сероводород», регенерации абсорбента, адсорбции серы, а также исследования по регенерации сорбентов с получением товарной серы. Сероводородсодержащий газ поступает на вход ПЦУ с температурой 5-25^0C. После смешения с циркуляционным газом поток поступает в каталитический реактор, где происходит разложение сероводорода на водород и газообразную серу (S_2). Выходящий из реактора газ, содержащий не прореагировавший сероводород, водород и газообразную серу, поступает в один из двух адсорберов для удаления газообразной серы. В качестве сорбента используют оксид алюминия. Сорбционная емкость оксида алюминия по сере составляет 5-8 % масс. Из насыщенного серой твердого сорбента сера удаляется в жидком виде нагретым до 150^0C азотом для получения товарной серы. Регенерированный адсорбент содержит до 0,5 % масс. серы. Основное количество выходящего из адсорбера реакционного газа (> 90 %) возвращается в циркуляционный контур. Общая степень разложения сероводорода достигает 80-90 %. Отводимая из установки водород-сероводородная смесь содержит до 80 об.% водорода и поступает в абсорбер, орошаемый водным раствором ДЭА при температуре 20-40^0C. Содержание ДЭА в водном растворе составляет 30-40 % масс. Величина pH свежих растворов ДЭА находится в пределах от 12 до 13, а после насыщения сероводородом – в пределах от 8 до 9. В абсорбере из газа поглощается сероводород. Насыщенный раствор ДЭА содержит от 8 до 14 % масс. сероводорода. Процесс регенерации раствора ДЭА проводят при атмосферном давлении и температуре 110-120^0C с использованием глухого пара. Отогнанный сероводород направляется на вход ПЦУ, а регенерированный раствор ДЭА подается на орошение абсорбера. Регенерированный раствор ДЭА содержит 1,2-1,8 масс.% сероводорода.

Водородсодержащий газ отводится из абсорбера и направляется на очистку. Очистку и сушку водорода осуществляют пропусканием его через раствор ДЭА и слой силикагеля. Силикагель подвергают термической регенерации и возвращают в технологический цикл. Содержание водорода в очищенном газе достигает 99,9 %.

Проведенные исследования также показали, что газообразная сера растворима в воде (до 0,5% масс.), вводных растворах моноэтаноламина (2,5–10 % масс.).

В результате проведенных исследований разработана принципиальная комплексная технологическая схема низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением водорода и серы, которая приведена на рисунке. Конечными товарными продуктами являются водород и сера с

содержанием основного вещества более 99%.

Обнаружено, что практически все материалы, используемые в данной работе, химически взаимодействуют с газообразной серой, кроме нержавеющей стали, белого высококачественного тефлона и латуни.

В результате экспериментальных исследований установлено, что в результате рецикла сероводорода и адсорбционного удаления серы из зоны реакции степень конверсии на собственно каталитической стадии процесса может составлять 60-90 %, что при выведении серы с помощью растворов моноэтаноламина степень конверсии может быть доведена до 99,6%. Из-за отсутствия подходящих мембран для микро- и ультрафильтрационного отделения серы, эксперименты по регенерации серы из водных растворов моноэтаноламина пока не проводились. Следует отметить то, что, возможно, водные растворы серы в последующем могут найти и самостоятельное применение (сельское хозяйство, различные синтезы).

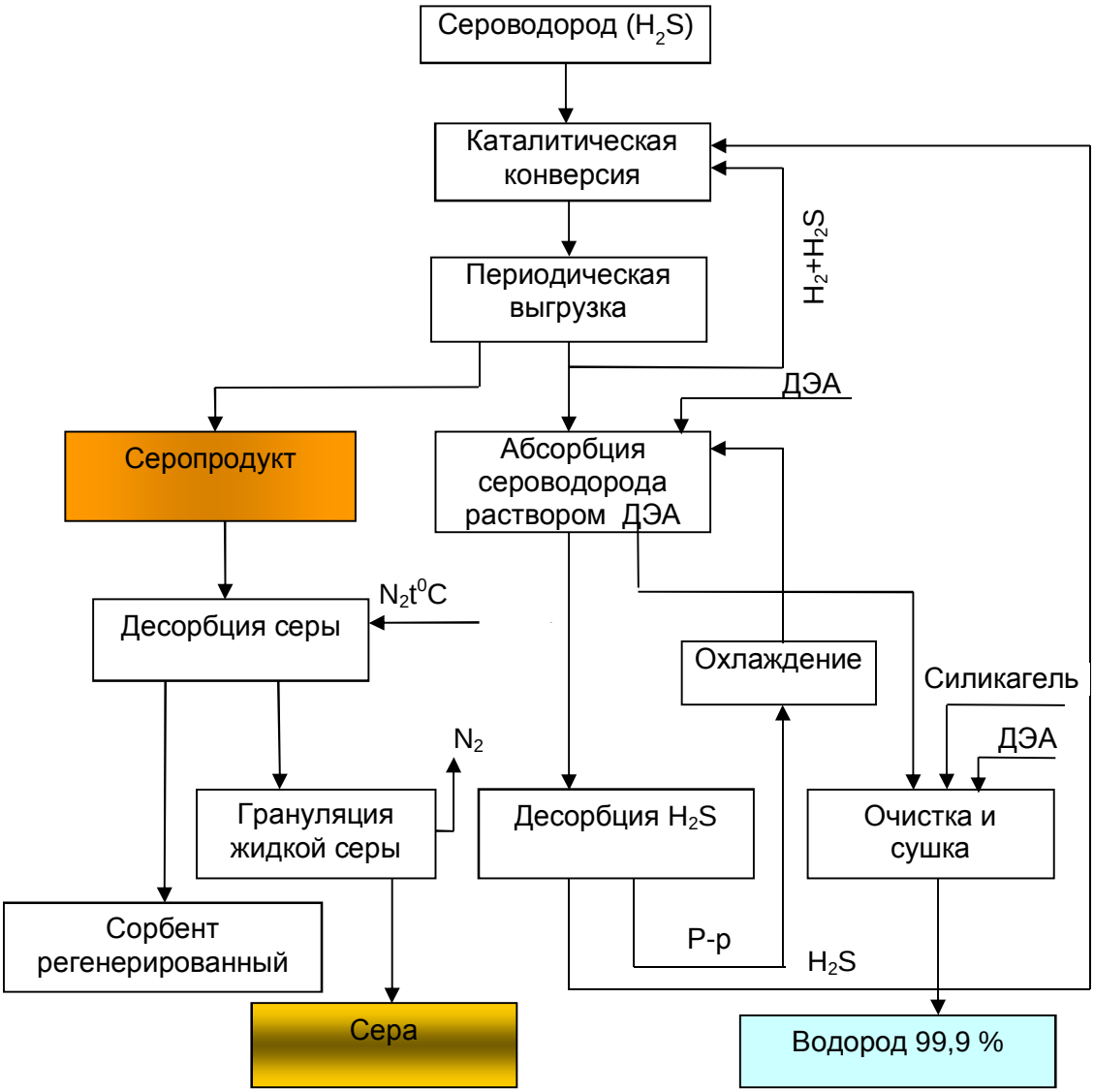


Рис. Принципиальная технологическая схема низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением товарного водорода и серы

Использование разработанной технологии низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода позволит снизить энергетические затраты, исключить использование специальных термостойких материалов,

переработать сероводородсодержащие газы локальных объектов, где объем выделяющегося сероводорода невелик и применение громоздких установок по методу Клауса нерентабелен. В отличие от метода Клауса, использование данного способа исключает потребность в расходовании огромных количеств кислорода.

Разработанная технология достаточно проста, не энергоемкая и не материалоемкая, основной процесс реализуется при температурах 0 -40°C, и поэтому может быть предложена после некоторых доработок для утилизации сероводорода отработанного геотермального пара. Также метод может быть успешно использован при гидрообессеривании углеводородов. Для реализации этого процесса на ГПЗ водород получают конверсией метана, затем используют его для гидроочистки сернистых углеводородов, а выделяющийся при этом сероводород направляют для переработки по методу Клауса или сжигают. А использование предлагаемой технологии позволит создать замкнутый цикл «конверсия сероводорода-гидроочистка» и исключить стадию конверсии метана и расход последнего, получать водород из выделяющегося при гидроочистке сероводорода.

Внедрение метода приведет к существенному снижению расходов на переработку сероводорода, повышению экологической безопасности технологии и степени утилизации сероводорода за счет дополнительного получения водорода, снижению себестоимости получаемых серы и водорода, а значит к повышению конкурентоспособности продукции и экономических показателей производства.

Литература:

1. *Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А*. Каталитическая очистка геотермального пара от сероводорода // Химия в интересах устойчивого развития, 7 (1999), - С.443-4493.
2. *Пармон В.Н*. Сероводород как сырье для получения водорода // Журнал общей химии. – 1992. – Т.62. – № 8. – С.1703-1709.
3. *Крылов О.В*. Промышленные методы получения водорода // Катализ в промышленности. – 2007. – № 2. – С. 13-29.
4. Особенности низкотемпературного каталитического разложения сероводорода / А.Н. Старцев, О.В. Круглякова, С.Ф. Рузанкин, Н.Н. Булгаков, Ю.А. Чесалов, Е.А. Кравцов, В.И. Жейвот, Т.В. Ларина, Е.А. Паукштис // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 6. – С. 943-956.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА И БРОМА ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Ахмедов М.И.

[1]Махачкалинский филиал ООО «Газпром проектирование»;
Махачкала, Россия; 367000, ул. Даниялова А.Д., 23; e-mail: ahmedov.m@list.ru

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

В данной статье приведены предложения по усовершенствованию технологии производства йода (брома) из геотермальных и попутных промышленных вод нефтегазовых месторождений. Реализация предложенных методов приведет к повышению экологической безопасности производства и упрощению технологии извлечения йода и брома.

Попутные геотермальные воды газовых и нефтяных месторождений, а также подземные рассолы, содержащие более 10-18 мг/дм^3 йода, являются вторым по оцененным запасам и объемам промышленной добычи мировым источником йода. В России производят йод из подземных рассолов в количестве 150-200 т/год (Троицкий йодный завод, Краснодарский край и Уральское АО «Галоген», Пермская область). Годовое потребление йода в РФ составляет 400-450т, недостаток импортируется из Чили, Туркмении и Азербайджана.

Для сохранения здоровья нации потребление йода должно составлять не менее 15г на человека в год, что соблюдается в развитых странах. В РФ эта величина с 90-х годов составляет 2-4 г/год. Расчетная потребность в йоде, исходя из необходимых 15 г/чел, составляет более 2000 т/год. Отечественное производство йода в 10 раз ниже уровня физиологической потребности населения, не говоря о потребности разных отраслей промышленности, которая растет из года в год. Поэтому в России с 90-х резко выросла заболеваемость населения эндемическим зобом. Имеются регионы, где больных детей 80% и более. Усугубляющим ситуацию фактором стало появление в окружающей среде радиоактивного йода после известных аварий на АЭС. При наличии возможностей надо стремиться к независимости от импорта таких продуктов. Все это свидетельствует о крайней необходимости создания новых мощностей по производству йода в нашей стране.

Для организации отечественного йодного производства в России имеются огромные объемы йодных и йодо-бромных вод, попутно извлекаемых при добыче углеводородов и не требующих проведения дорогостоящих буровых работ для извлечения. В качестве потенциальных источников гидроминерального сырья для извлечения ценных компонентов в ИПГ ДНЦ РАН и Махачкалинском филиале ООО «Подземгидроминерал» были исследованы подземные промышленные воды разных регионов России (попутные геотермальные воды Южно-Сухокумского, Махачкала-Димитровского, Тарумовского, Берикейского месторождений Дагестана, а также Астраханского, Оренбургского, Вуктыльского, Уренгойского, Северо-Ставропольского нефтегазовых месторождений). Подземные воды этих месторождений обычно нейтральные или слабощелочные (pH = 6,7-8,5), общая минерализация изменяется в пределах от 15 до 300 г/дм^3. Содержание йода в них 20 – 60 мг/дм^3 и более (промышленной считается концентрация 10-18 мг/дм^3). Температура вод, за редким исключением, составляет 20 - 70°С. Эксплуатационные ресурсы

промышленных подземных вод этих месторождений составляют сотни тысяч кубометров в сутки. Это – огромный ресурс гидроминерального сырья, в том числе и йода, которым необходимо воспользоваться.

Выбор способа извлечения йода и брома (воздушно-десорбционный, ионообменный, адсорбционный) определяется, главным образом, массовой концентрацией их в промышленной воде и её температурой. Так, опыт эксплуатации йодных производств показал, что для переработки промышленных вод с температурой выше 30-35°С при концентрации йода 20-60 мг/дм^3 воздушно-десорбционный способ экономичнее, т.к. при повышении температуры увеличивается упругость паров йода над промышленной водой, сокращается требуемый расход воздуха и электроэнергии на процесс его извлечения. Для вод с более высокой концентрацией йода воздушно-десорбционный способ экономически оправдан и при более низкой температуре воды. При температурах воды ниже 30-35°С или при концентрации йода менее 20 мг/дм^3 используют ионообменный либо адсорбционный способ с применением активированного угля (1).

Проблемы технологии извлечения йода и брома из минерализованных вод в целом достаточно проработаны. Но в процессе проведения совместных работ с проектными организациями, в частности с НПО «Йодобром» (г. Саки, Украина), было замечено, что некоторые аспекты технологии требуют доработки.

В частности, технологические схемы производства йода и брома, вне зависимости от применяемого способа извлечения, включают следующие обязательные стадии:

- подкисление промышленной воды минеральной кислотой (соляной, серной) до pH 2,5-3,0 для устранения естественной щелочности и создания избыточной кислотности с целью подавления гидролиза галогенов;
- окисление галогенидов до молекулярного состояния.

На первой стадии из экономических соображений используют серную кислоту, которая нейтрализует природную щелочность обусловленную, к примеру, присутствием гидрокарбоната кальция, что приводит к образованию в воде нерастворимого сульфата кальция по схеме:

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

Но при этом нельзя забывать о том, что в подземных геотермальных водах глубоких горизонтов зачастую присутствуют радиоактивные изотопы, в том числе и радий. Радий соосаждается с сульфатом кальция и приводит к получению в целом радиоактивного осадка. Вследствие такой ошибки на Троицком йодном заводе (совместное российско-американское предприятие) образовалось более 5000т радиоактивных осадков сульфата кальция, что привело к очень серьезной и затяжной экологической проблеме. Еще в 1986г во время исследований, связанных с попутными водами Южно-Сухокумского нефтегазового месторождения, мы впервые обратили внимание на вынос радиоактивных элементов с попутными водами углеводородных месторождений. При этом идентифицировали в воде более 10 радиоизотопов, исследовали распределение их по фазам при переработке рассола, определили их удельные гамма и бета активности и провели гамма-картирование месторождения / 2,3 /. Технология переработки подземных минерализованных вод, разработанная без учета этого фактора, не имеет право на практическое использование. Учет данного фактора привел бы к отказу от применения серной кислоты для подкисления йодных вод, а использование соляной кислоты не привело бы к таким последствиям на Троицком предприятии.

На второй стадии йодиды (бромиды) окисляют хлором до величины окислительно-восстановительного потенциала (eH), равного 580-600 мВ согласно схеме:

$MgI_2 + Cl_2 = MgCl_2 + I_2$

Для реализации этой стадии, обычно, предлагается приобретать газообразный хлор в железнодорожных или автоцистернах. Затем на месте использования смешением пресной или отработанной попутной воды и газообразного хлора в хлораторах типа ЛК получают хлорную воду, которую, сообразно концентрации «активного хлора» в нем, вводят в промышленную воду для окисления галогенидов. В таком варианте также есть существенные недостатки.

Во-первых, концентрация «активного хлора» в полученной таким образом хлорной воде составляет не более 1,5-2 г/дм^3. Взамен этому во время предпроектных исследований, связанных с созданием гидроминерального производства на Астраханском ГКМ, в 2005г нами был предложен вариант использования электролитически полученного гипохлорита натрия, полученного из самого подземного рассола или раствора поваренной соли (рядом Баскунчак). Концентрация активного хлора в таком растворе минимум в 6 раз выше (12 г/дм^3) и работать с ним менее опасно, чем с газообразным хлором.

Во-вторых, транспорт хлора, сильнодействующего ядовитого вещества, в цистернах к месту его использования на многие километры представляется нерациональным и опасным в связи с возможной вероятностью аварийных ситуаций и террористической угрозой.

Необходимо заметить, что вышеприведенные предложения относятся как к производству йода, так и брома. Таким образом, применение соляной кислоты для стадии подкисления перерабатываемой воды, в которой имеются радиоактивные изотопы, а также использование электролитически полученного гипохлорита приводит к повышению экологической безопасности производства йода и брома за счет исключения образования радиоактивных осадков и необходимости приобретения хлора с его транспортировкой. К тому же упрощается собственно технология процесса переработки гидроминеральных ресурсов.

Литература:

1. Мировое производство йода и йодидов (часть I) // Евразийский химический рынок, №10(46) , октябрь 2008. С.74-79.
2. *Ахмедов М.И., Рамазанов А.Ш., Рамазанов О.М.* Обезжелезивание и дезактивация термальных вод // Химия и технология воды, 1996,т17, №3. С.285-289.
3. *Ахмедов М.И.* Естественные радионуклиды в геотермальных водах нефтегазовых месторождений // Материалы международной конференции «Тепловое поле Земли и методы ее изучения», РГГРУ, Москва, 2008г. С.15-18.

ТЕСТОВАЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТАНЦИЯ НА ОСНОВЕ МИКРОМОРФНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Бабаев А.А.[1], Алиев А.Р.[1], Теруков Е.И.[2], Алиев З.А.[1], Андроников Д.А.[2], Малевский Д.А.[2]

[1]*ФГБУН Институт физики им.Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул.М.Ярагского, 94; e-mail: amilaliev@rambler.ru*

[2]*ФГБУН Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН; Санкт-Петербург, Россия; 194021, ул. Политехническая, 26.*

Рассмотрено устройство и работа тестовой фотоэлектрической станции ТФЭС-14. Показана эффективность работы подобных станций в условиях Республики Дагестан.

Солнечная энергетика – это новый этап в сфере энергоснабжения, экологии, техники. Россия – самая крупная страна в мире, и условия для развития солнечной энергетики вполне подходят для того, чтобы быть в лидерах «гонки за солнцем». Наша страна стремится достичь определенных результатов в этой сфере, поэтому были поставлены общероссийские и региональные задачи, согласно которым к 2020 году Россия должна достигнуть отметки 1.5 ГВт энергии, вырабатываемой солнечными модулями. Это позволит стране занять прочные позиции в мировой отрасли. Для того чтобы понять, в каких регионах целесообразно использовать солнечные модули, запускаются пилотные проекты [1]. На сегодняшний день такие тестовые фотоэлектрические станции (ТФЭС) реализованы в городах Владивосток (ДВФУ), Астрахань (АГУ), Горно-Алтайск (ГАГУ), Махачкала (ИФ им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН), Санкт-Петербург (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН), Уфа (УГАТУ), Якутск (СВФУ) [2]. Один из примеров, рассмотрим и проанализируем в этой статье.

В конце мая 2013 года в Институте физики им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН была установлена фотоэлектрическая система опытного образца ТФЭС-14. Она состоит из двух фотоэлектрических кремниевых модулей, произведенных по разной технологии: микроморфный модуль ФЭМ Pramac Luce и кристаллический модуль ФЭМ TCM-210SB. Площади микроморфного и кристаллического модулей равны 1.43 м^2 и 1.286 м^2, угол установки фотоэлектрических модулей 34 град. Система также включает в себя контрольно-измерительную аппаратуру (рис. 1).

Состав системы. Система построена на базе электронного регистратора «ПАРАГРАФ PL2», с дополнительными модулями: АСМ – для подключения к глобальной сети Internet, UI8 – для измерения уровня солнечной иррадиации, напряжения и тока фотоэлектрических модулей, RT4 – для измерения температуры. Измерение температуры проводится датчиками RTD Pt100 (к примеру 701-102BAB-B00). Независимо можно измерить 3 канала температуры: температура задних поверхностей исследуемых фотоэлектрических модулей и температура окружающей среды. Измерение уровня солнечной иррадиации проводится кремниевым фотоприемником (например SOL1). Измерение скорости и направления ветра – производится датчиком ветра М-127-1, подключенным через согласующее устройство УСТ (таблица 1).

Система обработки и передачи данных. Электронный регистратор «Параграф PL2» подключается к сети интернет с помощью роутера с 3G модемом. Организуется центральный сервер для долгосрочного хранения и обработки накопленной информации. Собранная информация (до одного года) может быть также получена непосредственно с электронного регистратора.

Рис.1. Тестовая фотоэлектрическая система мониторинга

Сервер организует регулярный автоматический сбор данных со всех доступных систем мониторинга солнечных фотоэлектрических модулей. Доступ к серверу организуется посредством web интерфейса, с разграничением уровня доступа к данным по имени пользователя – паролю [3].

Спецификация ТФЭС. Система поддержания солнечных модулей в точке максимальной мощности. Объекты мониторинга: модуль ФЭМ Pramac Luce и модуль ФЭМ TCM-210SB. Контроллер заряда EPSolar Tracer MPPT 2215 (максимальное напряжение холостого хода 100 В) для управления зарядом и разрядом аккумуляторной батареи и удержания точки максимальной мощности. АКБ, ProSolar RA12-100DG (гелевая, необслуживаемая, 100 Ач, 12 В) для накопления энергии.

Система измерения и накопления параметров солнечных модулей и параметров среды. Измерительные сопротивления для измерения тока и напряжения, вырабатываемого фотоэлектрическим модулем. Электрическая нагрузка для управляемого разряда аккумуляторной батареи (АКБ). Датчик скорости и направления ветра М-127 с устройством согласования «Гидрометприбор» для измерения скорости и направления ветра. Кремниевый фотоприемник SOL1 с шунтирующим сопротивлением для измерения уровня солнечной иррадиации. Термодатчики Pt100. 701-102BAB-B00 для измерения температуры окружающей среды и задних поверхностей модулей. Измерительный блок «ПАРАГРАФ PL2», с дополнительными модулями: ACM, UI4, RT4 для проведения измерений, хранения и передачи информации. Роутер для подключения к интернету с поддержкой 3G модема Zyxel Keenetic и 3G модем Huawei E169/E182E в комплекте с внешней антенной для передачи данных мониторинга в сеть интернет.

Система видеонаблюдения. IP-видеокамера в уличном исполнении FOSCAM FI8904W для удаленного видеонаблюдения за системой мониторинга. Сетевой диск для накопления данных видеонаблюдения.

Система защиты измерительного и коммуникационного оборудования. Термобокс IPprom THM-55-100.80.30-111500 для термостабилизации измерительного и коммуникационного оборудования. Источник бесперебойного питания для обеспечения бесперебойного питания системы измерения, накопления и передачи данных на случай аварийного отключения электрической сети.

Выработка электроэнергии, усреднённая за 2014 год. Среднедневная солнечная радиация (рис. 2): 3.46 – 3.857 кВт·ч/м^2; среднедневные энерговыработки ФЭМ Pramac и ФЭМ TCM-210SB (рис. 3) равны 0.439 кВт·ч и 0.859 кВт·ч; Pramac Luce kwh/kwp и TCM-210SB kwh/kwp: 1280.95 ч и 1399.513 ч.; отношение среднедневной энерговыработки ФЭМ Pramac и ФЭМ TCM-210SB равно 0.511.

Эффективность преобразования солнечной энергии, усреднённая за 2014 год. Номинальные мощности ФЭМ Pramac Luce и ФЭМ TCM-210SB равны 125 и 224 Вт; номинальные эффективности преобразования солнечной энергии ФЭМ Pramac Luce и ФЭМ TCM-210SB равны 8.74 и 17.42 %; средние эффективности преобразования солнечной энергии ФЭМ Pramac Luce и ФЭМ TCM-210SB (рис. 4) равны 8.84 и 19.25 %.

Система мониторинга разработана и изготовлена Научно-техническим центром тонкоплёночных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН (НТЦ ТПТ) по заказу компании «Хевел» – первого в России предприятия, изготавливающего тонкопленочные фотоэлектрические модули с применением аморфного кремния. Эта компания находится в партнерстве с ООО «Авелар Солар Технолоджи». Назначение системы – получить достоверные данные о целесообразности использования солнечных модулей в реальных погодных условиях Республики Дагестан. Система мониторинга осуществляет сбор следующих данных: выработка электроэнергии микроморфным и кристаллическим солнечными модулями; значение прихода солнечной радиации на приемную площадку, угол наклона данной площадки равен углу наклона солнечных модулей (34 град.); температура тыльной стороны каждого солнечного модуля; температура воздуха в тени; скорость и направление ветра; изображение солнечных модулей, которое обновляется каждые десять минут. Данные системы мониторинга записываются и передаются на центральный сервер НТЦ ТПТ [3].

Таблица 1. Показатели установки ТФЭС-14 (Махачкала ИФ ДНЦ РАН) за 2014 г.

Параметр \ Месяц		Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Среднедневная солнечная радиация, Вт*ч/м²		1257	2221	2952	3409	3973	4186	6134	6443	4338	3070	1630	1886
Среднедневная солнечная радиация по кремнию с коррекцией по температуре, Вт*ч/м²		1266	2234	2958	3410	3953	4164	6093	6388	4316	3068	1639	1899
Среднедневная солнечная радиация по кремнию, Вт*ч/м²		1590	1920	4052	4921	6026	5946	5985	5977	4036	2850	1353	1473
Микроморфный модуль ФЭМ Pramac площадь 1.43 м²	Среднедневная температура задней поверхности (°C)	7.19	9.86	15.37	20.35	30.69	32.91	34.98	38.13	28.55	19.40	11.30	9.73
	Среднедневная энерговыработка, Вт*ч	180	347	482	552	654	649	654	645	451	317	149	177
	Номинальная мощность, Вт	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
	Номинальная эффективность (%) преобразования солнечной энергии	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74	8.74
	Средняя эффективность преобразования солнечной энергии за отчетный период, %	10.0	10.93	11.4	11.31	11.52	10.85	7.46	7.00	7.27	7.22	6.39	6.56
Кристаллический модуль ФЭМ TCM-210SB площадь 1.286 м²	Среднедневная температура задней поверхности (°C)	6.89	9.93	14.9	19.88	30.18	32.50	34.4	37.72	28.23	19.04	11.13	9.49
	Среднедневная энерговыработка, Вт*ч	364	448	936	1126	1332	1306	1309	1293	886	634	305	334
	Номинальная мощность, Вт	224	224	224	224	224	224	224	224	224	224	224	224
	Номинальная эффективность (%) преобразования солнечной энергии	17.4	17.42	17.4	17.42	17.42	17.42	17.4	17.42	17.42	17.42	17.42	17.4
	Средняя эффективность преобразования солнечной энергии за отчетный период, %	22.5	15.69	24.7	25.69	26.06	24.26	16.6	15.61	15.89	16.06	14.54	13.8
Отношение среднедневной энерговыработки ФЭМ Pramac и ФЭМ TCM-210SB		0.49	0.774	0.51	0.490	0.491	0.497	0.50	0.499	0.508	0.500	0.489	0.53

Метеоданные, усреднённые за 2014 год. Отчетный период 365 дней; среднесуточная и среднедневная температуры окружающей среды равны +14.15°C и +15.54°C; минимальная и максимальная температуры окружающей среды –13.97°C и +36.74°C; среднедневные температуры задней поверхности ФЭМ Pramac и ФЭМ TCM-210SB (рис. 5) равны +21.62°C и +21.27°C. Максимальная скорость ветра за отчетный период 22.74 м/с.

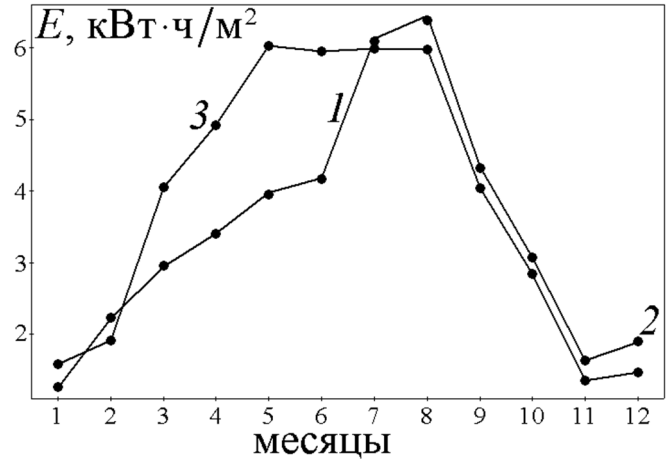


Рис.2. Среднедневная солнечная радиация (E, кВт·ч/м^2) (*1* – по данным датчика освещённости (линия); *2* – расчёт без коррекции на температуру (точки); *3* – расчёт с коррекцией на температуру (линии и точки))

Если сравнить данные солнечной радиации по Республике Дагестан (рис. 1) с другими ведущими «солнечными державами», то можно заметить, что этот регион России имеет довольно неплохой потенциал. Например, среднегодовое суммарное солнечное излучение, падающее на горизонтальную поверхность, приблизительно составляет: в Центральной Европе, Средней Азии и Канаде 1000 кВт·ч/м²; в Средиземноморье 1700 кВт·ч /м²; в большинстве пустынных регионов Африки, Ближнего Востока и Австралии 2200 кВт·ч/м² [4, 5]; в Махачкале 1300 – 1400. Среднее количество солнечных дней, к примеру, в Испании составляет 260 – 285, а в Дагестане 310 [4].

Чтобы понять, как отличаются данные полученные путем расчетов, и данные полученные с солнечной установки, нужно произвести теоретический расчет солнечных модулей на основе заявленных производителем характеристик. Среднедневная энерговыработка (W, кВт·ч, рис. 3) вычисляется по формуле:

$$W = E \cdot S \cdot \eta, \qquad (1)$$

где E – среднедневная солнечная радиация, кВт·ч/м^2 (рис. 2); S – площадь модуля, м^2; η – номинальная эффективность преобразования солнечной энергии (табл.1).

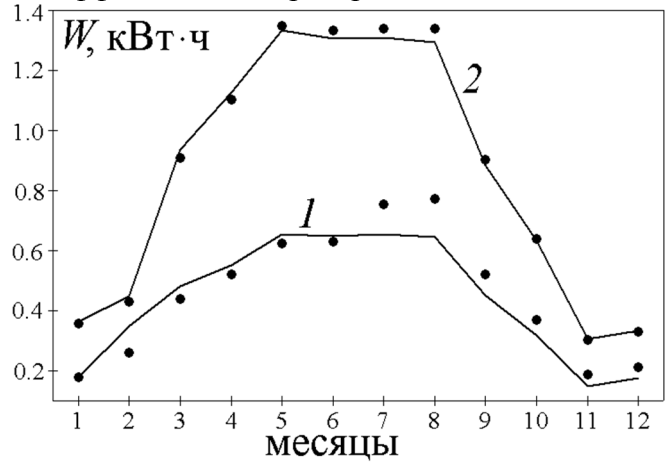


Рис.3. Среднедневная энерговыработка (W, кВт·ч): (*1*– микроморфный модуль; *2*– кристаллический модуль; линий – данные наблюдений; точки – результаты расчёта по фор-ле (1))

На рис.3 и 4 показано сравнение для микроморфного и кристаллического модуля. Нетрудно заметить, что данные полученные с модуля и расчетные данные несколько отличаются, возможно, это связано с тем, что КПД, который был указан производителем, является не точным.

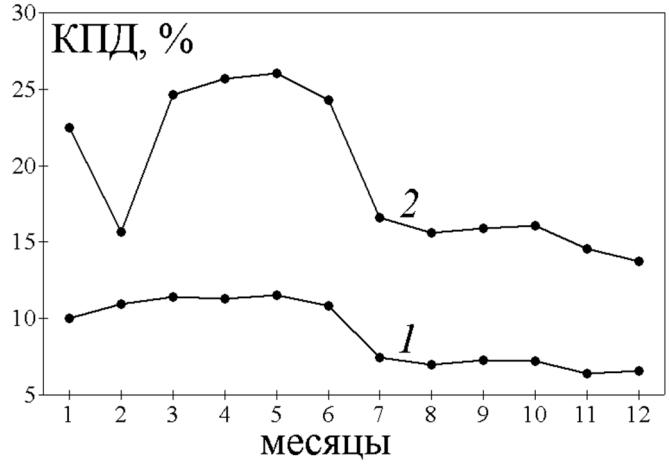


Рис.4. Средняя эффективность преобразования солнечной энергии (КПД, %): *1* – микроморфный модуль; *2* – кристаллический модуль

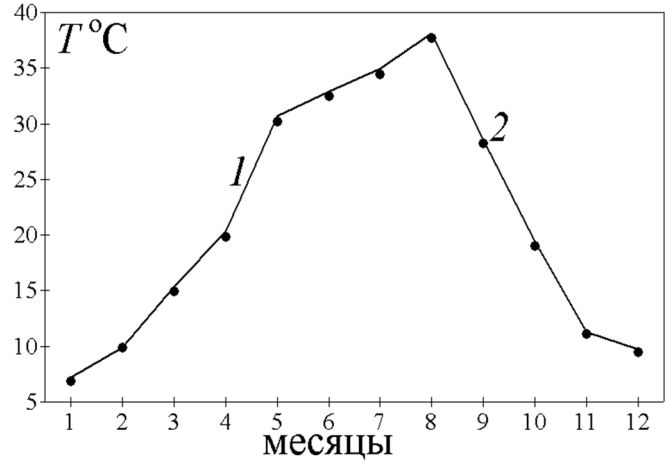


Рис.5. Среднедневная температура задней поверхности модуля (*T*°C): *1* – микроморфный модуль (линии); *2* – кристаллический модуль (точки)

Так, средний суммарный процент отклонения расчетных данных по отношению к полученным с модуля, составляет: для микроморфного 14.7 %; для кристаллического 8.5 %. Для того чтобы, выяснить причины получившегося процента отклонения, нужно проводить дальнейшие исследования.

Из всего выше сказанного можно сделать вывод о том, что такого рода проекты дают точную оценку перспективы развития конкретной территории и позволяют разработать план развития солнечной энергетики.

Литературы:

1. *Бобыль А.В., Киселева С.В., Кочаков В.Д., Орехов Д.Л., Тарасенко А.Б., Терукова Е.Е.* Технико-экономические аспекты сетевой солнечной энергетики в России // Журнал технической физики, 2014, т. 84, № 4, с. 85 – 92.
2. *Иванов Г.А., Бобыль А.В., Ершенко Е.М., Теруков Е.И.* Особенности эксплуатации солнечной автономной гибридной энергоустановки в условиях Северо-Западного федерального округа // Журнал технической физики, 2014, т. 84, № 10, с. 63 – 67.
3. Научно-Технический Центр тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН [Электронный ресурс]: http://ntc.nudl.net
4. *Магомедов А.М.* Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. Махачкала: Издательство «Юпитер», 1996.
5. Википедия [Электронный ресурс]: https://ru.wikipedia.org

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА – ЛАБОРАТОРНО-ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС

Бабаев А.А.[1], Алиев А.Р.[1], Теруков Е.И.[2]

[1]*ФГБУН Институт физики им.Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367003, ул.М.Ярагского, 94; e-mail: amilaliev@rambler.ru*

[2]*ФГБУН Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН; Санкт-Петербург, Россия; 194021, ул. Политехническая, 26.*

Рассматриваются проблемы водородной энергетики. Предлагается разработка первого в России лабораторно- демонстрационного комплекса по водородной энергетике в образовательной программе по физике, химии, экологии и научно-исследовательских работ.

Планируемый курс лабораторных работ рассчитан на полную комплектацию лабораторно-демонстрационного комплекса, включающего в себя солнечный элемент и топливный элемент. Электролизер обеспечивается энергией от отдельного источника питания, что позволяет проводить эксперименты с водород-кислородным топливным элементом. В настоящее время более 85 процентов энергии в мире обеспечивается углеродосодержащими топливами, до 7 процентов – ядерной и гидроэнергетикой, 1 процент – за счет использования солнечной и геотермальной энергетики и энергии ветра. При этом углеродосодержащее топливо на 40 процентов обеспечивается нефтью, 32 процента – углем, 23 процента – природным газом. Водородная революция стала необходимой, и американцы поняли это раньше всех в мире. В мире производится 400 миллиардов кубических метров водорода – по энергетике соответствует 10 процентам производства нефти. В основном этот водород идет в химическую и пищевую промышленность. Интерес к водороду как к топливу обострился в 1990 году в связи с осознанием опасности CO_2 эмиссии. Япония в 1993 году выделила 2 миллиарда долларов; США, Канада уже сейчас сделали экстраводородные программы приоритетными. По прогнозам многих специалистов, 2050 году треть производимой энергии должна быть покрыта водородом как источником топлива.

Решение проблем водородной энергетики упирается в две задачи: производство водорода и его использование в качестве топлива. В настоящее время в производстве водорода в основном два главных направления: традиционное – получение водорода с помощью обычных процессов реформинга натурального газа или реформинга угля с последующим транспортом водорода и использование его в разной форме; и второе направление – получение водорода из воды с помощью электролиза. Естественно, при электролизе для получения водорода необходима электроэнергия. Ветер, солнце, геотермальное тепло могут обеспечить электроэнергией производство необходимого количества водорода в мире с помощью обычного электролиза. При таких методах получения водорода минимизируется использование углеродосодержащего сырья, но главный вопрос – о методе использования водорода в энергетике.

Нет сомнения, что основным устройством для использования водорода будут топливные элементы. В топливном элементе происходит процесс, обратный электролизу. При электролизе в водном растворе к электродам подводится электрический ток, и на электродах выделяется кислород и водород в зависимости от полярности этого электрода. В топливных элементах к электродам подводится кислород и водород и генерируется электрический ток и водяной пар. Такие

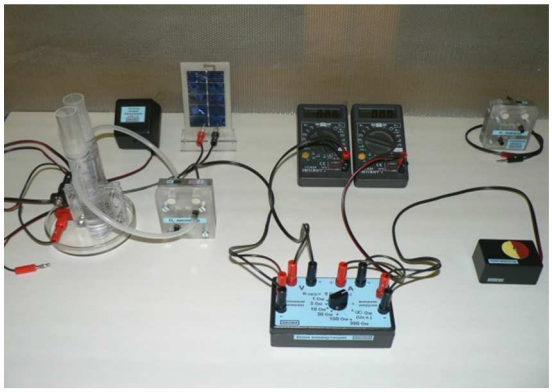
машины уже разработаны и задача сейчас – в повышении эффективности использования этих методов в комплексе с получением электроэнергии за счет возобновляемых ресурсов. Топливные элементы экологически стерильны, коэффициент полезного действия вместе с тепловыми насосами превышает 70 процентов.

На сегодняшний день в России существует ряд научных организаций и коммерческих компаний, занятых в разработке топливных элементов. Текущие проекты в России по материалам отчета компании «Fuel Cell Today» jn 26.07.2005 «Fuel Cells and Hydrogen in Russia – a survey of current developments». Тем не менее, не существует общеизвестных национальных демонстрационных проектов, направленных на популяризацию водородной энергетики среди широких слоев общественности и ключевых заинтересованных групп. В США в 2002 году существовало более 20 национальных демонстрационных проектов, в странах ЕС их количество к 2002 достигло 43 проектов (по материалам отчета «European Fuel Cell and Hydrogen Projects 1999-2002»). Оборот компаний в области топливных элементов в США составил в 2004 году 233.5 миллиона долларов США. Образование в области водородной энергетики в России также не получило своего развития. На сегодняшний день развитие идет только за счет инициатив таких некоммерческих организаций, как «Водородный клуб МИРЭА» и учебно-методический центр «Соколиная Гора», а также поддержке некоммерческого партнерства «Национальная Ассоциация Водородной Энергетики». Эти организации приступили к подготовке учебных пособий и образовательных курсов по водородной энергетике, но ощущается острая нехватка специализированных знаний и, главное, оборудования для демонстрации и изучения основ водородной энергетики. Образовательная программа существует в рамках проекта компании «Норильский Никель». При этом в США на развитие образовательных программ в области водородной энергетики в 2004 году только из государственных источников было выделено 4.31 миллиона долларов США. В Японии выделено более 1.2 миллиона долларов в рамках проектов NEDO. В странах ЕС подготовлена программа развития образовательных программ по водородной энергетике и топливным элементам до 2013 года с предполагаемым финансированием из средств 7ой рамочной программы научно-технического развития Евросоюза (от 6 до 7 миллионов Евро в год). Все данные предоставлены на основании отчета «The European Hydrogen and Fuel Cell Platform. Education and Training Programme» от «6» сентября 2005 года.

Институт физики им.Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН г. Махачкала и Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН г. С-Петербург разработали лабораторно-демонстрационный комплекс по теме «Солнечно-водородная энергетика» для использования в образовательной программе по физике и химии и научно-исследовательских работ. На сегодняшний день это первый подобный комплекс в России, который успешно конкурирует с западными аналогами по параметрам цены, качества и наглядности демонстрируемых процессов. Разработанный комплекс не имеет аналогов в России и предоставляет ряд преимуществ в сравнении с западными аналогами (продукцией компаний «H-Tec» (США), «H2 ECOnomy» (США), «Heliocentris» (ФРГ), «Udomi» (ФРГ)).

Низкая цена, максимальная наглядность оборудования (демонстрационные модули наглядно демонстрируют действие топливного элемента в течение 20 секунд с момента запуска оборудования), простота и безопасность использования, обширное методическое пособие - 12 лабораторных

работ. На рис.1 приведены фото- установки и блок схемалабораторно-демонстрационного комплекса (ЛДК-1). ЛДК-1 состоит из солнечных элементов - 3, электролизера - 1, топливного элемента - 2, метанольного топливного элемента - 7, двух измерительных приборов - 4, и коммутатора – 5, электродвигатель – 6. Топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электронных проводников (электродов), находящихся в контакте с электролитом.



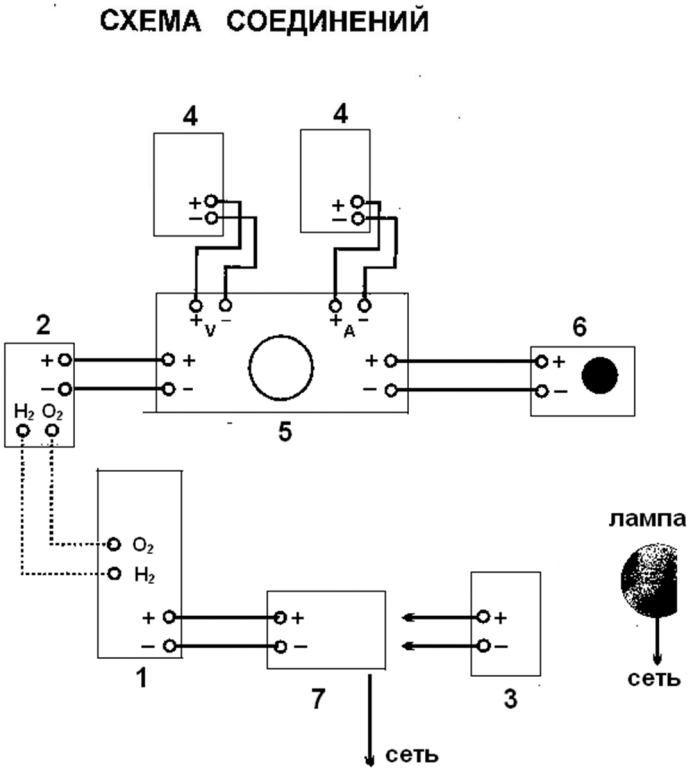


Рис.1 фото- установки и блок схема лабораторно-демонстрационного комплекса (ЛДК-1)

В топливном элементе, где используется чистый водород и чистый кислород, на аноде происходит разложение водорода и его ионизация. Из молекулы водорода образуются два иона водорода и два электрона. На катоде водород соединяется с кислородом и возникает вода. Фактически в этом и состоит главный экологический выигрыш: в атмосферу выбрасывается водяной пар вместо огромного количества углекислого газа, образующегося при работе традиционных тепловых электростанций.

Топливо и окислитель непрерывно подводятся к электродам – аноду и катоду. Отработана технология нанесения Pt-нанокатализатора на полимерные протонпроводящие мембраны марки МФ-4СК. Разработаны технологии

изготовления мембранно-электродного блока и его сборки в электролизёре и разборном топливном элементе. Использование Pt-нанокатализатора, получаемого методом лазерного электродиспергирования, является в данном случае новым коммерческим продуктом.

Содержание

Работа 1. Исследование солнечных элементов: насколько важна яркость света?

Работа 2. Исследование солнечных элементов: каков оптимальный угол установки для солнечных элементов?

Работа 3. Исследование солнечных элементов: какое количество солнечных элементов необходимо для того, чтобы обеспечить энергией один дом?

Работа 4. Исследование диодов: солнечные элементы в темноте.

Работа 5. Исследование электролиза воды: как расщепляется вода?

Работа 6. Исследование электролизера: возрастает ли ток при увеличении напряжения?

Работа 7. Исследование топливного элемента: вырабатывает ли топливный элемент при повышении напряжения больший ток?

Работа 8. Исследование топливного элемента: влияет ли количество используемого водорода на силу тока?

Работа 9. Исследование метанольного топливного элемента: вырабатывает ли топливный элемент при повышении напряжения больший ток?

Работа 10. Парниковый эффект: существует ли он?

Работа 11. Исследование коэффициента полезного действия системы из электролизера и топливного топлива.

Работа 12. Водород как носитель энергии: почему его нужно накапливать?

Лабораторно-демонстрационный комплекс реализован на физическом и химическом факультетах Дагестанского государственного университета, Дагестанского государственного педагогического университета, в некоторых ВУЗах Москвы, Санкт-Петербурга и специализированных школах.

Мы заинтересованы в развитии образовательного процесса в области водородных технологий и открыты к сотрудничеству с максимально широким кругом заинтересованных лиц!

МЫШЬЯКОВИСТОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АРТЕЗИАНСКИХ ПИТЬЕВЫХ ВОД И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

Абдулмуталимова Т.О.[1], Рамазанов О.М.[2]

[1]ФГБУН Институт геологии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, ул.М.Ярагского, 75.

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

Результаты данного исследования позволяют выявить территории с высоким уровнем содержания мышьяка в питьевой воде, выделить экспонируемую часть населения региона, что позволило провести оценку канцерогенных рисков для здоровья населения, обусловленных мышьяковистой интоксикацией, с целью наметить дальнейшие пути профилактики неинфекционных болезней среди населения региона.

Введение. Подземные воды, степень использования которых для питьевого водоснабжения быстро и неуклонно растет, чрезвычайно разнообразны по минерализации, химическому составу и условиям залегания. Наиболее стабильны и надежны в санитарно-эпидемиологическом отношении подземные (межпластовые) воды, располагающиеся между водонепроницаемыми пластами ниже первого водоупорного слоя. Особое место среди них занимают артезианские воды, которые, обладая всеми благоприятными свойствами подземных вод, находятся под повышенным давлением. Образование напорных вод объясняется особенностями географических и геологических структур на обширных территориях (возвышенности, впадины, уклоны водоупорного слоя), обеспечивающих гидростатический напор воды, что при бурении скважин проявляется фонтанированием. А постоянный и большой дебит (от 1 до 200 $м^3$/ч), хорошие органолептические свойства позволяют рассматривать межпластовые водоносные горизонты как лучший источник водоснабжения для небольших и средних водопроводов, большинство которых подают воду населению без какой-либо очистки [1]. Основные ресурсы подземных питьевых вод сосредоточены, как правило, в водоносных горизонтах артезианских бассейнов, залегающих на глубинах до 300 м [2].

Однако, использование подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения, часто представляется опасным в связи с наличием в водах повышенных концентраций таких элементов как йод, бром, бор, мышьяк, кадмий, медь, олово и т.д., превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК).

Мышьяк, согласно МАИР, относится к первой, наиболее опасной, группе канцерогенов [3]. Главной проблемой природного мышьяковистого загрязнения питьевых вод является воздействие его на организм человека, который подвергается токсичному воздействию на протяжении всей жизни.

По оценкам ВОЗ, 130 млн. человек потребляют воду, содержащую концентрации мышьяка более 0,05мг/л. Эта величина соответствует минимально действующей концентрации мышьяка в питьевой воде, вызывающей гиперпигментацию и кератоз кожных покровов, и в 5 раз превышает принятый в РФ нормативный уровень мышьяка в питьевой воде 0,01мг/л[1], который соответствует рекомендациям ВОЗ, Европейского Сообщества (ЕС), Агентства по охране окружающей среды США и Канады (U.S. EPA) [4].

Многими учеными доказано, что при повышенном содержании в среде и

избыточном поступлении мышьяка в организм происходит его кумуляция в тканях и органах, способствуя развитию предпатологических и патологических состояний организма человека [5,6].

Работы отечественных и зарубежных исследователей свидетельствуют о наличии причинно-следственных связей ряда заболеваний кожи, сердечно-сосудистой, нервной, иммунной и пищеварительной систем, дефектов развитий, частотой спонтанных абортов и др. с употреблением питьевых вод, содержащих повышенные концентрации мышьяка [7, 8].

Проблемы мышьяковистого загрязнения питьевой воды широко распространены по всему миру и характерны для ряда стран: Аргентина, Непал, Камбоджа, Гана, север Чили, Бангладеш, Китай, Мексика, Румыния, Тайвань, Венгрия, западная часть Индии, Вьетнам, а также северо-западная часть США, где формируются крупные геохимические провинции [9]. На территории России повышенное содержание мышьяка в питьевой воде отмечено в Красноярском, Алтайском, Пермском, Ставропольском, Хабаровском краях, Республике Тува, Саратовской, Архангельской, Вологодской, Омской, Свердловской, Челябинской, Магаданской и Пензенской областях, а также в Республике Дагестан.

В Республике Дагестан за счет пресных подземных (артезианских) вод обеспечивается питьевое водоснабжение северной части региона с численностью населения около 513 тыс.человек. Несоответствие качества питьевой воды гигиеническим нормативам по мышьяку может являться следствием особенностей геологического строения данной территории, а именно существующими предпосылками проникновения в водоносные пласты высокоминерализованных вод глубоких горизонтов, зачастую содержащих токсичные элементы [10]. На территории Северного Дагестана концентрации мышьяка достигают в некоторых населенных пунктах 20-кратного превышения его установленного для питьевых вод ПДК.

Все вышеизложенное доказывает актуальность проблемы мышьяковистого загрязнения пресных подземных вод и обуславливает необходимость проведения полномасштабных эпидемиологических исследований с целью оценки возможного риска для здоровья населения и проведения превентивных профилактических мероприятий.

Материалы и методы исследований. В период с 2008 по 2014 гг. были отобраны пробы и проведен анализ содержания мышьяка в 28 населенных пунктах Ногайского, Бабаюртовского, Кизлярского, Тарумовского и части Хасавюртовского районов, где в качестве источника питьевого водоснабжения используются пресные подземные воды, приуроченные к артезианскому бассейну. Пробы отбирались из источников непосредственного водопотребления в районах исследований. В крупных населенных пунктах (при наличии нескольких скважин) пробы отбирались из всех скважин.

Отбор проб артезианской воды проводился методом точечных проб в емкости 0,5 л, изготовленных из пищевых полимерных материалов с завинчивающейся пробкой. Предварительно емкости для отбора проб тщательно промывались и обезжиривались азотной кислотой, ополаскивались дистиллированной водой и перед отбором дважды водой, подлежащей отбору, чтобы минимизировать возможное загрязнение пробы. После отбора образцов воды пробка на емкости завинчивалась, исключая доступ воздуха. Консервацию проб воды осуществляли в момент их отбора.

Для количественного определения мышьяка в анализируемых пробах использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), основанный

на атомно-абсорбционном измерении концентрации элемента с предварительным выделения As из анализируемого раствора в виде летучей формы — арсина (AsH3), которое осуществляют в ртутно-гидридном генераторе в результате реакции между сольватированными ионными формами мышьяка ($AsO2^-$, $AsO4\ 3^-$) с восстановителем — борогидридом натрия (NaBH4). Метод позволяет надежно определять концентрации мышьяка до 0,001 мкг в пробе (0,001 мкг/дм3) в пересчете на элемент.

Для оценки вероятности развития рака у экспонируемого индивидуума при воздействии потенциального канцерогена (мышьяка) в течение всей жизни (средняя продолжительность жизни принимается равной 70 годам) нами были рассчитаны индивидуальные канцерогенные риски с последующим расчетом популяционных канцерогенных рисков с целью выявления ожидаемой частоты эффектов (случаев рака) среди всей подвергающейся воздействию исследуемой популяции. Оценка риска для здоровья населения, обусловленного использованием воды с высоким уровнем содержания в ней мышьяка дана на основе эпидемиологических данных в соответствии с «Руководством по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ» Р 2.1.10.1920-04 [11]. Канцерогенная опасность мышьяка рассчитана на основе индивидуального (R) и популяционного (Rp) канцерогенных рисков с учетом его среднесуточного поступления. При расчете среднесуточной дозы (D_d) мышьяка в течение жизни, использовались рекомендуемые стандартные значения факторов экспозиции (за исключением, количества среднесуточного потребления воды населением, которое было получено в результате проведенного ранее анкетирования). Расчет индивидуальных канцерогенных рисков проводили согласно формуле: $R = D_d \times SF$, где $SF = 1,5$ $(мг/(кг\times день))^{-1}$. Популяционные канцерогенные риски рассчитывались как: $R_p = R\times N/70$, где N - численность населения [11].

Результаты. Полученные результаты анализа отобранных проб воды представлены в таблице №1. Установлено превышение концентрации мышьяка относительно допустимого содержания, указанного в нормативных документах (0,01 мг/л). В г.Ю.-Сухокумске концентрация мышьяка в артезианских водах превысила допустимые значения ПДК в 10 раз. В образцах воды г. Кизляр среднее значение концентрации мышьяка составило 0,07 мг/л, что превышает ПДК в 7 раз. В с.Кочубей в пробах воды, отобранных из артезианских скважин концентрация мышьяка превышала ПДК в 8 раз. В одной из проб воды установлена аномально высокая концентрация мышьяка 0,23 мг/л. Также высокие концентрации мышьяка установлены в пробах вод, отобранных в с.Коктюбай – 0,2 мг/л, с.Хамзаюрт – 0,14 мг/л, пос.Львовский – до 0,18 мг/л, свх.Кегер – 0,17 мг/л (Табл.1, Рис.1).

Анализ результатов определения мышьяка в 208 образцах питьевой воды, отобранных в 28 населенных пунктах, выявил значительное загрязнение этим токсичным веществом. Диапазон определяемых концентраций мышьяка колебался от 0,01 до 0,23 мг/л, в 96% пробах воды превышен гигиенический норматив 0,01 мг/л и в 40 % проб до 6 - 9 раз. Таким образом, все обследованные пункты характеризуются превышением содержания мышьяка по установленным нормативам в питьевых водах. Соответственно, для изученной части Терско-Кумского артезианского бассейна установлено сплошное мышьяковистое загрязнение, на фоне которого выявлены участки с превышением ПДК в десятки раз.

Таблица 1. Содержание мышьяка в подземных водах, используемых для питьевого и хозяйственного водоснабжения в населенных пунктах Северного Дагестана

№	Населенный пункт	Концентрация мышьяка, мг/л	Численность населения, тыс.чел
1	п.Сулак	0,10	434
2	свх. Кегер	0,17	375
3	п. Львовский 1	0,01	1337
4	п. Львовский 2	0,16	455
5	п. Львовский 4	0,10	386
6	п. Львовский 6	0,18	417
7	с. Хамзаюрт	0,14	2437
8	с. Татаюрт	0,03	2431
9	с. Геметюбе	0,03	1516
10	с. Бабаюрт	0,11	15839
11	с.Рыбалко	0,12	1787
12	г. Кизляр	0,04 - 0,09	50774
13	с.Краснооктябрьское	0,03	1807
14	с. Кохановка	0,08	1071
15	с. Тарумовка	0,05 – 0,08	5372
16	с. Карабаглы	0,07	723
17	с. Раздолье	0,09	1146
18	с. Таловка	0,07	1510
19	с. Коктюбай	0,20	665
20	с. Кочубей	0,07 – 0,23	7233
21	кутан «Победа»	0,07	423
22	г. Южно-Сухокумск	0,08 – 0,11	10186
23	с. Новый Костек	0,02- 0,03	4871
24	с. Куруш	0,02	7258
25	с. Казмааул	0,02	1336
26	с. Сулевкент	0,04 – 0,06	2693
27	с. Шагада	0,04	881
28	с. Герменчик	0,05 - 0,13	2247

Рис.1. Населенные пункты с содержанием мышьяка в питьевых водах, превышающем 0,05 мг/л

Территорию Северного Дагестана по уровню содержания мышьяка в питьевой воде и численности экспонированного населения можно разделить на 3 основные группы. Примерно половина жителей этой территории используют воду с превышением нормативных величин до 5 раз, 9% жителей – до 10 раз и почти 184 тыс. жителей, т.е. 36% от общей численности населения этой территории, используют воду с превышением ПДК до 20 раз (таб.2).

Таблица 2. Содержание мышьяка в питьевой воде из подземных источников водоснабжения и численность экспонированного населения

Зона	Содержание мышьяка в питьевой воде, мг/л ПДК 0,01мг/л	Частота распределения концентраций мышьяка, %	Численность экспонированного населения, тыс. чел.	Доля от общей численности населения северного Дагестана (513, 1 тыс. чел.), %
1	0,1 – 0,2	26,9	183,9	35,8
2	0,05 – 0,1	44,2	47,1	9,2
3	0,01 – 0,05	28,8	282,1	55
			513,1	100

Полученные данные о содержании мышьяка в питьевой воде позволили оценить риски для здоровья. Количественная оценка канцерогенного риска основана на оценке дополнительного числа случаев рака на всем протяжении жизни, возникшего вследствие воздействия канцерогенного фактора. Для оценки вероятности развития рака у экспонируемого индивидуума при воздействии потенциального канцерогена (мышьяка) в течение всей жизни (средняя продолжительность жизни принимается равной 70 годам) нами были рассчитаны индивидуальные канцерогенные риски. Экстраполяция полученных результатов на всю исследуемую территорию позволила рассчитать популяционные канцерогенные риски с целью выявления ожидаемой частоты эффектов (случаев рака) ежегодно среди всей подвергающейся воздействию исследуемой популяции (табл.3).

Таблица 3. Индивидуальные и популяционные канцерогенные риски для экспонированного населения

Зона	Концентрация As, мг/л			Индивидуальные канцерогенные риски			Популяционные канцерогенные риски, в год		
	max	min	сред.	R max	R min	R, среднее значение	Rp max	Rp min	Rp, среднее значение
1	0,2	0,1	0,15	9E-3	4,3E-3	6,4E-3	24	11	17
2	0,1	0,05	0,08	4,3E-3	2,1E-3	3,4E-3	3	1	2
3	0,05	0,01	0,03	2,1E-3	4,3E-4	1,3E-3	9	2	5
Итог			0,09	1,5E-2	6,9E-3	1,1E-2	34	14	24

Примечание: численность населения по зонам приведена в табл.2.

Оценка канцерогенных рисков от воздействия мышьяка в установленных концентрациях в пределах 0,01 – 0,23 мг/л при пероральном поступлении (2 л) на протяжении всей жизни позволила установить, что при концентрации мышьяка - 0,01 мг/л: среднесуточная доза в течение жизни **(**LADD) составит = 0,01 мг/л х 2 л/70 кг = 0,0003 мг/(кг×сут), индивидуальный канцерогенный риск (R_{min}) = 4,3E-4. Фактор канцерогенного потенциала для мышьяка (SF_o) взят согласно

рекомендациям Агентства США по защите окружающей среды (U.S.EPA), равным 1,5 (мг/(кг×сут))$^{-1}$.

При средней концентрации мышьяка (0,08 мг/л) среднесуточное поступление мышьяка составит 0,002 мг/(кг×сут), а индивидуальный пожизненный канцерогенный риск (R) - 3,4E-3; при максимальном уровне содержания мышьяка до 0,2 мг/л, поступление возрастет до 0,006 мг/(кг×сут), а максимально экспонированный индивидуальный риск R_{max} увеличится в 2 раза до 9E-3. Канцерогенные риски для популяции, численностью 183,9 тыс.человек, проживающей на территории с максимально зарегистрированной концентрацией мышьяка в питьевой воде (0,2 мг/л), составил 24 дополнительных случаев заболеваемости в год; в популяции, численностью 282,1 тыс.человек, на территории проживания которой содержание мышьяка отмечено в минимальных (допустимых) количествах (0,01 мг/л) популяционный канцерогенный риск составил 2 дополнительных ежегодных случая заболеваемости.

Таким образом, согласно существующей системе критериев приемлемости, рекомендованной ВОЗ, оценка канцерогенных рисков от мышьяка при пероральном поступлении показала, что уровни индивидуальных и популяционных по ранжированным зонам канцерогенных рисков могут быть охарактеризованы как средние и, как следствие, неприемлемые для населения.

В экспонируемой популяции (513,1 тыс. человек) при пероральном поступлении мышьяка популяционный канцерогенный риск (Rp) в течение 1 года составил от 3 дополнительных случаев (к фоновому уровню заболеваемости) при концентрации мышьяка 0,01 мг/л и до 66 дополнительных случаев при концентрации 0,2 мг/л. Общий популяционный канцерогенный риск для населения исследуемых районов при средней концентрации мышьяка (0,08 мг/л) в питьевой воде составил 25 дополнительных случаев заболеваемости в год.

Выводы:

1. Впервые проведено исследование по содержанию мышьяка в артезианских питьевых водах населенных пунктов северной части Дагестана с последующей оценкой канцерогенных рисков для экспонированного населения.

2. Установлено, что содержание мышьяка в артезианских водах, используемых для питьевого водоснабжения, колеблется от 0,01мг/л до 0,23 мг/л. В 96% проб воды содержание мышьяка превышает санитарно-гигиенические нормы к питьевым водам. В трех населенных пунктах (пос.Кочубей, с.Коктюбай, пос.Львовский 1) с численностью населения более 9 тыс.человек зарегистрированы концентрации мышьяка выше ПДК в 20 и более раз.

3. В экспонируемой популяции (513,1 тыс. человек) при пероральном поступлении мышьяка популяционный канцерогенный риск (Rp) в течение 1 года составил от 3 дополнительных случаев (к фоновому уровню заболеваемости) при концентрации мышьяка 0,01 мг/л и до 66 дополнительных случаев при концентрации 0,2 мг/л. Общий популяционный канцерогенный риск для населения исследуемых районов при средней концентрации мышьяка (0,08 мг/л) в питьевой воде составил 25 дополнительных случаев заболеваемости в год.

4. Результаты и оценка рисков эпидемиологических исследований показывают, что естественное загрязнение питьевой воды мышьяком формирует неприемлемый риск нарушений здоровья.

5. В населенных пунктах, использующих воду с повышенным содержанием мышьяка, необходима работа по информированию населения о состоянии питьевой воды, повышению квалификации медицинских работников по ранней диагностике и клинических проявлениях мышьяк-ассоциированных

заболеваний, проведению профилактических медосмотров населения (в первую очередь групп повышенного риска), а также разработка технологии снижения содержания мышьяка в питьевой воде или обеспечение населения альтернативными источниками питьевого водоснабжения.

Литература:

1. Гигиена / Под общей ред. акад. РАМН *Г.И.Румянцева. М.*, 2005. 127с.
2. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Основы геохимии подземных вод. М., 1980. 286с.
3. IARC: A Review of Human Carcinogen: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts vol. 100C. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 2012.
4. *Рахманин Ю.А., Красовский Г.Н., Егорова Н.А., Михайлова Р.И.* 100 лет законодательного регулирования качества питьевой воды. Ретроспектива, современное состояние и перспективы. Гигиена и санитария. 2014; 2: С.5-17.
5. *Navoni J.A., De Pietri D., Olmos V., Gimenez C., Bovi Mitre G., de Titto E. et al.*, Human health risk assessment with spatial analysis: Study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina. Sci Total Environ. 2014; 499: P.166-74.
6. *Huang L, Wu H, van der Kuijp TJ*: The health effects of exposure to arsenic-contaminated drinking water: a review by global geographical distribution. Int J Environ Health Res. 2014; 3: P.1-21.
7. *Reina Haque et al.*, Arsenic in Drinking Water and Skin Lesions: Dose-Response Data from West Bengal, India . Am J Epidemiol. 2003; 14: P.174–182.
8. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М. А., Строчкова Л. С.* Микроэлементозы человека. - М.: Медицина. - 1991г. - 496с.
9. *Nordstrom D.K.* Public health. Worldwide occurrences of arsenic in ground water; Science; 2002; 296, (5576): P.2143 - 2145.
10. *Курбанова Л.М., Самедов Ш.Г., Газалиев И.М., Абдулмуталимова Т.О.* Мышьяк в подземных водах Северо-Дагестанского артезианского бассейна; Геохимия; 2013; 3: С.262-64.
11. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М., 2004; С.30–31.

ИЗУЧЕНИЕ ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУНКЦИЕЙ «MORLET» ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ – СКОРОСТЕЙ ВЕТРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

Кобзаренко Д.Н.[1,2], Камилова А.М.[1], Газанова Н.Ш.[1]

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

[2]*ГОУ ВПО Дагестанский государственный институт народного хозяйства Махачкала, Россия; 367008, ул. Атаева, 5.*

Рассматриваются результаты вейвлет-преобразования функцией *Morlet* для временных рядов – скоростей ветра, сформированных на основе метеорологических наблюдений на станциях «Махачкала-Уйташ», «Кочубей», «Дербент» и «Ахты» за временной период 2010-2011гг.

Введение. При решении задачи подсчета ресурсов ветровой энергии с целью определения территорий наиболее перспективных для их промышленного использования, необходимо иметь исходные данные – временные ряды распределения скоростей и направлений ветра в различных географических точках (чем плотнее покрытие изучаемой территории, тем лучше). Также для расчета удельной мощности и удельной энергии ветра необходимо знать температуру окружающей среды [1].

Данные по скоростям, направлениям ветра и температуре окружающей среды находятся в свободном доступе сети интернет на сервере «Погода России» в разделе архив погоды. В работе [2] рассмотрены вопросы создания средств автоматизации выборки данных ветромониторинга с сервера «Погода России». С помощью таких средств автоматизации создана база данных ветромониторинга по Республике Дагестан. В базу вошли все имеющиеся данные ветромониторинга, полученные на метеостанциях Дагестана и близлежащих сопредельных территориях.

Анализ созданной базы данных ветромониторинга по Дагестану показывает, что существует множество пробелов в данных, что не позволяет выполнить качественную оценку ветроэнергетического потенциала во времени и в пространстве. Это главная причина, по которой нами решено провести комплекс исследований частотно-временного анализа с помощью вейвлет-преобразования имеющихся временных рядов – скоростей, направлений ветра и температуры окружающей среды. Данные исследования позволят изучить закономерности хода временного ряда на разных масштабах и в разные временные отрезки (по сезонам и месяцам). Это позволит построить модельные временные ряды, на базе которых можно рассчитать пространственно-временное распределение потенциала ветроэнергетических ресурсов региона.

Исследования по применению вейвлет-преобразования для анализа данных метеорологических временных рядов известны как в России [3, 4], так и за рубежом [5]. Причем, в работах [3, 4] приводятся идеи о применении вейвлет-преобразования для восстановления промежуточных значений сигнала и прогнозирования с помощью вейвлет-преобразования.

Нами уже проведены исследования возможностей применения вейвлет-функции «*Mexican Hat*» в частотно-временном анализе временных рядов – скоростей ветра [6]. Эти исследования показали, что вейвлет-функцию «*Mexican*

Hat» можно использовать для выявления пространственно-временных закономерностей динамики скоростей ветра. В продолжении этих исследований рассмотрим возможности применения вейвлет-преобразования другой вейвлет-функцией – «*Morlet*».

1. Непрерывное вейвлет-преобразование, вейвлет Morlet. Непрерывное вейвлет-преобразование сигнала состоит в его разложении по базису, построенному из специальной производящей функции (вейвлета) посредством масштабных изменений и переносов. Таким образом, одномерный сигнал проектируется на плоскость время-частота в виде двухмерного распределения коэффициентов непрерывного вейвлет-преобразования:

$$W(x,a)=\frac{1}{\sqrt{a}}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\psi\left[\frac{t-x}{a}\right]dt, \qquad (1)$$

где *W(a,b)* – коэффициенты вейвлет-преобразования; *f(t)* – исследуемая функция; t – время; ψ – вейвлет, *a* – величина масштаба; *x* – параметр сдвига по временной оси.

Выбор анализирующего вейвлета, как правило, определяется тем, какую информацию необходимо извлечь из сигнала. Каждый вейвлет имеет характерные особенности во временном и в частотном пространстве, поэтому иногда с помощью разных вейвлетов можно полнее выявить и подчеркнуть те или иные свойства анализируемого сигнала.

В данной работе для анализа временного ряда взята вейвлет-функция *Morlet* (рис.1). *Morlet*-вейвлет – комплексный, он хорошо приспособлен для анализа сигналов, для которых важен принцип причинности: этот вейвлет сохраняет направление времени и не создает паразитной интерференции между прошлым и будущим. При анализе комплексного одномерного сигнала или при использовании комплексного анализирующего вейвлета в результате вейвлет-преобразования получаются двумерные массивы значений модуля коэффициентов и фазы.

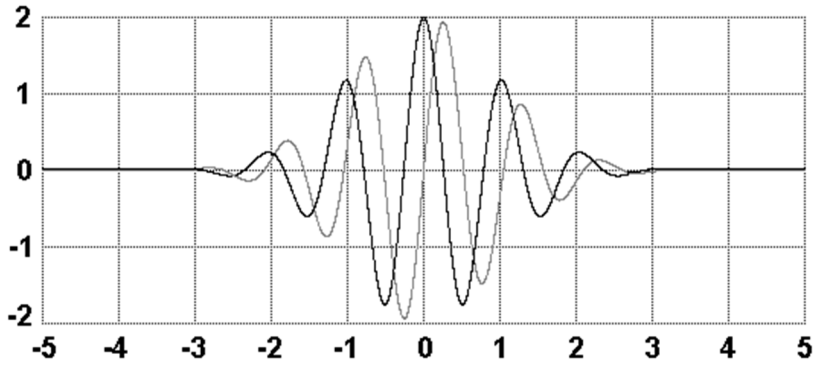
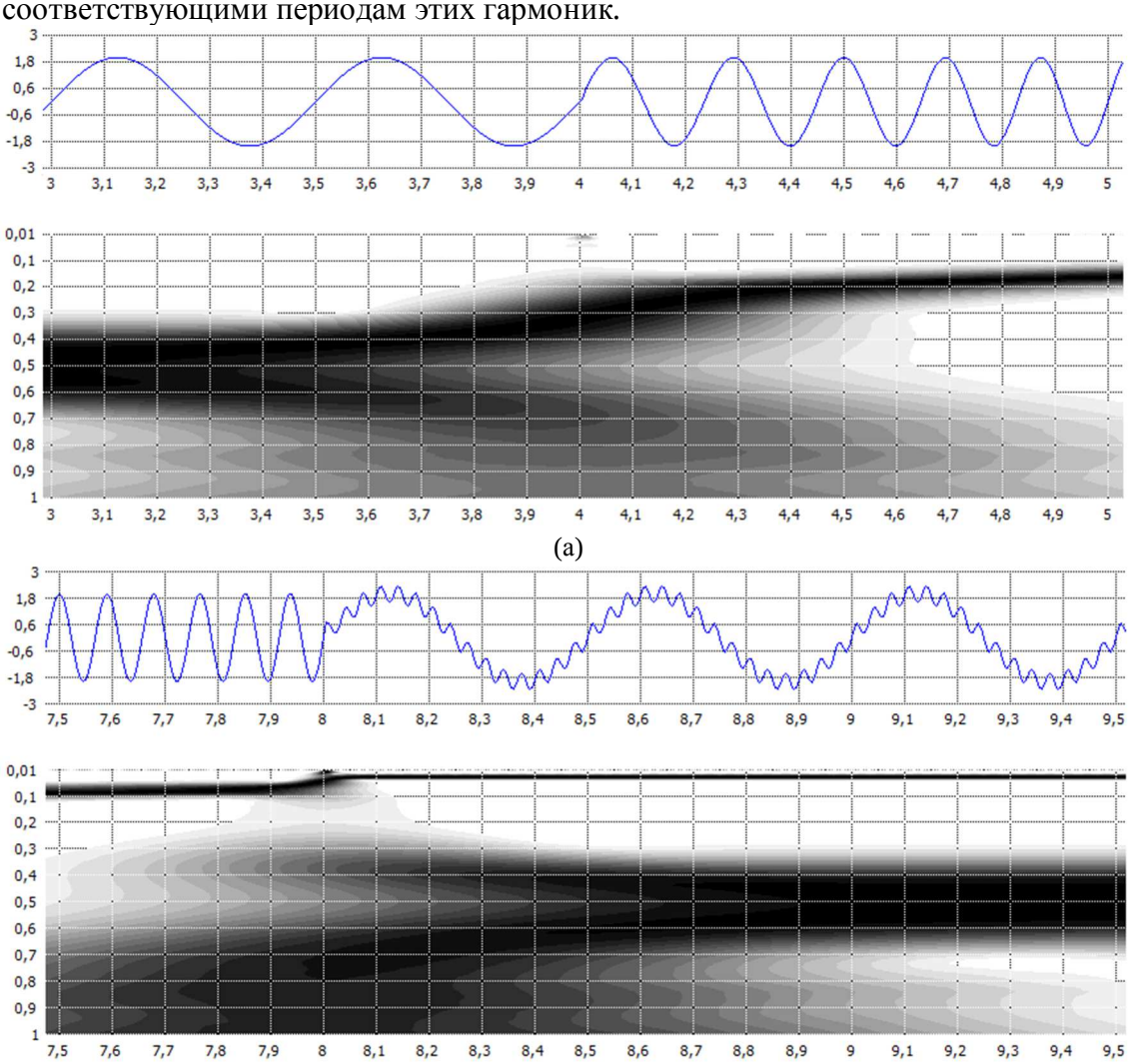


Рис.1. Комплексная вейвлет-функция *Morlet:* вещественная (черный) и мнимая (серый) части

Информацию из массива вейвлет-преобразования *W(x,a)* можно представлять в различных вариантах [7]. В данной работе рассмотрим представление вейвлет-изображения в виде вейвлет-картины коэффициентов, где каждую точку можно показывать в определенном цвете, в зависимости от значения *Wf(x,a)*. Картина коэффициентов демонстрирует, что процесс составляют компоненты разных масштабов: экстремумы *W(x,a)* наблюдаются на разных масштабах, интенсивность их меняется и со временем, и с масштабом. Горизонтальное сечение картины, при заданном масштабе *a*, демонстрирует изменение компоненты выбранного масштаба со временем. Вертикальное сечение

картины коэффициентов в некоторый момент времени *x* демонстрирует поведение процесса в окрестности выбранного момента времени.

Лучше всего понять какую информацию можно получить с помощью вейвлет-преобразования на базе функции *Morlet* позволяет картина вейвлет-коэффициентов модуля для модельного сигнала, представленная на рис.2. Для фрагмента сигнала с постоянным периодом 0,5 секунд (рис.2а) на картине вейвлет-коэффициентов можно наблюдать сплошную черную полосу, соответствующую масштабу 0,5 (период колебания) по горизонтали. Для следующего участка сигнала, начиная с временного отсчета 4 период колебаний плавно уменьшается, что отражается на вейвлет-картине – черная полоса также плавно устремляется к нулевому значению. Начиная с временного отсчета 8, модельный сигнал состоит из суммы двух гармоник (рис.2б) с постоянными периодами. На вейвлет-картине это проявляется двумя черными полосами, соответствующими периодам этих гармоник.



(а)

(б)

Рис.2. Фрагменты картины коэффициентов модуля вейвлет-преобразования функцией *Morlet* для модельного сигнала

Таким образом, вейвлет-преобразование временного ряда с помощью вейвлета *Morlet* и построения картины коэффициентов модуля вейвлет-преобразования дают возможность оценить его колебательные свойства для различных временных периодов. Относительно данных ветромониторинга локализация данных по времени дает возможность проанализировать

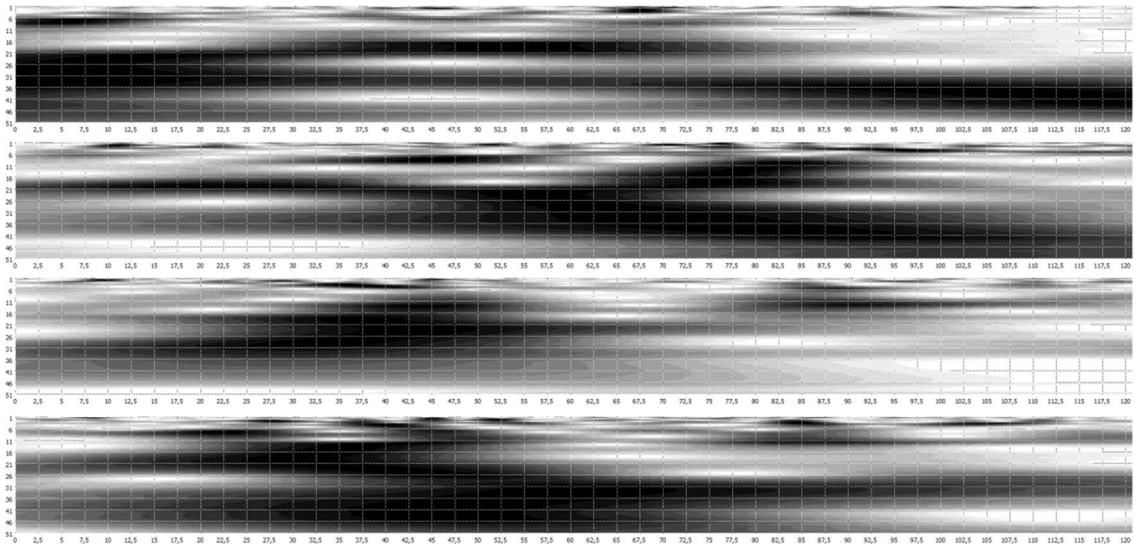
изменчивость характеристик ветра по декадам, месяцам, сезонам, полугодиям – на глобальных и локальных временных масштабах.

2. Вейвлет-преобразование временных рядов – данных по скоростям ветра на станциях Ахты, Дербент, Кочубей и Махачкала-Уйташ за 2010-2011гг. В качестве исходных данных для частотно-временного анализа взяты временные ряды – скорости ветра по данным метеостанций Ахты, Дербент, Кочубей и Махачкала за 2010 и 2011 годы. Выбор станций и временного периода на данном этапе исследований обусловлен максимальной полнотой данных из всех имеющихся в базе с частотой измерения 8 раз в сутки. Временной ряд по каждой станции составлен из 730 (дней за два года) * 8 (измерений в сутки) = 5840 значений скорости ветра. Незначительные имеющиеся пропуски заполнены значениями «-1».

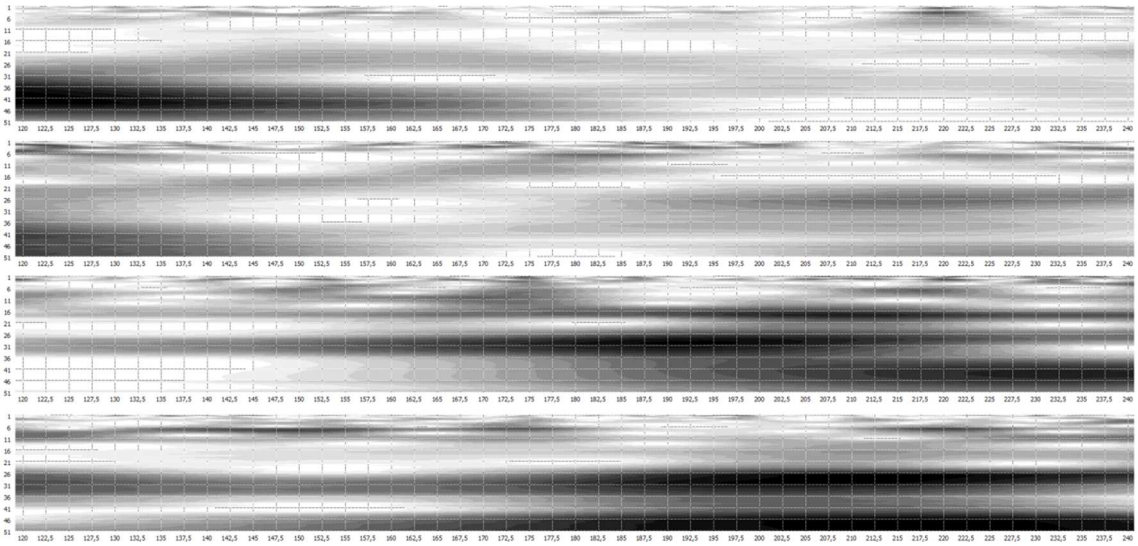
Для каждого временного ряда выполнено вейвлет-преобразование в диапазоне периодов (1-51 день с шагом в 1 день). Его результаты обработаны и представлены в виде картины распределения вейвлет-коэффициентов с шестнадцатью оттенками цветов от черного, соответствующего максимальным значениям вейвлет-коэффициентов, до белого, соответствующего – минимальным значениям. Полученные вейвлет-картины довольно широкие, поэтому для максимально возможного удобства их представления в рамках данной статьи решено разбить временные интервалы по 4 месяца – всего 6 интервалов за два исследуемых года (рис.3,4).

Анализ полученных результатов позволяет сделать выводы о возможностях вейвлет-преобразования вейвлетом *Morlet* для исследования временных рядов – скоростей ветра, которые сводятся к следующему:

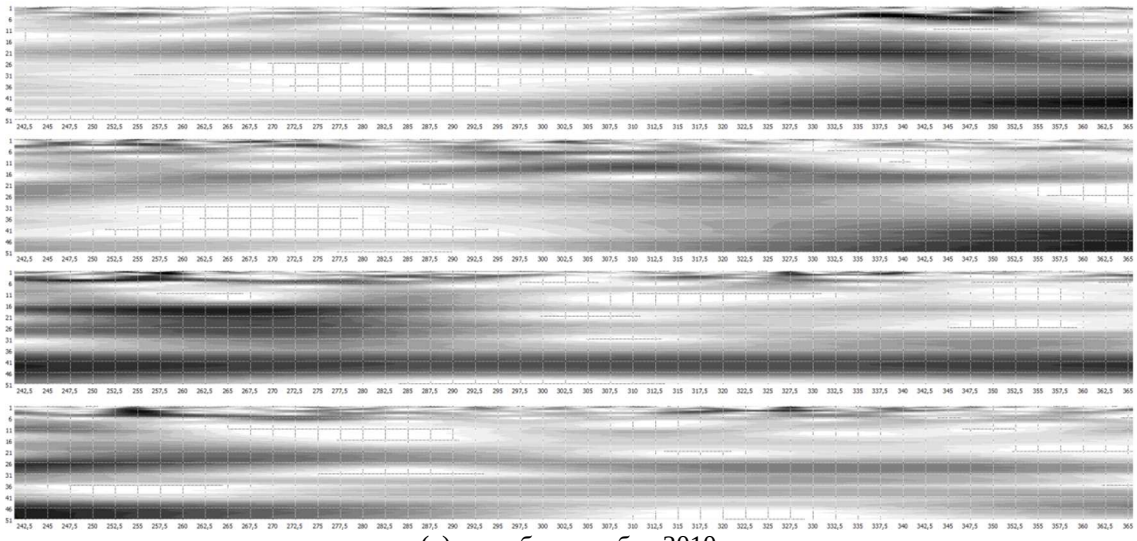
1. По интенсивности черного цвета вейвлет-картин видно, что в зимний период эта интенсивность выше. Это проявляется по данным всех четырех станций. Более высокая интенсивность означает более интенсивную смену скорости ветра с большим разбросом значений. Также более высокая интенсивность наблюдается во второй половине лета.
2. На каждом из рассмотренных временных участков, можно даже на глаз выделить набор преобладающих частот (периодов) определенной протяженности. Причем в единицу времени преобладающих частот в сигнале наблюдается до 5-6. Это говорит о том, что временная последовательность на каждом временном участке может быть смоделирована на основе суммы 5-6 гармоник преобладающих частот.
3. Для выявления сезонных закономерностей требуется значительно расширить временной период исследования, что по объективным причинам пока не получается сделать. Но даже для двух лет прослеживаются закономерности сезонного хода ветра.
4. Если проследить пространственную закономерность – сопоставить картины вейвлет-преобразования по четырем станциям, то можно видеть много похожих участков для метеостанций Махачкала и Кочубей. Это говорит о том, что приморский равнинный район Дагестана от Кочубея до Махачкалы можно рассматривать как район со сходной динамикой скоростей ветра. В южной приморской части Дагестана (район Дербента) и южной горной части (район Ахты) картины коэффициентов вейвлет-преобразования несколько отличаются от картин по Махачкале и Кочубею. К сожалению, за последние годы отсутствуют качественные измерения по другим метеостанциям Дагестана. Это пока не позволяет получить целостную картину динамики ветра для всех районов Республики.



(а) январь-апрель 2010

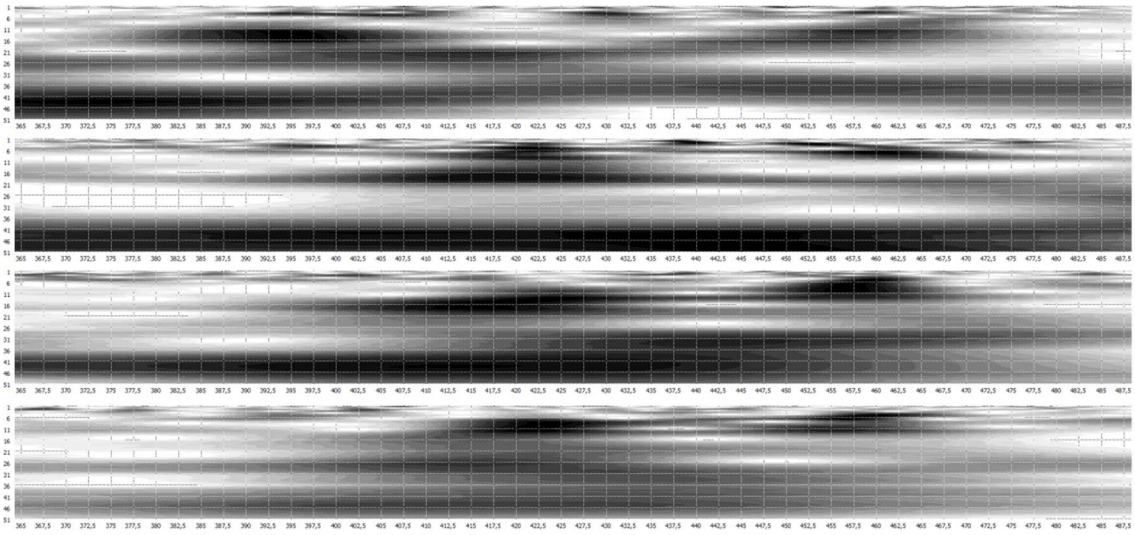


(б) май-август 2010

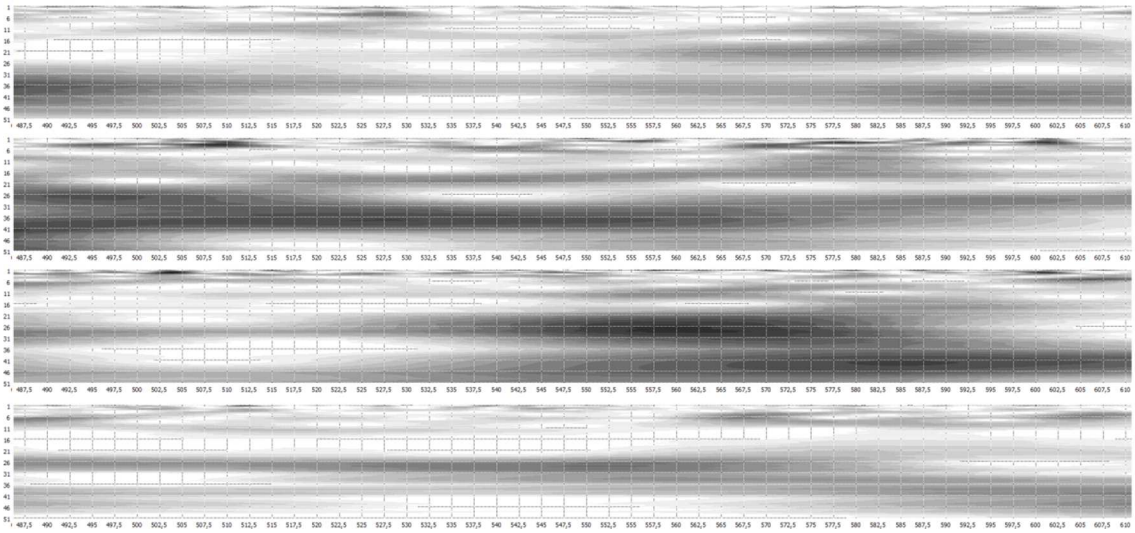


(в) сентябрь-декабрь 2010

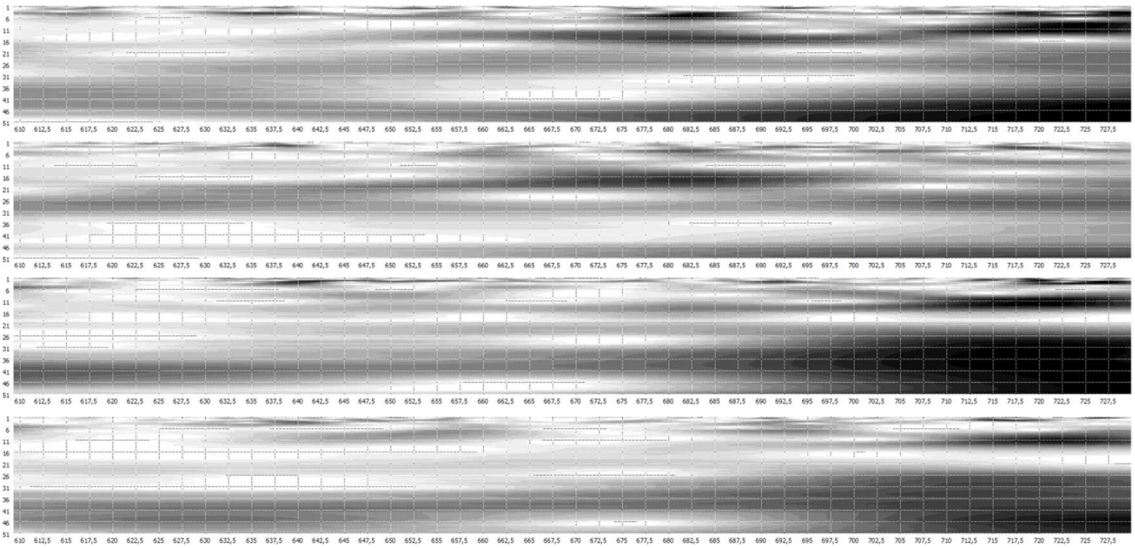
Рис.3. Картины коэффициентов модуля вейвлет-преобразования функцией *Morlet* для временных рядов – скоростей ветра по станциям (сверху вниз): Ахты, Дербент, Кочубей, Махачкала за 2010г.



(а) январь-апрель 2011



(б) май-август 2011



(в) сентябрь-декабрь 2011

Рис.4. Картины коэффициентов модуля вейвлет-преобразования функцией *Morlet* для временных рядов – скоростей ветра по станциям (сверху вниз): Ахты, Дербент, Кочубей, Махачкала за 2011г.

Заключение. Применение вейвлет-преобразования над временными рядами – скоростями ветра с помощью вейвлет-функции *Morlet* позволяет выявлять закономерности изменения скоростей ветра, как по пространству, так и по времени, что показано на конкретных примерах.

Видится необходимым изучить с помощью вейвлет-анализа закономерности изменчивости направлений ветра. Необходимо также по возможности расширить временной период и географию исследований. Также следует разработать математические модели, алгоритмы их получения на основе вейвлет-преобразования и их программную реализацию.

Конечной целью исследований является моделирование сезонного хода временных рядов – скоростей/направлений ветра для различных географических условий и выполнение оценки пространственного распределения ветроэнергетического потенциала на их основе.

Литература:

1. *Виссарионов В.Э.* Методы расчета ресурсов возобновляемых источников энергии. М: МЭИ. 2009. 144с.
2. *Кобзаренко Д.Н.* К созданию средств автоматизации выборки данных ветромониторинга с сервера "Погода России" // Программная инженерия, №2, 2014. С.27-32.
3. *Золотов С.Ю., Ипполитов И.И., Кабанов М.В., Логинов С.В.* Прогнозирование климатических характеристик с помощью метода вейвлет-преобразования // Оптика атмосферы и океана, Т.18, №4, 2005, С.349-351.
4. *Золотов С.Ю., Ипполитов И.И., Логинов С.В.* Прогнозные оценки изменения температуры приземного воздуха с использованием метода вейвлет-преобразования // Оптика атмосферы и океана, т.22, №5, 2009, с.471-475.
5. *F.Chellali, A.Khellaf, A.Belouchrani* Wavelet spectral analysis of the temperature and wind speed data at Adrar, Algeria // Renewable Energy, 35 (2010), P.1214–1219.
6. *Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Газанова Н.Ш.* К возможностям применения вейвлет-функции «*Mexican Hat*» в частотно-временном анализе временных рядов – скоростей ветра // В сб.: Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы III Международной конференции. 6-8 октября 2014г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2014. С.288-294.
7. *Левкович-Маслюк Л.* Дайджест вейвлет-анализа // Компьтерра, №8, 1998, С.31-37.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ СОЛНЕЧНОЙ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ АККУМУЛЯЦИОННОГО ТИПА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Сулейманов М.Ж.

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

В докладе представлены результаты исследования процессов теплообмена и расчета коэффициента тепловых потерь U_L в баке-аккумуляторе солнечной водонагревательной установки (СВУ).

Для этого был спроектирован и изготовлен макет СВУ с имитацией поглощения солнечного излучения поглощающей панелью электронагревателем. Общий вид макета СВУ, подготовленного к проведению исследований представлен на рисунке 1.

Рис.1. Фотография макета СВУ аккумуляционного типа для исследования гидродинамических процессов и теплообмена в баке СВУ в лабораторных условиях

Для проведения исследований макет был дополнительно теплоизолирован с лицевой стороны, оснащён датчиками, системой мониторинга температуры воды и окружающей среды и имитатором солнечного нагрева воды в СВУ.

Теплоизоляция выполнялась тремя слоями пенополиэтилена толщиной 4 мм. С её помощью моделировались тепловые потери от СВУ через остекление (лобовую поверхность установки). Коэффициент теплопередачи через лобовую теплоизоляцию можно оценить в 3,5…4 Вт/м^{2}К.

В процессе изготовления макета на нём было установлено 18 хромель-копелевых термопар, измеряющих температуру воды в пристенном слое поглощающей панели и около задней стенки корпуса СВУ. Схема расположения термопар приведена на рисунке 2. Термопары располагались во 2, в 4 и в 6 секциях макета на расстоянии 200, 670 и 1117 мм от верхней стенки бака (на тыльной стенке, соответственно, 280, 580 и 920 мм). Продольное распределение температур воды в тех же 3 секциях осуществлялось с помощью установленных в центре секций на глубине 50 мм неподвижных зондов. В первом и втором зонде использовалось по 5 термопар, в третьем – 7 термопар (рисунок 3).

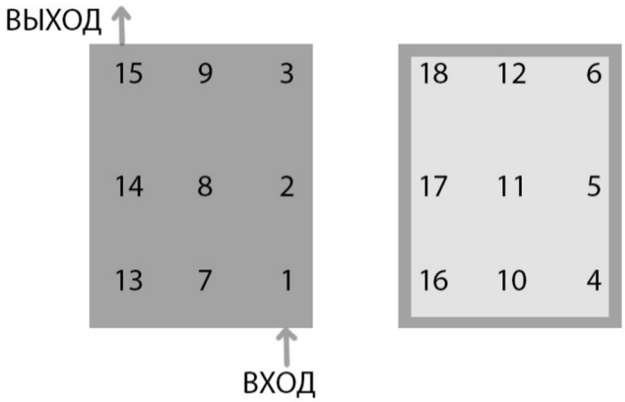


Рис.2. Схема расположения термопар на поглощающей панели (слева) и тыльной стенке (справа) макета

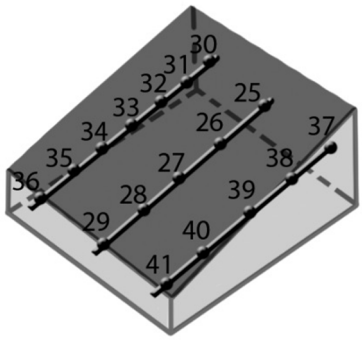


Рис.3. Схема расположения термопар на неподвижных зондах

Система регистрации данных выполнена на основе универсальных модулей ОВЕН МВА8 и преобразователя интерфейсов ОВЕН АС4. Модуль ОВЕН МВА8 имеет восемь универсальных входов для подключения различных датчиков. Передача данных между модулями МВА8 и преобразователем интерфейсов АС-4 осуществляется по шине RS-485 (протокол Modbus RTU). Преобразователь интерфейсов АС-4 через USB соединен с персональным компьютером. Схема соединения устройств приведена на рисунке 4.

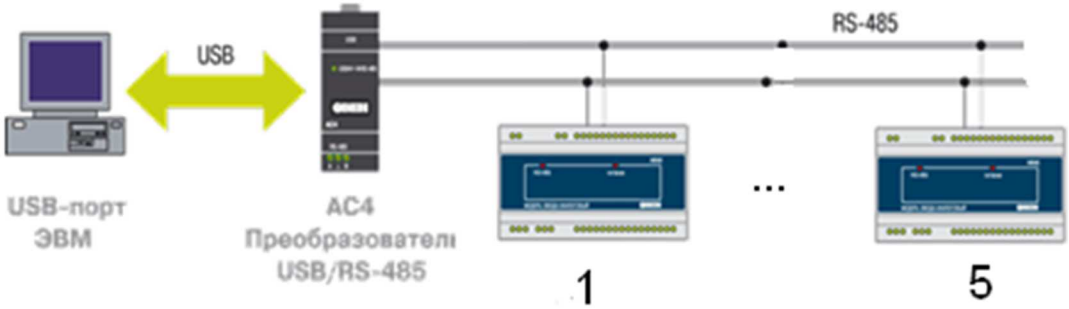


Рис.4. Схема соединения модулей ОВЕН МВА8 с персональным компьютером

Использование для регистрации результатов измерений 5 модулей ОВЕН МВА8 позволяет записывать информацию от 40 датчиков. Для сбора данных на языке C# написана программа, которая производит опрос модулей МВА8 с заданной периодичностью и выполняет запись полученных значений в текстовый файл.

Нагрев поглощающей панели солнечным излучением на макете имитируется электронагревателем. Для упрощения регулирования мощности нагревателя кривая суточного хода поглощённого солнечного излучения аппроксимировалась ступенчатой функцией, представленной на рисунке 5.

Сопротивление нагревателя в прогретом состоянии составляет около 3 Ом, так что для обеспечения пиковой мощности 1200 Вт через него необходимо пропустить ток более 20 А. Регулирование мощности нагревателя в экспериментах осуществлялось лабораторным автотрансформатором TDGC2-20000 (диапазон регулирования напряжения 0…250 В, максимальная сила тока – 80 А). Измерение и запись значений развиваемой нагревателем мощности выполнялось с помощью анализатора качества электрической энергии Fluke 435.

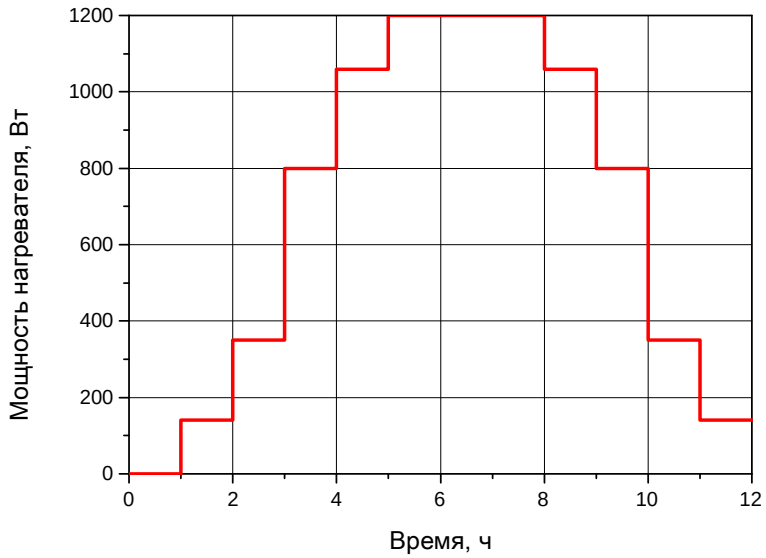


Рис.5. График изменения мощности нагревателя

Численное моделирование СВУ требует знания коэффициента потерь установки U_L. Для его оценки была использована часть результатов измерений температурного поля в макете установки, выполненных 16-19 мая 2015 г.

Средняя температура воды в СВУ 16 мая после заполнения бака перед началом эксперимента составила 20°С. Мощность нагревателя изменялась в соответствии с графиком, приведённым на рисунке 5. В момент времени, соответствующий солнечному полудню, средняя температура воды в 4 секции бака достигла 68°С, при этом минимальная и максимальная температуры в её нижней и в верхней точке составляли 58°С и 83°С. Утром 17 мая средняя температура воды той же секции составила 47°С, минимальная и максимальная – 42°С и 52°С. К концу прогрева температуры, соответственно, составили 78°С, 70°С и 95°С. После этого нагреватель был выключен, и макет СВУ остывал до вечера 19 мая.

Охлаждение заняло значительное время, поэтому режим охлаждения можно считать регулярным [1], что позволяет оценить величину коэффициента потерь U_L в рамках одноэлементной модели СВУ с сосредоточенными параметрами. Апертурная площадь СВУ считалась равной 1,44 м^2, измеренный объём бака составил 110 л, эффективная масса макета оценивалась в 20 кг, температура наружного воздуха принималась равной 20°С.

Коэффициент тепловых потерь U_L подбирался из условия наименьшего отклонения расчетной зависимости средней температуры бака от экспериментальных данных: начальной температуры 78°С, температуры через 24 ч. – 52°С, через 36 ч. – 39,5°С, через 48 ч. – 30°С. Временно́й ход средней температуры воды в процессе охлаждения макета иллюстрирует рисунок 6. Отклонение расчетных значений средней температуры от экспериментальных данных не превышает 5%.

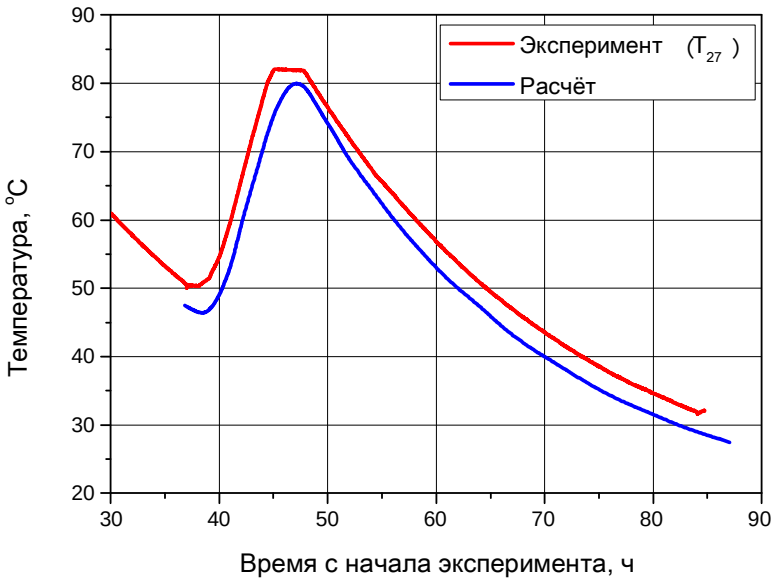


Рис.6. Временно́й ход средней температуры воды в процессе охлаждения макета

В результате проведённых экспериментальных исследований был рассчитан коэффициент тепловых потерь СВУ U_L = 4.8Вт/м^{2}К.

Литература:

1. *Кондратьев Г.М.* Регулярный тепловой режим. – М.: Гостехиздат. 1954. 408с.

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА МАГНИЯ

Дворянчиков В.И.[1], Джаватов Д.К.[1], Искендеров Э.Г.[2], Рабаданов Г.А.[1], Шихахмедова Д.П.[1]

[1]*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail*: *vasiliy_dv01@mail.ru*

[2]*Филиал ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а.*

Экспериментально исследована изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида магния вдоль линии фазового равновесия. Полученные результаты сравниваются с данными других авторов. В геотермальной энергетике, при решении оптимизационных задач эффективности, необходимо учитывать факт температурной зависимости теплоёмкости и плотности. Учёт температурной зависимости таких параметров как плотность и теплоёмкость при расчётах существенно влияет на значения критерия эффективности, которые необходимо учитывать, ибо в противном случае погрешность вычислений может составить до 20 % . Результаты исследования изохорной тепло-ёмкости в зависимости от температуры описаны аналитическими зависимостями.

Введение. Рост энергопотребления, ограниченность и удорожание ресурсов невозобновляемого топлива, обострение экологических проблем заставляют мировую экономику широко использовать альтернативные источники энергии. Эффективное использование энергии является важным показателем научно-технического уровня страны [1].

Достигнутые показатели развития нетрадиционной энергетики в мире и место в ней геотермальной энергетики указывает на то, что доля геотермальных источников достигает 60% выработки энергии на основе нетрадиционных источников энергии [2-5].

Отличительной особенностью геотермальной энергетики является её масштабность, возможность комплексного использования и доступность для добычи современными техническими средствами.

С учетом этого, также принимая во внимание значительные разведанные запасы термальных вод, геотермальную энергетику можно считать приоритетным направлением развития Российской энергетики среди возобновляемых источников энергии.

Важной проблемой геотермальной отрасли является повышение её конкурентоспособности по сравнению традиционными энергетическими отраслями. Для улучшения технико-экономических показателей геотермального производства необходимо как применение новейших технологий извлечения (например, использование горизонтальных скважин), использование и применение систем комбинированных с традиционными источниками энергии, так и разработка и исследование соответствующих моделей геотермальных систем с целью оптимизации их параметров.

В связи с этим проблема оптимизации процессов извлечения, использования геотермальных ресурсов становится актуальной практической задачей на пути активного их вовлечения в энергетический баланс.

Задачи оптимизации имеют большое практическое значение, так как позволяют определить такие значения параметров систем, оптимизирующие тот или иной критерий эффективности. Однако при оценке сложной системы нельзя

оценивать её эффективность только лишь на основе одного, даже очень важного критерия. При этом приходится учитывать требования технического, экономического, экологического и другого характера.

При решении оптимизационных задач необходимо учитывать факт температурной зависимости теплоёмкости и плотности, о чём свидетельствуют данные экспериментального исследования, полученные для геотермальных флюидов различной минерализации на линии фазового равновесия [6].

В связи с этим нами исследована изохорная теплоёмкость водного раствора хлорида кальция, который является одним из составляющих геотермальной воды.

Метод исследования. Для определения изохорной теплоёмкости на линии фазового равновесия нами использована установка адиабатного калориметра Х.И. Амирханова. Ранее этим методом были исследованы водно-солевые системы H_2O – NaOH, KOH, KNO_3, KCl, NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $CaCl_2$, геотермальные флюиды [7-12]. Описание методики измерения даны в предыдущих работах. Объём калориметра был равен 100±0,3 $см^3$. Материал калориметра – нержавеющая сталь марки 1Х18Н10Т.

Изохорная теплоемкость служит надежным критерием качества уравнения состояния, что предопределило проведение экспериментов направленных на ее исследование водных растворов электролитов и геотермальных систем в широком интервале параметров состояния.

Реализованный в настоящей работе метод адиабатического калориметра (рисунок 1) значительно усовершенствованный и существенно отличный от известных конструктивно, способом, который заключается в установлении контроля адиабатических условий с помощью слоя полупроводника (закиси меди). Термоэлемент выполняет роль адиабатической защиты, теплоизоляционного слоя и слоя передающего давление на более прочную внешнюю оболочку.

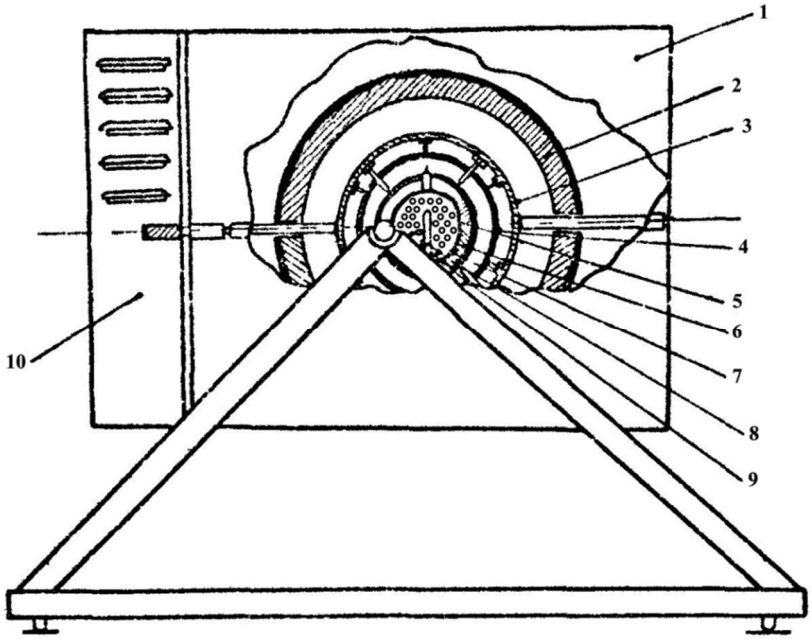


Рис.1. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения изохорной теплоёмкости жидкостей и газов.
(1 - защитный кожух; 2 - шаровой термостат; 3 - кольцо возвратно-вращательного механизма; 4 - тепловой экран; 5 - карман для термометра сопротивления и измерительных термопар; 6 - наружная оболочка калориметра; 7 - внутренний сосуд калориметра; 8 - карман для внутреннего нагревателя, 9 - мешалка; 10 - кривошипно-шатунный механизм)

В таком калориметре внутренний сосуд и прилегающий к нему слой закиси меди входят в тепловую постоянную калориметра C_0 . Давление, оказываемое исследуемым веществом на внутренние стенки калориметра, передается через плотный слой закиси меди на внешнюю более мощную оболочку, толщиной 8 мм, изготовленную из такого же материала (1Х18Н10Т).

Внутри калориметра (рисунок 1) имеется тонкая перфорированная мешалка из такого же материала – нержавеющей стали (9). Два цилиндрических кармана предназначены для внутреннего нагревателя (8) и термометра ПТС-10м (измерительной термопары) (5). С помощью слюдяных шайб, сосуд калориметра был отцентрирован с наружней оболочкой калориметра, с зазором 1 – 1,5 мм для засыпки порошка закиси меди. Имея малый коэффициент теплопроводности, закись меди служит теплоизоляционным слоем в несколько раз уменьшая тепловые потери. Термоэлемент выполняет роль адиабатической защиты: термоэдс от закиси меди подается на вход потенциометра Р363-2, а затем на регулятор типа ВРТ – 3 и самописец типа Н – 37 (рисунок 2) (2). Схема поддержания адиабатических условий в калориметре работала в режиме пропорционально- интегрально-дифференциального (ПИД) регулирования. Точность поддержания разности температуры составляла $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ К. В качестве датчика разбаланса между оболочкой калориметра и экраном была использована многоспайная термопара, сигнал от которой поступал на задатчик разбаланса фотоусилитель типа Ф116 / I, а с него на регулятор температуры ВРТ-3, что позволило поддерживать разность температур с точностью 10^{-2} К. Калориметр и экран помещались в термостат. Регулировка температуры термостата осуществлялась автоматически с помощью регулятора температуры ВРТ-3 в интервале измеряемых температур (3). Калориметрическая установка помещалась в защитный кожух, имеющий на внутренней поверхности асбестовую теплоизоляцию (рисунок 1) (2).

Температурный ход, задаваемый внутренним нагревателем, менялся в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ К/с в зависимости от области исследования. Вблизи кривой фазового равновесия эксперимент проводился с наименьшими скоростями. Измерения теплоемкости проводились, как правило, с температурным шагом 0,17 – 0,24 К, вблизи точек перехода он уменьшался. Температура измерялась медь – константановой термопарой (рисунок2) (1). Время фиксировалось с помощью частотомера Ф-5041 с точностью 0,01с. Мощность внутреннего нагревателя измерялась потенциометрически с точностью 0,02%. Масса заливаемого в калориметр раствора определялась на весах ВЛТ-1 с точность 0,01г.

Оценка точности экспериментальных результатов, полученных в ходе измерений, которая включает в себя определение и учет систематических и случайных ошибок, присущих методике и вводимых в качестве поправок, выявление неучтенных систематических погрешностей и указание истинного значения измеряемой величины, анализ случайных погрешностей, вызывающих разброс экспериментальных точек. Величина поправки на нестрогую изохоричность, с учетом термического и барического изменения объема калориметра определяется с точностью 5-10 % и составляет 0,5- 2 % к общему значению теплоемкости, для различных областей состояния вещества. Оценена систематическая ошибка, связанная с теплообменом между калориметром и адиабатической оболочкой, разделенной слоем закиси меди, вследствии разности температур обменивающихся теплом поверхностей, регулирования адиабатичности.

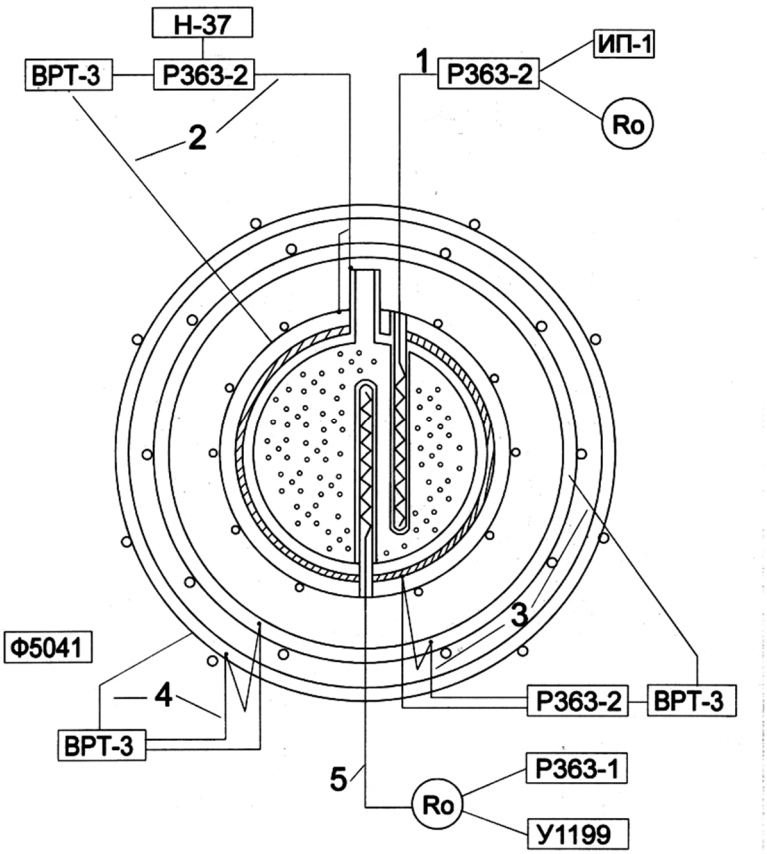


Рис.2. Блок-схема экспериментальной установки (1 - Цепь термопары. 2- Цепь термоэлемента. 3- Цепь экрана I. 4- Цепь экранов II-III. 5- Цепь внутреннего нагревателя)

Расчет показывает, что возможные потери за счет притока или отвода тепла через слой закиси меди из-за нестрогой адиабатичности системы составляет 0,2 Дж на одно измерение, что составляет порядка 0,02 % подводимого тепла. Фактически отклонения от адиабатичности происходит в обоих направлениях в равной степени.

Термоэдс от закиси меди подается на вход потенциометра Р363-2 (рисунок 2)(2), а затем на регулятор ВРТ-3. Схема поддержания адиабатических условий в калориметре, как уже упоминалось работает в режиме (ПИД) регулирования, точность поддержания разности температур составляет $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ К. Потери тепла через неконтролируемые участки калориметра (штуцер, карманы, и т. д.) составляют порядка 0,03 Дж на одно измерение. Потери от выводящих проводов внутреннего нагревателя, термометра, капилляра составляют 0,07-0,09 Дж. Компенсация потерь тепла и регулирование обеспечивалось системой экранов (рисунок2) (3,4).

Калориметр помещался в термостат с намотанным на него нагревателем, продетым сквозь керамические бусенки. Так как большая часть проводов после выхода из калориметра находится внутри термостата, имеющего температуру близкую к температуре калориметра, то возможные потери тепла через соединительные провода незначительны.

Электрическая блок – схема представлена на рисунке 2.

Для экспериментального определения общих неконтролируемых потерь проверялась степень адиабатичности калориметра в рабочих условиях. С этой целью при различных рабочих температурах достигалось равновесное состояние

калориметрической системы, отмеченное показанием стрелки на шкале потенциометра, подключенного к измерительной термопаре. Наблюдения показали, что при рабочих условиях температура системы за время одного измерения практически не менялась.

Точность поддержания температуры адиабатической оболочки осуществляется автоматически при помощи указанной блок схемы с точностью порядка $5 \cdot 10^{-4}$ К.

Тепловой экран позволяет уменьшить конвективные потоки и улучшить однородность температурного поля внутри термостата.

Для расчета теплоемкости C_v пользовались формулой:

$$C_V^{экс} = \frac{1}{m}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_0\right) \qquad (1)$$

где m – масса, исследуемой жидкости, $\Delta Q = UI\tau$ - количество тепла выделяемое внутренним нагревателем, U- падение напряжения, I- сила тока в цепи внутреннего нагревателя, τ- время однократного нагрева системы, ΔT – температурный шаг, C_v – определяемое значение теплоемкости, C_0 – теплоемкость пустого калориметра,

Все единицы представлены в Международной системе (SI).

Тепловой эквивалент калориметра был определён по воде [13], т.е с использованием стандартного вещества с хорошо изученной теплоёмкостью, в интервале температур T=30-200°C. При этом учитывалась теплоемкость материала калориметра. Для нашего случая постоянная калориметра описывалась уравнением:

$C_0 = 77{,}48 + 0{,}12\ T$

где T - температура К, теплоемкость Дж $\cdot$ $К^{-1}$.

Измерения теплоемкости проводились по квазиизохорам методом непрерывного нагрева. Такой метод позволяет с высокой точностью найти температуру фазового перехода T_S системы, т.е. определить T_S - ρ_S данные на кривой сосуществования фаз, измерить величину скачка ΔCv и получить надежные данные Cv в различных фазовых состояниях.

Метод позволяет определить изохорную теплоёмкость в двухфазной, однофазной областях и на кривой фазового равновесия. Оценка точности эксперимента по температуре ±10мК, удельного объёма ±0,1%, теплоёмкости 0,8-1% со стороны жидкости и 1,5-3,5% со стороны паровых изохор.

Водные растворы хлорида магния готовили на основе оксида магния (MgO) марки чда, действием соляной кислоты (HCl), по уравнению реакции:

$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$

Концентрацию раствора контролировали рефрактометром марки ИРФ-22 по показателю преломления.

Обсуждение результатов. Для ввода и обработки данных, а также упрощения расчётов, нами была написана программа Heat Capacity. Программа написана на языке Python версии 2.6 для использования на компьютерах с операционными системами Windows, Linux, Mac [14].

Описание: Главное окно программы состоит из окна графика и окон ввода и вывода данных. В окне ввода данных вводятся константы C_0, E, и т д. При нажатии на кнопку «Старт» запускается таймер. При достижении требуемого значения E на шкале прибора «Компаратор напряжения Р3003» нажимается кнопка «Стоп» и вводятся текущие данные напряжения и тока на внутреннем нагревателе 5 (рисунок 2), после чего при нажатии на кнопку «Ввод» данные и результаты вычисления значения C_V отображаются в окне графика и окне вывода.

Также все полученные данные автоматически записываются в текстовой файл и в файл формата Excel (.xlsx). При нажатии на кнопку «График Excel» открывается окно с таблицей данных и графиком измерений. Нажатие кнопки «Сохранить график» сохраняет окно графика. Нажатие кнопки «Очистить» - очищает все поля ввода данных для нового измерения системы. Работа была предпринята с целью автоматизации получения и расчёта экспериментальных данных изохорной теплоёмкости на основе прибора «Вольтметр универсальный В7-78/1».

Исследован 1% водный раствор хлористого магния по изохорам: $V^{'}$ = 1.044 см^3/г;

$V^{'}$ = 1.1114 см^3/г; в интервале температур соответственно: Т = 93,12 - 106,93^{o}С;

Т = 92,20 – 161,98^{o}С. Получено более 600 точек, результаты представлены в виде рисунков.

При переходе раствора из двухфазного состояния в однофазное, изохорная теплоёмкость претерпевает скачок, что ясно отмечено на рис.3 и 4.

Результаты исследования изохорной теплоёмкости в зависимости от температуры описаны аналитическими зависимостями:

1. $V^{'}$ = 1.0441 см^3/г; $y = 0.191x - 13.61$
2. $V^{'}$ = 1.1114 см^3/г; $y = 0.003x + 3.768$

где : $y – C_v^{дф}$ (кДж/кг·град), x - температура (^{o}С).

для сравнения C_p [13] аналитически можно описать $y = 0.0016x + 3.931$

где : $y – C_p$ (кДж/кг·град), x - температура (^{o}С), температурный интервал Т = 80 – 200 ^{o}С.

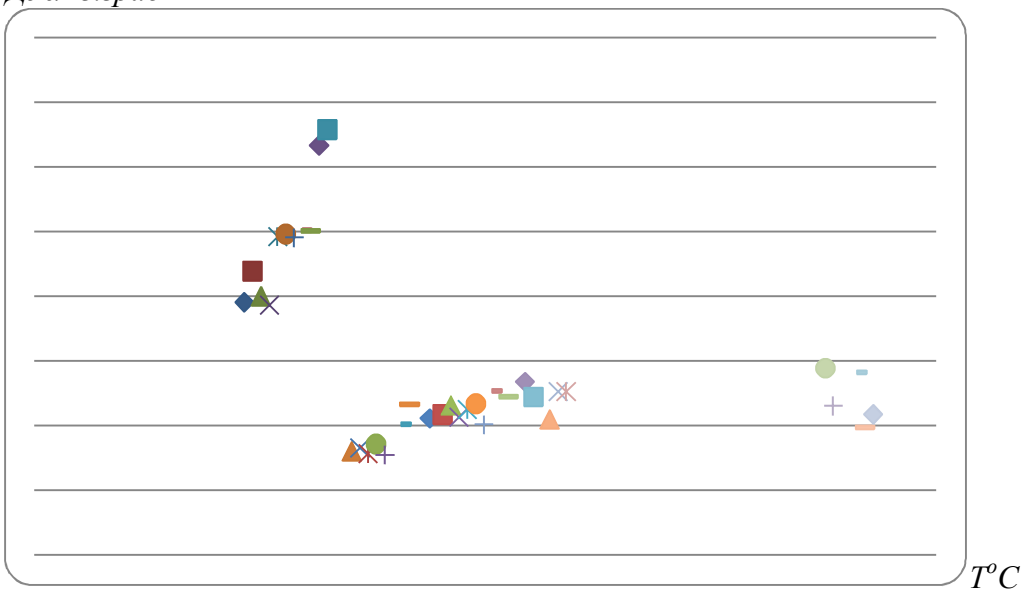


Рис.3. Температурная зависимость C_V: ♦ - 1% водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г)

Практическое значение этих исследований определяется развитием химической промышленности, энергетики, созданием различных тепловых установок и аппаратов, а также развитием теории жидкого состояния и фазового равновесия водно-солевых систем.

Полученные данные изохорной теплоёмкости водных растворов хлористого магния сравнивались с данными по воде и водным растворам NaCl и NaOH, полученными ранее, которые могут быть представлены как модель геотермальной и морской воды [16].

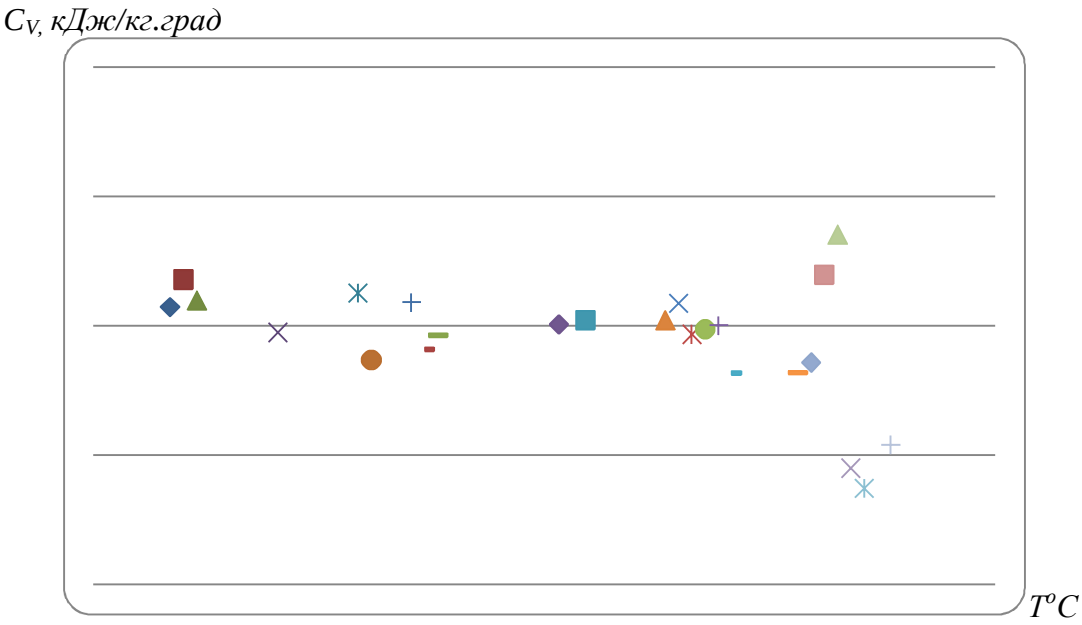


Рис.4. Температурная зависимость C_V: ♦ - 1% водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,1114 см^3/г)

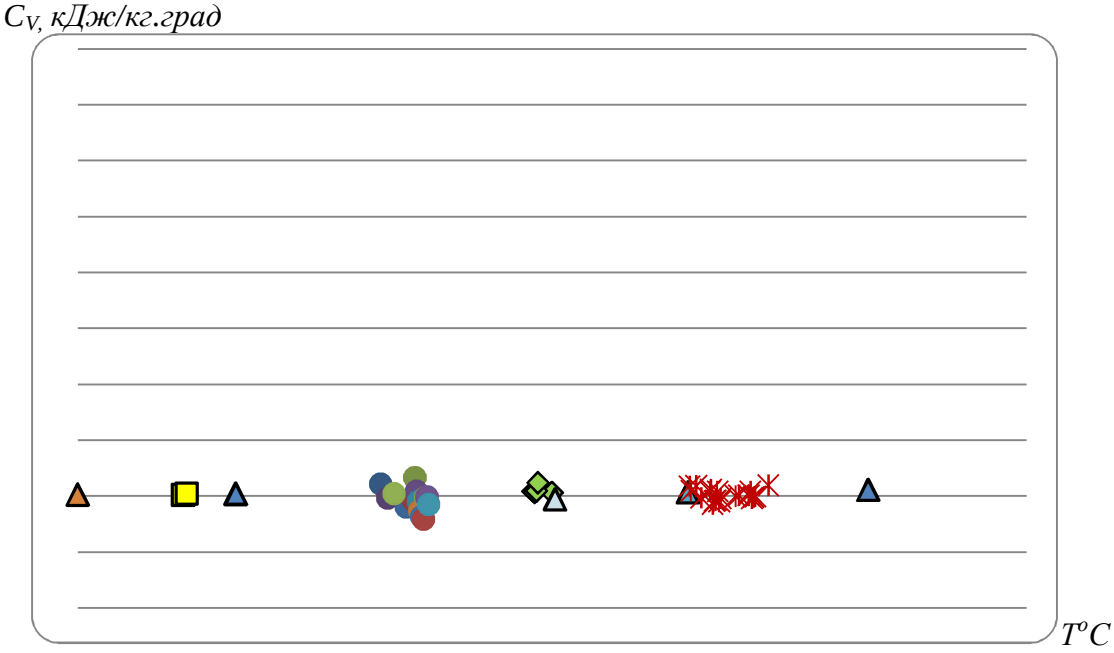


Рис.5. Температурная зависимость C_V, C_p водного раствора $MgCl_2$: ● - 1 % водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г); ■ – на основе методики [14] ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г); ▲ - C_p [15]; ♦, ж - 1 % водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,1114 см^3/г).

Выводы:

1. Анализ данных, полученных в результате расчёта, показывает, что учёт температурной зависимости таких параметров как плотность и теплоёмкость при расчётах существенно влияет на значения критерия эффективности при решении оптимизационных задач, которые необходимо учитывать, ибо в противном случае погрешность вычислений может составить до 20 % , что недопустимо при проведении количественных расчётов.
2. Установлено, что существуют оптимальные режимы эксплуатации и оптимальные параметры различных геотермальных систем, которые однозначно зависят от параметров и геотермических условий конкретного месторождения [6,17].

Литература:

1. *Свалова В.Б.* Геотермальная энергетика в России // Материалы Международной научно-практической конференции. «GEONERGY». Грозный.2015. С.290-302.
2. *Макаров А.А., Фортов В.Е.* Тенденции развития мировой энергетики и энергетическая стратегия России // Вестник Российской академии наук. 2004. Т.24. №3. С. 195-208.
3. *Безруких П.П.* Зачем России возобновляемые источники энергии // Энергия: экономика, техника, экология. 2002. №10. С.2-8.
4. Типы и мощности геотермических установок. Warme und Strom aus der Tiefe. Shuiz Anja. Sonne Wind und Wind und Warme. 2001. №4. P.71-73 (Нем.).
5. *Поваров О.А., Томаров Г.В.* Всемирный геотермальный конгресс // Теплоэнергетика. 2001. №2. С.74-77.
6. *Джаватов Д.К., Дворянчиков В.И.* Температурная зависимость термодинамических параметров геотермальных флюидов в задачах оптимизации геотермальных систем. // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. (Приложение). 2006. №3. С.69-73.
7. *Дворянчиков В.И., Абрамова Е.Г., Абдурашидова А.А.* Изохорная теплоёмкость водных растворов Na_2CO_3 вблизи линии фазового равновесия // Теплофизика и аэромеханика. Новосибирск. 2000. Т.7. №4. С.573-579.
8. *Абдулагатов И.М., Дворянчиков В.И.* Изохорная теплоёмкость бинарных систем $NaOH+H_2O$ и $KOH+H_2O$ вблизи критической точки чистой воды. // Геохимия. Наука. 1994. №1. С.101-110.
9. *Абдулагатов И.М., Дворянчиков В.И.* Термодинамические свойства геотермальных флюидов. // Геохимия. Наука. 1995. №5. С.612-620.
10. *Abdulagatov I.M., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N.* Measurements of the heat capacity at constant volume of H_2O and (H_2O+ KNO_3) // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V.29. P.1387-1407.
11. *Abdulagatov I.M., Rabinovich V.A., Dvoryanchikov V.I.* Thermodynamic Properties of Fluid Mixtures Neat the Critical Point. Begelle House. New York. Wallingford (UK). 1999. 350p.
12. *Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Шихахмедова Д.П.* Изохорная теплоёмкость водных растворов хлористого кальция. // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. 2015. №3. (Принята к печати).
13. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г.* Изохорная теплоёмкость воды и водяного пара. Махачкала. 1969. 216с.
14. *Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Алиев М.М.* Установка ДТА с аналогово-цифровым преобразователем. / XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). Санкт-Петербург. Россия. 23-28 сентября 2013. С. 397-404.
15. *Senay Likke and LeRoy A. Bromley.* Heat Capacities of Aqueous NaCl, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ and Na_2SO_4, Solutions Between 80° and 200°C. // Journal of Chemica and Engineering Data. 1973. Vol. 18. №2. P. 189-195.
16. *Дворянчиков В.И.* Термодинамические свойства геотермальных флюидов используемых в теплоэнергетике // Материалы науч. симп-ма «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». Москва. 2013. С.133-138.
17. *Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К.* Температурная зависимость термодинамических параметров геотермальных флюидов применительно к задачам оптимизации геотермальных систем. // Труды Института геологии ДНЦ РАН. 2009. №55. С 186-188.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ МЕТАНОЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.

Махачкалинский филиал ООО «Газпром проектирование»;
Махачкала, Россия; 367000, ул. Даниялова А.Д., 23; e-mail: sarkar55@mail.ru

В статье приведены результаты научно-исследовательских работ по разработке технологии тонкой очистки метанолсодержащих производственных сточных вод предприятий добычи и транспорта газа, а также оценке экологического и экономического эффекта от ее внедрения на действующих российских предприятиях

На предприятиях нефтегазового комплекса России метанол широко используется для предупреждения и ликвидации гидратных отложений в системах добычи, промыслового сбора углеводородов, на установках подготовки природного газа к транспорту. Содержание метанола в производственных растворах, образующихся после его применения, колеблется в среднем в диапазоне 30-50 масс. %. Ежегодный объем метанолсодержащих производственных сточных вод только газовой промышленности составляет около 50 млн.м^3.

Метанол относится к веществам второго класса опасности. Для предотвращения вредного воздействия на окружающую среду сбрасываемые метанолсодержащие воды требуют дополнительной очистки. В зависимости от концентрации метанола используются различные подходы к переработке метанолсодержащих сточных вод и регенерации метанола /1,2/. Анализ показал, что применяемые на практике методы имеют ряд недостатков и не отвечают современным экологическим требованиям. В связи с этим, нами разработана технология тонкой очистки метанолсодержащих сточных вод объектов добычи и транспорта газа, предусматривающая доведение концентрации в сбрасываемых водах до требований ПДК и регенерацию метанола для вторичного использования на производстве /3,5/.

Технология основана на преобразовании метанола в летучее и нерастворимое в воде соединение метилнитрит, который легко удаляется из воды в газовую фазу. Процесс осуществляется за счет введения в подкисленную сточную воду нитрита натрия. Образующийся метилнитрит перерабатывается с получением метанола и нитрита натрия. Последний возвращается в начало технологического цикла.

Процесс проходит по следующим уравнениям реакции:

- реакция образования метилнитрита

$$CH_3OH + NaNO_2 + HCl \rightarrow CH_3ONO\uparrow + NaCl + H_2O \quad (1)$$

- реакция абсорбции метилнитрита и регенерации метанола

$$CH_3ONO + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaNO_2 \quad (2)$$

Исследования проводились с использованием, как модельных растворов, так и производственных сточных вод. Технологическая схема включает следующие стадии:

- подкисление воды;
- очистка воды от метанола и получение метилнитрита;
- абсорбция и гидролиз метилнитрита;

- регенерация метанола и нитрита натрия;
- нейтрализация отработанных вод.

Принципиальная технологическая схема очистки метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола приведена на рис.1.

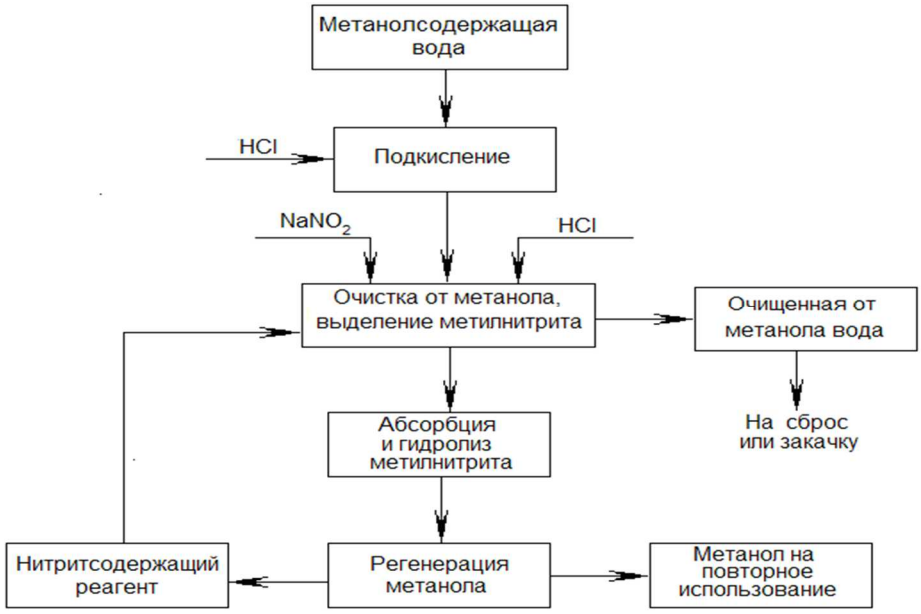


Рис.1. Принципиальная технологическая схема тонкой очистки метанолсодержащих производственных сточных вод

Для проведения очистки в предварительно подкисленную до pH среды 3,4-4,0 метанолсодержащую воду вводят нитрит натрия и расчетное количество соляной кислоты. Мольное соотношение нитрита натрия и соляной кислоты к метанолу равно 1,02-1,08. В кислой среде реакция образования метилнитрита проходит количественно и тем самым обеспечивается полная очистка вод от метанола. По мере накопления метилнитрит направляется на абсорбцию, которую осуществляют в противотиворок охлажденным до комнатной температуры сорбентом. В качестве сорбента применяют раствор гидроксида натрия. В щелочной среде метилнитрит гидролизуется с образованием метанола и нитрита натрия. Из гидролизата метанол регенерируют методом фракционной перегонки – выделения из отработанного раствора абсорбента компонентов смеси. Кубовый остаток после регенерации метанола, содержащий нитрит натрия, по замкнутой схеме возвращают в начало технологического процесса.

Целевой товарный продукт – регенерированный метанол с содержанием 70% метанола направляется потребителю для вторичного использования. Очищенная от метанола вода нейтрализуется щелочным раствором и направляется на сброс или закачку в пласт. Остаточное содержание метанола в очищенной воде соответствует уровню ПДК и составляет менее 3 мг/дм^3. При низкой минерализации её можно сбрасывать на рельеф местности или в водные объекты, т.к. содержание метанола в них находится в пределах ПДК.

Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса тонкой очистки метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола (рис.2).

Основными преимуществами предлагаемой технологии являются:
- очистка сточных вод от метанола до уровня ПДК;
- полнота регенерации метанола и основного реагента (нитрита натрия);
- возможность очистки сточных вод с высокой минерализацией и содержанием

метанола;
- простота аппаратурного оформления.

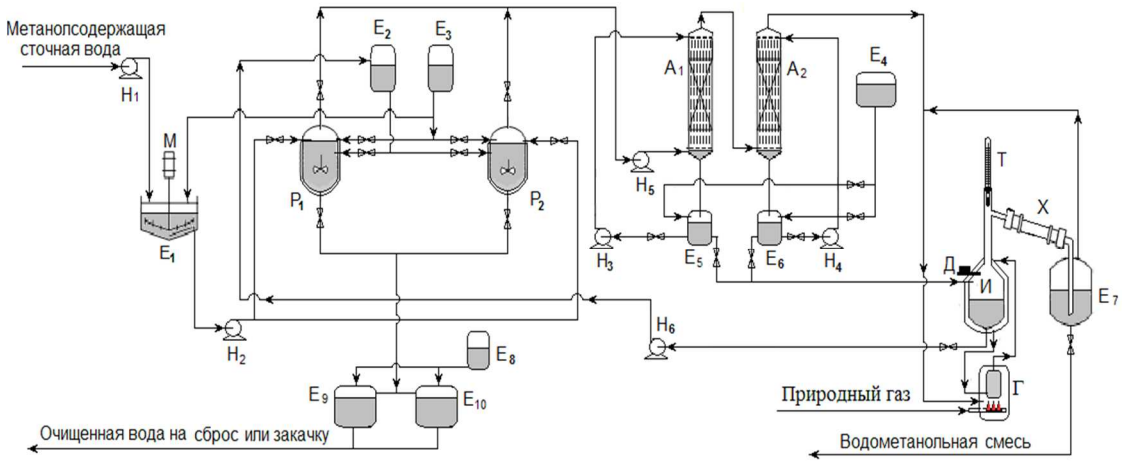


Рис.2. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема тонкой очистки метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола

В случае больших исходных концентраций метанола предусматривается стадия предварительной ректификации с целью регенерации основной части метанола с последующей доочисткой предлагаемым методом.

Для определения экономической целесообразности внедрения предлагаемой технологии проведена оценка эффективности инвестиций в создание установок по тонкой очистке метанолсодержащих производственных сточных вод на действующих производствах: Астраханском НГКМ и КС «Краснодарская» ООО «Газпром трансгаз-Кубань».

Рассмотрены три варианты внедрения разработанной технологии.

Первый вариант предусматривает очистку метанолсодержащих сточных вод и последующую регенерацию метанола из метанолсодержащих сточных вод с низким содержанием метанола (5,1 г/дм^3) предлагаемым методом. В качестве характерного объекта выбрана производственная сточная вода Астраханского НГКМ.

Второй вариант предусматривает очистку метанолсодержащих сточных вод с высоким содержанием метанола (500 г/дм^3 и более) с предварительной регенерацией основной части метанола центробежным контактором и последующей очисткой воды предлагаемым методом до ПДК с дополнительной регенерацией метанола из подтоварной сточной воды Краснодарской КС ООО «Газпром трансгаз-Кубань».

Третий вариант аналогичен второму, только для регенерации основной части метанола предусматривается использование классической ректификационной колонны.

Основные технико-экономические показатели процесса очистки метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола по вариантам приведены в табл.1.

Сводные показатели экономической эффективности создания установок по тонкой очистке метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола приведены в табл.2.

Показатели экономической эффективности по первому варианту создания установки по очистке метанолсодержащих вод и регенерации метанола находятся на грани приемлемых значений: дисконтированный срок окупаемости инвестиций

– 18,5 лет при жизненном цикле проекта – 20 лет, внутренняя норма доходности – 10,6 % при норме дисконта – 10%, индекс дисконтированной доходности инвестиций – 1,04 отн. ед. Из этого следует, что внедрение разработанной технологии применительно к метанолсодержащим сточным водам с низким содержанием метанола практически не будет иметь коммерческого дохода. Поэтому данный вариант может быть предложен к реализации только с точки зрения решения экологических проблем водоотведения. Коммерчески эффективным данный вариант внедрения предложенной технологии станет при условии реализации планов Правительства РФ по увеличению размеров платежей за выбросы вредных веществ в окружающую среду примерно в 50 раз. При этом всю массу загрязняющих веществ планируется учитывать как сверхнормативную. В этом случае показатели коммерческого эффекта увеличатся кратно.

Таблица 1. Основные технико-экономические показатели вариантов очистки метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола

Показатели	Ед. изм.	Значение показателей		
		1 вариант	2 вариант	3 вариант
1. Среднее содержание метанола в воде	г/дм^3	5,1	500	500
2. Объем производственных сточных вод	тыс. м^3	17,75	1,17	1,17
3. Товарная продукция (метанол технический ГОСТ 2222-95)	т/год	88,75	579,43	579,43
4. Инвестиции	млн. руб.	9,69	12,15	31,97
5. Выручка	млн. руб.	0,75	4,93	4,93
6. Снижение экологических платежей	млн. руб.	4,48	-	-
7. Снижение затрат на утилизацию метанолсодержащей воды	млн. руб.	-	4,72	4,72

Таблица 2. Показатели экономической эффективности создания установок по очистке метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола

Показатели	Ед. изм.	Значение показателей		
		1 вариант	2 вариант	3 вариант
1. Себестоимость очистки 1 м^3 воды	тыс. руб.	0,25	2,19	3,61
2. Себестоимость регенерации 1 т метанола (в пересчете на 100% метанол)	тыс. руб.	50,32	0,49	0,81
3. Показатели эффективности инвестиций:				
- чистый дисконтированный доход	млн. руб.	0,27	44,11	24,92
- дисконтированный срок окупаемости	лет	18,53	1,98	6,13
- индекс дисконтированной доходности	отн. ед.	1,04	8,86	2,12
- внутренняя норма доходности	%	10,55	108,58	25,40

По второму и третьему вариантам показатели экономической эффективности достаточно высоки. Реализуемость второго варианта

ограничивается не апробированностью в промышленных условиях технологического оборудования по предварительной регенерацией основной части метанола. Третий вариант для предварительной регенерации метанола предусматривает использование классической ректификационной колонны. Технология ректификации метанолсодержащих вод с высоким содержанием метанола хорошо отработана и применяется на объектах добычи и транспорта газа. Это делает данный вариант внедрения предлагаемой технологии наиболее предпочтительным.

В результате маркетинговых исследований выявлены также благоприятные рыночные предпосылки для производства метанола в России. Рынок метанола имеет хорошие перспективы развития благодаря богатой сырьевой базе и развитию потребляющих секторов промышленности.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о технической возможности, экологической и экономической целесообразности создания установок по тонкой очистке метанолсодержащих производственных сточных вод и регенерации метанола на объектах добычи и транспортировки газа. Внедрение разработанной технологии позволит улучшить экологическую обстановку в районах эксплуатации объектов, снизить экологические платежи и штрафы, получить дополнительный доход за счет возврата метанола в технологический цикл.

Литература:

1. *Бухгалтер Э.Б.* Метанол и его использование в газовой промышленности. - М.: Недра, 1968. – 238 с.
2. *Мурзаков Б.Г., Акопова Г.С., Маркина П.А.* Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод // Журнал «Газовая промышленность». – 2006. – № 3.
3. Разработка технологии тонкой очистки метанолсодержащих попутных вод газоконденсатных месторождений. Этап 1. Разработка технологии тонкой очистки метанолсодержащих попутных вод газоконденсатных месторождений: отчет о НИР / ООО «НПЦ Подземгидроминерал»; испол. Ахмедов М.И. [и др.]. – М., 2010. – 135 с.
4. Разработка технологии тонкой очистки метанолсодержащих попутных вод газоконденсатных месторождений. Этап 2. Разработка технологического регламента на проектирование установки по глубокой очистке метанолсодержащих попутных вод газоконденсатных месторождений и регенерации метанола: отчет о НИР / ООО «НПЦ Подземгидроминерал»; испол. Ахмедов М.И. [и др.]. – М., 2011. – 137 с.
5. Разработка технологии тонкой очистки метанолсодержащих попутных вод газоконденсатных месторождений. Этап 3. Разработка технико-экономической оценки тонкой очистки метанолсодержащих попутных вод: отчет о НИР / ООО «НПЦ Подземгидроминерал»; испол. Ахмедов М.И. [и др.]. – М., 2010. – 119 с.

СОЛНЕЧНЫЙ КОЛЛЕКТОР ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Искендеров Э.Г.[1], Омарова С.М.[2], Вердиева З.Н.[3], Казанбеков В.Р.[3]

[1]*Филиал ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: elisk13@mail.ru*

[2]*Московский государственный машиностроительный университет (Мами); Москва, Россия; 107023, ул. Б.Семёновская, 38.*

[3]*ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет; Махачкала, Россия; 367025, ул.М.Гаджиева, 43а.*

Предложен комбинированный солнечный коллектор для горячего водоснабжения, где помимо теплоносителя, солнечную радиацию аккумулируют фазопереходные материалы из кристаллогидратов

Существуют различные модификации солнечных коллекторов для горячего водоснабжения [1]. Изначально солнечный коллектор представлял собой плоскую отопительную батарейку, помещенную в металлический кожух, теплоизолированную снизу и с боков, сверху коллектор накрыт стеклом и сторона, обращенная к солнцу, покрашена черным цветом. Теплоносителем в них служит вода. Как правило, в солнечных установках для горячего водоснабжения предусматривают тепловой аккумулятор обычно емкость, заполненную водой.

В ряде работ предложены солнечные коллектора для горячего водоснабжения, отличительной особенностью, которых является то, что вместо стекла используется стеклопласт, теплоприемником вместо плоской отопительной батарейки используется змеевик, изготовленный из стальных труб. Недостатком таких модификации является, то, что между трубами, из которых изготовлен змеевик, остается много неиспользованного пространства.

Целью настоящей работы является разработка солнечной панели для горячего водоснабжения способного поглощать большее количество солнечной радиации и продление времени нагрева воды за счет введения в ее конструкцию теплоаккумулирующего материала.

Для аккумулирования низкопотенциального тепла (до 100 ºС) наиболее подходящими являются кристаллогидраты. Однако кристаллогидраты в чистом виде подвержены переохлаждению и к тому же не выдерживают циклы плавления↔ кристаллизации. Нестабильность плавления↔ кристаллизации тем, что связанная вода в кристаллогидрате испаряется, и при охлаждении капельки воды остаются на стенках сосуда и не сразу переходят в состав соединения, это приводит к дисбалансу состава кристаллогидрата.

В последние годы усилиями работ Краснодарской школы физико-химического анализа (Кубанский технологический институт) [2], в лаборатории аккумулирования низкопотенциального тепла и солнечной энергии (ФО ИВТ РАН) [3], разработаны серия составов из кристаллогидратов с различными добавками, предотвращающие расслаивание, переохлаждении и выдерживающие многократность циклов плавление↔ кристаллизация. Эти составы многоцелевого использования, могут быть применены в теплицах, сушилках для поддержания комфортной температуры окружающей среды, в условиях дальнего севера в зимний период для обогрева двигателей внутреннего сгорания перед запуском, в солнечных водонагревательных установках и т.д.

Следует отметить, что в конструкциях солнечных батареек предназначенных для горячего водоснабжения, непосредственно на панели

принимающей солнечную радиацию не предусмотрены теплоаккумулирующие материалы. Солнечные коллектора в конструкции, которых будут предусмотрены фазопереходные материалы, способствовали бы большей производительности горячей воды, за счет теплоемкости и энтальпий плавлений теплоаккумулирующих материалов. В этой связи нами предлагается солнечный коллектор, где на панели принимающей солнечную радиацию размещены запаянные трубы с теплоаккумулирующим материалом из кристаллогидратов. Схема устройства солнечного коллектора представлена на рис.1.

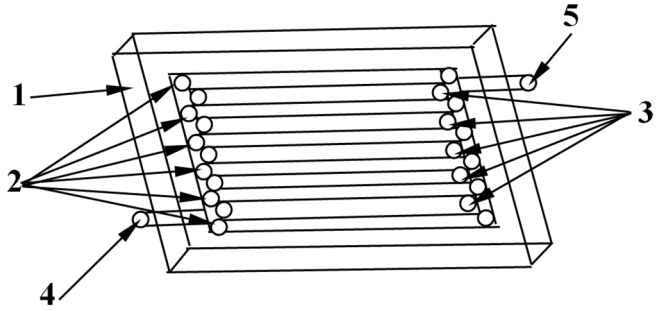


Рис.1. Солнечный коллектор для горячего водоснабжения с теплоаккумулирующим материалом (1 – металлический кожух коллектора; 2 – змеевик для теплоносителя. 3 – запаянные сосуды с теплоаккумулирующим материалом; 4, 5 – отводы для подачи и отбора холодной и горячей воды, соответственно)

В настоящее время работы по усовершенствованию конструкции солнечного коллектора и подбору оптимального теплоаккумулирующего материала с необходимой температурой фазового перехода продолжаются.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. М.: Физматлит. 2010. 256 с.
2. *Данилин В.Н.* Физическая химия тепловых аккумуляторов // Краснодар. – КПИ, 1981. 90 с.
3. *Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н.* Теплоаккумулирующие составы на основе кристаллогидратов// Материалы III Межд. конф. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2014 . 328-330 с.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДОУГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

Расулов С.М, Исаев И.А, Оракова С.М.

ФГБУН Институт физики им.Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия 367003, ул. М.Ярагского, 94; e-mail: isaevilyas@yandex.ru

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем (н.гексан- вода, н.пентан-вода) на основе экспериментальных измерений PVTx – свойств в температурном интервале 300 – 680К, давлениях до 60МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема.

В недрах Земли газовые и нефтяные залежи находятся в непосредственном контакте с водой при высоких параметрах состояния. Быстрое развитие нефтепереработки и нефтехимии приводит к созданию обширной номенклатуры новых нефтепродуктов. Надежная информация о теплофизических свойствах этих веществ имеет важное значение при разработке новых технологических процессов, проектировании новых видов тепло и масса обменных аппаратов, для корректных расчетов при товарных операциях. Так как нефть и газ различных месторождений по составу отличаются друг от друга, то соответственно отличается их фазовое поведение. Единственной возможностью изучения фазового поведения сложных систем является эксперимент. Растворимость углеводородов в воде, фазовое равновесие в таких системах имеют большое значение для технологии добычи газа и нефти. Крайне мало экспериментальных исследований фазовых равновесий и термических свойств водноуглеводородных систем при высоких температурах и давлениях [1-8]. Имеющиеся исследования являются не систематическими, отрывочными. Это видимо обусловлено тем, что термобарические условия для таких экспериментов являются тяжелыми и трудоемкими.

Существующие теоретические модели [9-13] описывают общие закономерности в фазовом поведении таких сложных систем, но не позволяют сделать количественную оценку даже для бинарных систем углеводород-вода. В связи с этим целесообразно исследовать бинарные системы углеводородов и воды, а затем на их основе используя различные закономерности, рассчитать свойства смесей нефти и воды при параметрах состояния соответствующих пластовым условиям.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем (н.гексан- вода, н.пентан-вода) на основе измерения PVTx – свойств в температурном интервале 300 – 680К, давлениях до 60МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема. Измерения PVTx-свойств охватывают широ-кую область параметров состояния, включая области равновесий жидкость-жидкость (ж.-ж.), жидкость-газ (ж.-г.), критическую и сверхкритическую области. Термические свойства системы н.-гексан-вода получены для одиннадцати значений концентрации воды (в мольных долях) : 0,166; 0,201; 0,234; 0,257; 0,347; 0,615; 0,827; 0,918; 0,935; 0,964 и 0,977, и системы н.пентан-вода получены для пятнадцати значений концентрации воды : 0,110; 0,143; 0,174; 0,203; 0,209; 0,214; 0,572; 0,800; 0,862; 0,881; 0,903; 0,925; 0,942; 0,973 и 0,987. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных

изохор.

Измерения PVT - свойств бинарной смеси н-пентан + вода и смеси н-гексан + вода осуществлены с помощью пьезометра постоянного объема [14]. Пьезометр постоянного объема представляет собой трубку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 8.721 ± 0.003 мм, длиной 394 мм, толщиной стенки 2,7 мм с неоднородностью внутренней поверхности не более 2.4 мкм. На одном торце трубки установлен мембранный нуль датчик чувствительностью 0.005 МПа, на другом запорный вентиль. Для выравнивания температуры вдоль пьезометра на трубку надет массивный медный блок посредством горячей прессовки. На торцах и в средней части медного блока просверлены отверстия для размещения контрольных и измерительных термопар и термосопротивления ПТС-10. Нагрев осуществляется трехсекционной печью5 высотой 500 мм. Температура регулировалась автоматически с помощью трех терморегуляторов ВРТ-3: один терморегулятор поддерживает общую температуру системы с погрешностью 0.01 К, два других контролируют нулевой градиент вдоль трубки. Погрешность измерения температуры составляет ±0.014 К. Падающий груз также изготовлен из 12Х18Н10Т и имеет форму цилиндра с конусовидными концами. В центре груза установлен постоянный магнит, который удерживает груз в верхнем положении благодаря включенному электромагниту. При отключении электромагнита груз свободно падает вниз, перемешивая исследуемую жидкость. Поворот системы на 180° возвращает груз в исходное положение.

Давление в объеме пьезометра регистрируется мембранным датчиком и измеряется стрелочным образцовым манометром ($P < 1$ МПа) и грузопоршневым манометром МП-600 ($P > 1$ МПа) с точностью 0.05%. Объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде, составлял 21.160 ± 0.025 $см^3$ при температуре ~20°С. Для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно поворачиваться на 180°. Для компенсации теплоотвода по полуосям на них наматывался нагреватель **,** мощность которого регулировалась в зависимости от показаний дифференциальной термопары. Заполнение пьезометра проводилось под вакуумом через вентиль на торце пьезометра.

Запорный вентиль имел два автономных выхода в виде капилляров из нержавеющей стали для получения в пьезометре вакуума и заправки его жидкостью в виде капилляров из нержавеющей стали.

Вакуумный выход соединялся с насосом, а капилляр для заправки, снабженный пробкой, опускался в пикнометр с исследуемой жидкостью. Изначально выход для заправки был закрыт и система откачивалась вакуумным насосом. Далее вакуумный выход закрывался и открывался выход для заправки. При этом раствор полностью перетекал из пикнометра в пьезометр. Нагревание пикнометра до 70-80°С обеспечивало прохождение всей жидкости в пьезометр. После этого закрывался выход для заправки. Для того чтобы убедиться, что вся жидкость втянулась в пьезометр, измерялась масса пикнометра до и после заправки. Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Для подготовки смеси были использованы деаэрированная воду с электропроводностью 5,56 $мкСм.м^{-1}$, н-пентан и н-гексан марки "х.ч."

Измерения PVT - свойств были проведены в широкой области параметров состояния. Как мы уже говорили для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и

жидкостных изохор (Рис.1). Для большинства измеренных изохор наблюдаются два перегиба или излома. Точки перегиба или излома на P-T диаграмме соответствуют фазовым переходам, происходящих в этих бинарной смесях. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. В зависимости от заполнения пьезометра и от концентрации смеси наблюдаются различные типы фазовых переходов по изохорам. 1: а) Растворение воды в углеводороде (переход жидкость-жидкость); б) переход полученной смеси в пар. 2: а) переход пара углеводорода в жидкость; б) растворение воды в углеводороде. 3: а) переход углеводорода в пар; б) переход воды в пар. 4: а) одновременное растворение воды и углеводорода и переход смеси в пар в верхней конечной критической точке (ВККТ). 5: а) растворение углеводорода в воде (переход жидкость-жидкость); б) переход полученной смеси в пар. 6: переход «флюид-флюид». Поэтому фазовая диаграмма системы углеводород - вода имеет достаточно сложный вид (Рис.2,4).

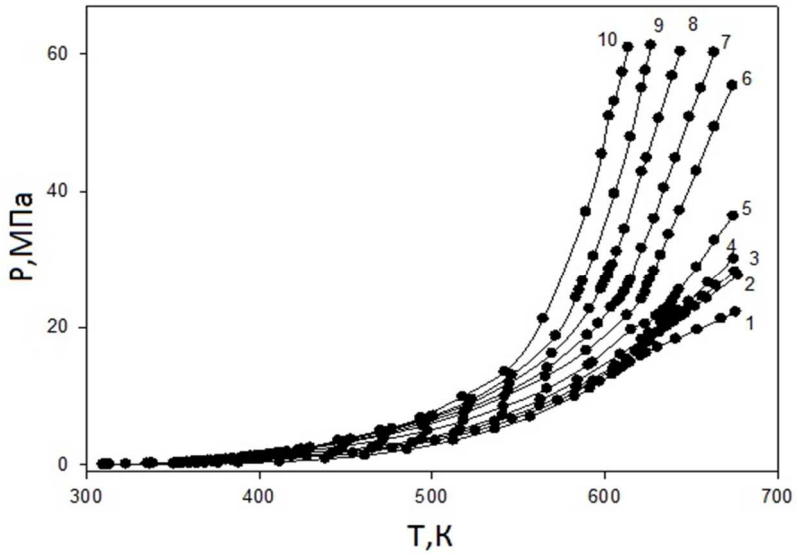


Рис. 1. Экспериментальная зависимость давления от температуры смеси $0.987H_2O + 0.013$н-C_5H_{12} (мол. доли) вдоль изохор: 1 – 96.94 кг/м^3; 2 – 193.9 кг/м^3; 3 – 290.8 кг/м^3; 4 – 387.8 кг/м^3;5 – 484.69 кг/м^3; 6 - 581.6 кг/м^3; 7 - 613.6 кг/м^3; 8 - 644.8 кг/м^3; 9-678.56 кг/м^3; 10 - 707.6 кг/м^3

Критическая диаграмма системы углеводород-вода в зависимости от концентрации можно разделить на три участка. Первый участок охватывает область от чистого углеводорода до концентрации, соответствующей ВККТ. В этой области линии фазовых переходов ж.-ж. (растворение воды в углеводороде, т.е. трехфазная линия) и ж.-г. и их критические параметры в области малых концентраций воды по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг другу. При концентрации, равном 0,257 для системы н.гексан-вода и 0,209 для системы н.пентан-вода, линии фазового равновесия ж.-ж. и ж.-г. Имеют общую точку касания и критические параметры их совпадают.

Эта точка является точкой, где сосуществуют все три фазы: углеводородная жидкость, водная жидкость и пар. Критические параметры этой точки для системы н.пентан-вода имеют значения $T_к$ = 463,8 К и $P_к$ = 4,57 МПа, а для истемы н.гексан-вода – $T_к$ = 495,3 К и $P_к$ = 5,28 МПа, которые хорошо согласуются с литературными данными [1-5]. Изменение состояний в смеси мож но объяснить с помощью микроскопических явлений в смесях, происходящих в зависимости от изменения внешних полей (температуры, давления).Второй участок - это выше концентрации, соответствующей ВККТ, и до 0.882 м.д. воды.

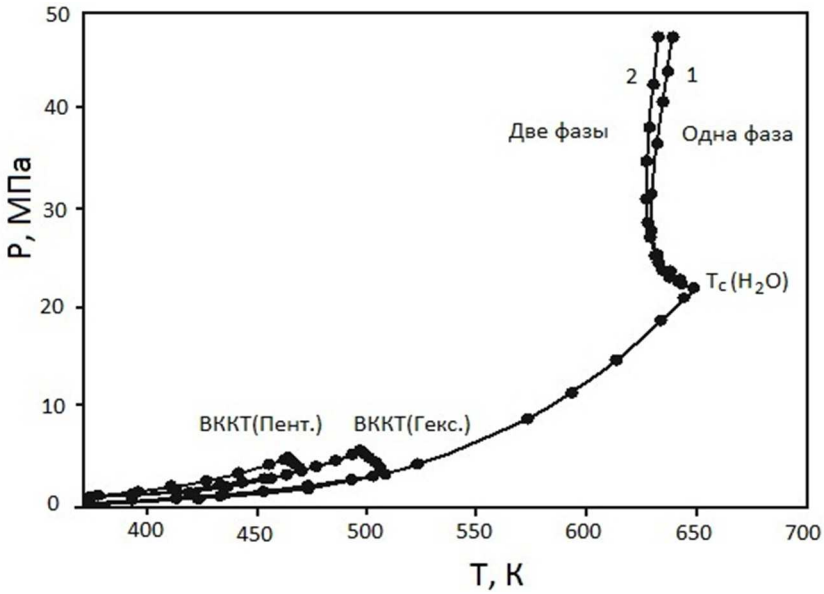


Рис.2. P-T критическая диаграмма н.гексан-вода и н.пентан -вода. 1 и 2 -верхние области критической линии, соответственно, для пентана и гексана

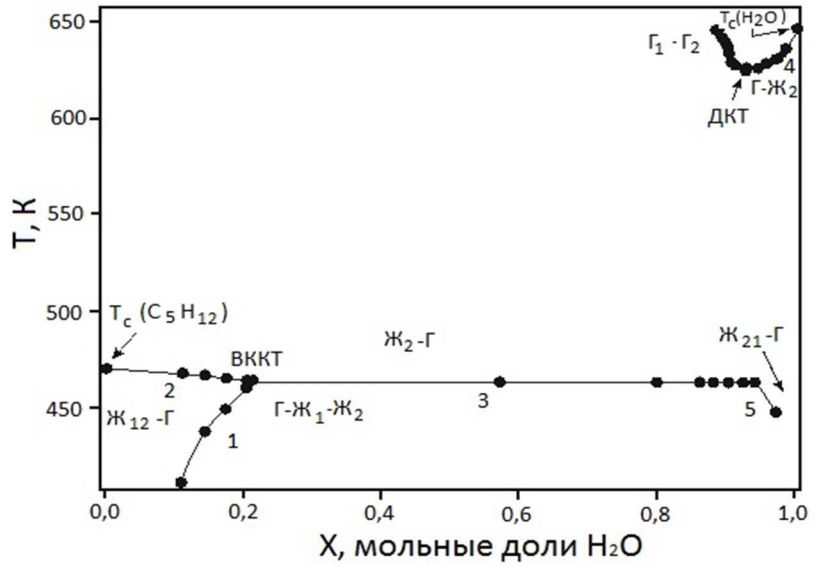


Рис.3. T-x критическая диаграмма системы н.пентан-вода. 1; 3 и 5-трехфазные линии равновесия; 2 и 4 - нижняя и верхняя, соответственно, области критической линии

В этой области по изохоре вначале происходит переход углеводородной жидкости в пар, линии фазового равновесия которых представлены на Рис.5 (1-5), а дальше переход водной жидкости в пар. Критические давления и температуры перехода углеводородной жидкости в пар такие же как для ВККТ вплоть до больших концентраций воды в смеси, хотя критические плотности отличаются. Зависимость P(T) (Рис.4) является гладкой и монотонной, без каких либо особенностей. Для этих концентраций на фазовых диаграммах критические условия перехода жидкость-пар не реализуются. Для концентраций выше 0.882м.д. воды первый переход соответствует растворению углеводорода в воде (переход жидкость-жидкость), линии фазового равновесия которых приведены на Рис.5 (6-10). Критические параметры этого перехода с увеличением концентрации воды уменьшаются аналогично области малых концентраций воды, где параметры трехфазной линии уменьшаются с увеличением концентрации углеводорода. Второй переход в области концентраций выше 0.882 м.д. воды соответствует переходу водной жидкости в пар. При этом (Рис.4) на изоплетах

проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум и они приобретают S-образный вид. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличиваются. В области высокого давления все изоплеты показывают крутой подъем. На верхней области (Рис.3) критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрации 0,935 и 0,925м.д. соответственно для смеси с пентаном и гексаном. Точка, соответствующая минимуму температуры, разделяет двухфазную область на две части. Правая часть соответствует равновесию ж.-г. и при повышении температуры смыкается с критической точкой воды, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию «флюид-флюид» второго типа и продолжает выше критической температуры воды. Точка, где смыкаются кривые «флюид-флюид» и ж.-п. называется двойной критической точкой (ДКТ). На Р-Т диаграмме область фазового равновесия «флюид-флюид» ограничена кривой, идущей от ДКТ в сторону более высоких Т и Р, и изотермой, идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. Кривая 1 (Рис.3.) отвечает составу жидкой фазы($ж_1$), находящейся в трехфазном равновесии ($ж_1$-$ж_2$-г). Состав второй жидкой фазы ($ж_2$), находящийся в трехфазном равновесии, показан прямой 5, проведенной через экспериментальные точки в области высокого содержания воды. Горизонтальная прямая 3 соответствует трехфазной линии, нонвариантному равновесию ВККТ ($ж_1$-г-$ж_2$) и фазы ($ж_1$-г). Эта линия является линией фазового перехода углеводородная жидкость в пар в присутствии водной жидкости.

С увеличением числа атомов углерода в углеводороде критическая кривая сдвинута к низким давлениям и к высоким значениям концентрации воды. Для ДКТ систем н-пентан + вода и н-гексан + вода получены параметры T_c=625,5К, P_c=33,7МПа и T_c=627,7К, P_c=30,9МПа соответственно, которые хорошо согласуются с литературными данными [2,3].

Все сказанное приводит к выводу, что фазовая картина смесей воды с пен-таном и гексаном относится к третьему типу по классификации Скотта и Ван-Ко-нинен бурга. Фазовая диаграмма III типа разбивается на 3 температурные области: область нижней ветви критических точек ($ж_1$-г), область отсутствия критических точек фазового перехода ж.-г. и область верхней ветви критических точек (Рис.3).

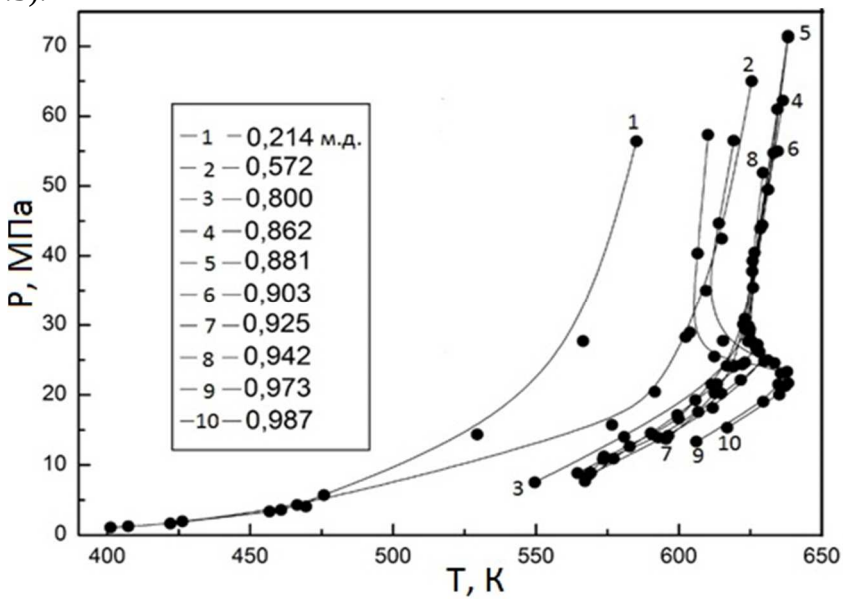


Рис.4. Линии фазового равновесия водная жидкость – газ системы вода- пентан для различных концентраций воды

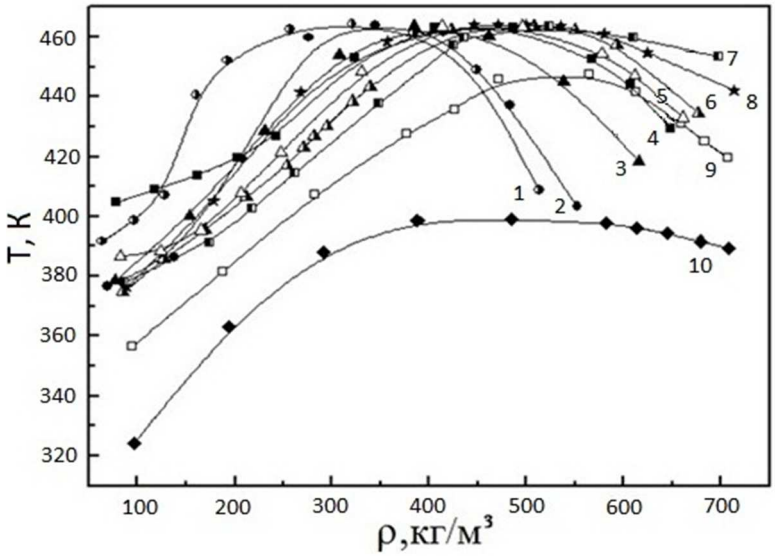


Рис.5. Линии фазового равновесия углеводородная жидкость-газ (1-5) и жидкость-жидкость (6-10) системы вода-пентан с концентрациями в мольных долях H_2O: 1 - 0,214; 2 - 0,572; 3 - 0,80; 4 - 0,862; 5 - 0,881; 6 - 0,903; 7 - 0,925; 8 - 0,942; 9 - 0,973; 10 - 0.987

Литература:

1. *Базаев А.Р., Скрипка В.Г., Намиот А.Ю.* Объемные свойства фазовых растворов водяного пара с н.гексаном и н.октаном// Журнал физической химии. 1975, №5. С.1339.
2. *De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N.* Equilibria and critical phenomena in fluid (n-hexane+water) systems at high pressures and temperatures// J.Chem. Thermodyn. 1982. V.14. P.83-91.
3. *De Loos Th.W., van Dorp J.H., Lichtenthaler R.N.* Phase equilibria and critical phenomena in fluid (n-alkane + water) systems at high pressures and temperatures// Fluid Phase Equil. 1983. V.10. P.279-287.
4. *Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U.* High-pressure phase equilibria and critical curves of (water + n-butane) and (water + n-hexane) at temperatures to 700K and pressures to 300Mpa// J. Chem. Thermodyn. 1991. V.23. P.105-112.
5. *Brunner E.* Fluid mixtures at high pressures. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures// J.Chem. Thermodyn. 1990. V.22. P.335.
6. *Kamilov I.K., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Rasulov A.R., Milikhina E.I.* Liquid-Liquid-Vvapor, Liquid-Liquid, and Liquid-Vapor Phase Transitions in Aqueous n-Hexane Mixtures from Isochoric Heat Capacity Measurements// J. Chem. Eng. Data 2001. V.46. P.1556-1567.
7. *V.A.Mirskaya, D.A.Nazarevich, N.V.Ibavov.* Isochoric heat capacity and PVT properties of binary azeotropic system n-heptane-water.//Abstracts of XIX International conference on chemical
8. *Roof J.G.* Three-phase critical point in hydrocarbon – water systems// J. Chem. and Eng. Data. 1970. V.15. №2. P.301.
9. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М. – Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.
10. *Huron M.J., Vidal J.* New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures// Fluid Phase Equilibria. 1979. V.3. p.255-271.
11. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* Critical lines and phase equilibria in binary van de Waals mixtures// Phil. Trans. Rou. London. 1980. V.298. №A1442. P.495.

12. *Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.* Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam. 1977
13. *Victorov A.I., Frederslund A.A., Smirnova N.A.* Fluid phase tquilibria in water: natural gas component mixtures end their description by the hole group-contribution equation of state // Fluid Phase Equil. 1991. V.66. P.187-210.
14. *Расулов С.М., Хамидов М.М.*// ПТЭ. 1999. С.148.

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ РЕГИОНОВ РОССИИ: ДАГЕСТАН

Андреенко Т.И., Киселева С.В., Шакун В.П.

Географический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
Москва, Россия; 119991, Ленинские горы, 1; e-mail: tanyandr00@mail.ru

В представленном докладе рассмотрены методические подходы и количественные оценки потенциала биоэнергетики. Даны результаты расчета валового энергетического потенциала органических отходов, ежегодно образующихся на территории Республики. В качестве источников органических отходов учтены агропромышленный комплекс и жилищно-коммунальный сектор. Фактологической основой расчетов являются данные Росстата, республиканские статистические материалы экспериментально определенные характеристики энергосодержания различных видов биомассы и нормы образования отходов.

Введение. Несмотря на значительные масштабы развития в мире ветровой и солнечной энергетики, именно биоэнергетика обеспечивает самую большую генерацию энергетических продуктов среди всех возобновляемых источников. В качестве наиболее показательного примера эффективного менеджмента в области биоэнергетики можно рассматривать страны Европейского Союза: в них на долю биоэнергетики приходится почти 64% потребления энергии ВИЭ или 8,16% от конечного потребления энергии (для стран ЕС-27). В условиях ухудшения экономической ситуации на континенте, когда многие европейские страны сократили или вовсе отменили субсидии на производство энергии из биомассы, биоэнергетика демонстрирует устойчивый рост, обеспечивая потребности стран в тепле, электроэнергии и моторном топливе [1, 2]. Объясняется это не только необходимостью замещения ископаемого углеводородного топливного сырья на альтернативные виды и использования местных источников энергии, но в значительной степени и ролью биоэнергетических технологий в утилизации органические остатков и отходов. Действительно, использование отходов производства и потребления во многих случаях способно рентабельно обеспечить энергией районы, удалённые от централизованного энергоснабжения и рекреационные области, в которых использование традиционных источников энергии невозможно или нежелательно. Для своего развития биоэнергетика, как и любая отрасль энергетики, нуждается в надежных ресурсных оценках и прогнозах. В России выполнено ряд работ по детальным оценкам потенциала биомассы регионов [3, 5, 6]. В задачу настоящей работы входила оценка биоэнергетического потенциала некоторых отраслей сельскохозяйственного производства Республики Дагестан (РД) и отходов его жилищно-коммунального комплекса на основе актуальных статистических данных и апробированных методик.

1. Методика оценки ресурсов и валового энергетического потенциала органических отходов сельскохозяйственного производства. Несмотря на то, что Дагестан обладает значительными энергетическими ресурсами: гидроэнергетическим потенциалом горных рек, нефтью, газом, каменным углём и горючими сланцами [7], развитие биоэнергетики в Республике представляется необходимым и перспективным. *Б*иоэнергетический потенциал Дагестана определяется его развитым сельским хозяйством: в Республике успешно развиваются растениеводство, животноводство, перерабатывающая промышленность. В то же время Дагестан, развивая биоэнергетику, не может

идти по пути Германии, где значительная часть пахотных земель отведена под энергетические плантации [1], т.к. для республики характерен недостаток земель, пригодных для ведения сельского хозяйства: в среднем на одного жителя приходится около 0.2 га пашни. В предгорной и горной частях Дагестана достигнуто почти полное освоение удобных земель; неосвоенными остались только высокогорные хребты и склоны, лишенные почвенного покрова. Продолжается общее сокращение земель в расчете на одного жителя из-за роста городов и поселков, строительства дорог, промышленных предприятий, электростанций и инфраструктуры в целом. В этих условиях устойчивая динамика роста на протяжении последних лет аграрного сектора достигается вследствие интенсификации производства, что влечет за собой рост объемов органических отходов, переработка которых становится важной задачей. Именно органические отходы сельскохозяйственного производства могут стать для Республики ресурсом для развития биоэнергетики. Актуальна для Дагестана и проблема утилизации отходов населённых пунктов – твёрдых коммунальных отходов (ТКО, термин введён законом ФЗ от 29.12.2014 г. №458 [8]) и осадков сточных вод (ОСВ). Население Дагестана растёт (за 5 лет, прошедших со Всероссийской переписи населения 2010 года, число жителей Республики выросло на 80 122 человека, городское население увеличилось на 32 177 человек [9]), и проблема переработки ТКО осознаётся обществом и правительством Республики, о чём свидетельствует, в частности, разработка проектов создания мусороперерабатывающих заводов в регионе [10-12].

В качестве источников сырья для биоэнергетического топлива в работе рассматривались твердые коммунальные отходы, осадки сточных вод (ОСВ), отходы растениеводства и животноводства. Расчетная часть работы проводилась на основе показателей сельскохозяйственного производства в РД, представленных в открытых электронных ресурсах Федеральной службы государственной статистики Российской Федерации (в частности, в [13, 14]). Оценки проводились по классической методике, которая использовалась для оценки энергетического потенциала биологических ресурсов Российской Федерации, Украины и других регионов [3-6].

Валовый потенциал биоэнергетики определяется как суммарная энергия Q, содержащаяся во всех видах ресурсов биомассы Q^i, образующихся на территории региона в течение года

$$Q = Q^{\text{АПК}} + Q^{\text{ЖКХ}} = Q^{\text{раст}} + Q^{\text{жив}} + Q^{\text{ТБО}} + Q^{\text{ОСВ}}$$

Для определения энергии, заключенной в биомассе отходов, используются значения массы отходов ($M_i^{раст}$ масса отходов i–й растительной культуры; $M_i^{жив}$ – масса отходов i-го вида животных в регионе; $M^{ТКО}$, $M^{ОСВ}$ – масса ТКО ОСВ, образующихся в регионе), и удельного энергосодержания (или низшей теплоты сгорания) для соответствующих видов биомассы. Доля отходов в общем урожае для различных видов растительных культур, количество отходов от животных, удельное энергосодержание различных видов органических отходов существенно отличаются. Поэтому расчеты энергетического потенциала отходов растениеводства и животноводства проводились по отдельным видам сельскохозяйственных культур и направлениям животноводства.

Масса ежегодно образующихся в регионе органических отходов определялась из годового урожая растительных культур, поголовья скота, годовой массы ТКО и ОСВ соответственно на основе экспериментально определенных норм образования отходов в коммунально-бытовой сфере и

сельскохозяйственном производстве [15]:

$$M_i = N_i * L_i ,$$

где M_i – масса отходов вида *i*; N_i – масса урожая растительной культуры вида *i* /поголовье скота вида *i* /масса ТКО/масса ОСВ; L_i – коэффициент образования отходов для биомассы вида *i*. На основе определенной таким образом массы отходов валовый энергетический потенциал этих отходов определяется как произведение их массы на удельное энергосодержание. Так, валовый энергетический потенциал отходов агропромышленного комплекса определяется как:

$$Q^{\text{АПК}} = \sum_{i=1}^{n} M_i^{\text{АПК}} * K_i^{\text{АПК}} ,$$

где M_i – масса отходов вида *i*; K_i – удельное энергосодержание для отходов растениеводства и животноводства вида *i*. В расчетах были использованы значения норм образования отходов и их удельное энергосодержание из [15, 16].

2. Результаты оценки валового потенциала сельскохозяйственных отходов. Валовый энергетический потенциал отходов растениеводства, приведенный в таблице 1, был оценен нами на основе данных Росстата за 2006-2014 годы [13,14]. Следует отметить, что валовый сбор сельскохозяйственных культур, а следовательно, энергетические ресурсы отходов, существенно варьируется в зависимости от погодных условий и величины посевных площадей. Так, согласно данным Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Дагестан в 2014 году валовой сбор зерновых культур составил 310,8 тыс. тонн, что на 40,8 тыс. тонн или на 15,1 % больше, чем в 2013 году. Кукурузы на зерно собрано 70,0 тыс. тонн, что на 4,1 тыс. тонн больше уровня прошлого года, а риса – 59,6 тыс. тонн, что на 15,2 тыс. тонн больше, чем в 2013 году в основном за счет увеличения площади посева на 4,2 тыс. га и урожайности [19].

Таблица 1. Энергетический потенциал отходов растениеводства Дагестана

Вид культуры растениеводства	Валовый сбор в среднем 2006 - 2014 гг. (тыс. тонн/год)	Энергопотенциал отходов (тыс. т у.т./год)
Зерновые и зернобобовые	252,8	107,4
Их них:		
- пшеница (озимая и яровая)	99,1	42,1
- рожь (озимая и яровая)	1,0	0,4
- тритикале (озимое и яровое)	2,3	1,0
- ячмень	46,3	19,7
- овёс	2,8	1,2
- просо	0,1	0,04
- рис	35,7	15,2
- кукуруза	68,1	38,2
Подсолнечник	8,2	13,9
Рапс	0,1	0,1

Важно проводить оценки биоэнергетического потенциала сельскохозяйственных отходов на уровне районов республики, однако для этого требуется гораздо более детальная статистика, которая недоступна на уровне Росстата. Имеющиеся у авторов данные позволили рассчитать, в частности, энергетический потенциал отходов зерновых культур для трех районов

Республики, получивших максимальный валовый сбор зерновых в 2014 г. Максимальное производство зерна было получено в Кизлярском (80,3 тыс. тонн), Хасавюртовском (47,6 тыс. тонн) и Карабудахкентском (28,3 тыс.тонн) районах, что в сумме составляет 50,3 % от общего республиканского показателя (таблица 2). Именно эти районы можно рассматривать как перспективные территории, для переработки отходов растениеводства в энергетических целях.

Таблица 2. Энергетический потенциал отходов зерновых, собранных в 2014 году в некоторых районах Дагестана

Район Дагестана	Валовый сбор зерновых в 2014 гг. (тыс. тонн)	Энергопотенциал отходов зерновых (тыс. т у.т./год)
Кизлярский	80,3	34,1
Хасавюртовский	47,6	20,2
Карабудахкентский	28,3	12,0

Среди других сельскохозяйственных культур ценными с точки зрения энергосодержания отходов являются овощные. В структуре производства овощей в Республике доминирующими являются капуста (более 50 % от производства всех овощей) и томаты (26%). В основном выращивание этих культур в Дагестане традиционно ведется в личных подсобных хозяйствах, однако в последние годы, согласно данным Росстата, производством овощей стали заниматься и сельхозорганизации, которые в 2014 г. по сравнению с 2013 годом, увеличили производство в 2,4 раза до 27,5 тыс.т. [19]. Развитие овощеводства в сельскохозяйственных организациях и выращивание овощей в тепличных комплексах, в отличие от условий выращивания овощей в хозяйствах населения, позволяет обеспечить сбор органических отходов производства овощей и возможность их использования в энергетических целях. Оценка энергетического потенциала отходов овощеводства для Дагестана приводится в Таблице 3. В соответствии с программой «Развитие овощеводства защищенного грунта в Республике Дагестан на 2013-2015 годы» в 2015 году предполагалось довести производство овощей защищенного грунта до 7,5 тыс. тонн, а площади современных тепличных комплексов до 30,5 га. Однако уже в 2014 году в республике было запущено в производственный процесс 40 теплиц общей площадью 42,1 га [19].

Таблица 3. Энергетический потенциал отходов овощей, выращенных сельскохозяйственными организациями Дагестана в 2014 году, и предполагаемого сбора овощей закрытого грунта в 2015 году

Категория производства овощей	Сбор овощей (тыс. т)	Энергопотенциал отходов производства овощей (тыс. т у.т.)
Овощи защищённого грунта (2015 год)	7,5	0,25
Овощи, произведённые сельхоз организациями (2014 год)	27,5	0,9

Оценка валового потенциала отходов животноводства проводились по всем видам скота, выращиваемым в Республике. Результаты расчетов, проведенных на основе статистики за 2010-2014 гг., представлены в таблице 4. В общероссийском рейтинге Республика Дагестан лидирует по численности поголовья овец (более 5 млн. голов в 2015 году) и занимает третье место по поголовью крупного рогатого скота (более 900 тыс. голов). В таблицах приведён валовый (теоретический) потенциал. Для оценок технического потенциала требуется более детальный учет особенностей содержания животных в различных

хозяйствах, в частности, нужно учитывать период стойлового содержания.

Отдельно (таблица 5) представлены результаты расчета валового потенциала отходов птицеводства на основе данных о поголовье в 2014 г. Согласно данным Росстата, птицеводство Дагестана имеет неустойчивые показатели, но в отдельные годы поголовье птицы в РД достигало 3 млн. голов. В этой связи есть основания считать крупные птицеводческие фабрики перспективными и способными обеспечить рентабельность проектов переработки отходов не только (и не столько) в целях производства энергии, а для сокращения налоговый платежей и штрафов за размещение токсичных отходов. В реализуемом в настоящее время проекте «АгроДагИталия» предполагается строительство птицеводческого комплекса с биодизельной и биогазовыми установками [18].

Таблица 4. Валовый потенциал отходов животноводства Республики Дагестан (в среднем за 2010-2014 гг.)

Вид животного	Поголовье в среднем в год 2010-2014гг. (тыс. голов)	Масса отходов за год (тыс. т)	Энергетический потенциал отходов (тыс. т у.т.)
Мелкий рогатый Скот (овцы, козы)	4845,0	2131,8	618,2
КРС	941,0	1543,3	447,6
Свиньи	1,1	0,2	0,1

Таблица 5. Валовый потенциал отходов птицеводства (2014 г.)

Вид птицы	Поголовье 2014 год (тыс. голов)	Отходы (тыс. т)	Энергетический потенциал отходов (тыс. т у.т.)
Взрослая	213,0	3,9	1,1
Молодняк (бройлеры)	1648	17,3	5,0
Итого		21,2	6,1

3. Результаты оценки валового потенциала отходов населения. В соответствии с используемой методикой, в расчетах принималось, что формирование объемов ТКО и ОСВ определяют два показателя: численность населения и тип поселения (сельский или городской). Так, согласно принятым оценкам, житель города в сутки формирует 1,2 кг ТКО, а сельский житель – 0,52 кг (часть отходов используется в сельскохозяйственных целях) при влажности 75%. В случае ОСВ и городской, и сельский житель формируют равное количество отходов – 0,26 кг/сутки при влажности 75%. Для 1 т ТКО теплотворная способность биомассы принималась равной 0,2 т у.т.; для 1 т ОСВ – 6,8 т у.т.

По данным Росстата на 2015 год население Дагестана составляет 2 990 371 человек, из них 45,08% составляют городские жители [9, 17], которые сосредоточены в 10 крупных городах Республики. Поскольку именно отходы городского населения составляют основу для оценки технического потенциала, важно оценить энергетический валовый потенциал именно в городах[1]. В таблице 6 представлен рассчитанный нами энергетический потенциал ТКО (ТБО) и ОСВ для этих городов и для Республики в целом.

[1] *Примечание: стоит учитывать, что организация сбора ОСВ в сельской местности осложнена отсутствием централизованной системы сбора канализационных стоков. Расчеты были выполнены в предположении, что во всех городах Республики осуществляется полный сбор ТКО и функционирует централизованное водоотведение.*

Таблица 6. Энергетический потенциал ТКО и ОСВ городов Дагестана

Название города	Численность населения, человек	ТКО, тыс.т	ТКО, тыс.ту.т.	ОСВ, тыс.ту.т.
Махачкала	650 000	284,7	56,9	4,4
Дербент	94 200	41,3	8,3	0,6
Хасавюрт	87 000	38,1	7,6	0,6
Каспийск	70 000	30,7	6,1	0,5
Буйнакск	55 900	24,5	4,9	0,4
Кизляр	46 100	20,2	4,0	0,3
Кизилюрт	43 800	19,2	3,8	0,3
Избербаш	38 200	16,7	3,3	0,3
Дагестанские огни	26 300	11,5	2,3	0,2
Южно-Сухокумск	12 500	5,5	1,1	0,6
Всего для городов		492,3	98,5	8,2
Всего (включая городское и сельское население)	2 9903 71	846,6	169,3	20,3

Выводы. Для территории Республики Дагестан проведена оценка энергетического потенциала органических отходов, образующихся в коммунально-бытовом секторе и сельскохозяйственном производстве. В структуре биоэнергетических отходов растениеводства Дагестана наибольший вес имеют отходы зернового хозяйства (пшеница, ячмень, рис, кукуруза). Большие темпы развития (и, следовательно, образования отходов) демонстрирует овощеводство в связи с увеличение количества сельскохозяйственных организаций и тепличных хозяйств. С точки зрения развития биоэнергетики перспективно использование отходов животноводства в связи с большим поголовьем крупного рогатого скота и ростом числа птицеводческих комплексов в Республике. В этих условиях стимулом для внедрения биоэнергетических установок, перерабатывающих отходы животноводства, является увеличение коэффициентов к нормативам платы за размещение отходов производства и потребления [20]. Энергетический потенциал ТКО и ОСВ городов Дагестана рассчитан из предположения, что всё городское население охвачено системой сбора и вывоза ТКО и централизованного водоотведения. Переработка ТКО и ОСВ городов имеет, прежде всего, экологическое значение, но с развитием технологий утилизации этих отходов с получением энергии, такое направление переработки может стать успешным бизнесом. Так, известно, что современные технологии обеспечивают экономически целесообразную электрогенерацию при переработки ОСВ на станциях аэрации для населённых пунктов численностью более 100-150 тысяч человек. [21]. Использование тепла от сжигания ТКО может быть рентабельным и при меньшем числе жителей. Дальнейшее развитие работы должно включать в себя оценку энергетического потенциала отходов пищевой и перерабатывающей промышленности Республики, а также расчеты технического и оценки экономического потенциалов органических отходов.

Литература:

1. *Гелетуха Г., Кучерук П., Матвеев Ю.* Развитие биогазовых технологий в Украине и Германии: нормативно-правовое поле, состояние и перспективы. Киев. Гюльцов. 2013. 72 с.

2. *Атепаева Е.* «Биоэнергетика Европы: рост на фоне сокращения стимулов//Нефтяная вертикаль, №19, 2013. С. 17-19.
3. Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива/П.П. Безруких, В.В. Дегтярев, В.В. Елистратов,Е.С. Панцхава, Э.С. Петров, В.Н. Пузаков, Г.И. Сидоренко, Б.В. Тарнижевский, А.А. Шпак, А.А. Ямпольский // М.: «ИАЦ Энергия». 2007. 272 с.
4. *Гелелуха Г.Г., Железная Т.А.., Жовмир Н.М., Матвеев Ю.Б., Дроздова О.И.* Оценка энергетического потенциала в Украине. Часть 1. Отходы сельского хозяйства и древесная биомасса//Промышленная теплотехника, Т.32, № 6, 2010. С.58-65
5. *Андреенко Т.И., Киселёва С.В., Рафикова Ю.Ю., Шакун В.П.* К оценке энергетического потенциала органических отходов регионов России//Альтернативная энергетика и экология, № 10, 2012. С.104-111.
6. *Андреенко Т.И., Киселёва С.В., Рафикова Ю.Ю., Шакун В.П.* К оценке энергетического потенциала отходов растениеводства: зерновое хозяйство //Альтернативная энергетика и экология, № 12, 2014. С. 84-95.
7. *Косиков И.Г., Косикова Л.С. Северный Кавказ: Социально-экономический справочник 1999 г. Источник:* http://www.kavkaz-uzel.ru/articles/13688 *).*
8. ФЗ №458 от 29.12.2014 г. «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации». *Источник*: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_172948/
9. Население Дагестана. *Источник* - материалы свободной энциклопедии https://ru.wikipedia.org/wiki/Население Дагестана
10. Бразильские инвесторы построят в Дагестане уникальный мусороперерабатывающий завод. Материалы сайта «Мой Дагестан». *Источник*: http://www.moidagestan.ru/blogs/48180/36764
11. В Дагестане планируют построить 7 мусороперерабатывающих заводов. Материалы сайта информационно-аналитического агентства «Cleandex». *Источник*: http://www.cleandex.ru/news/2011/11/17/v_dagestane_planiruyut_postroit_7_musoroperabatyvayushchikh_zavodov?from_dop_mat=dr_publ-1
12. В Махачкале открылся мусоросортировочный завод. Материалы дагестанского новостного портала «Дагньюс». *Источник*: http://daghestan.org/index.php/economic/115-musor
13. Бюллетени Федеральной службы государственной статистики «Валовые сборы сельскохозяйственных культур по РФ в 2014 году» части 1-3 размещены на официальном сайте Росстата 05.03.2015 г., 18.03.2015 г. и 03.04.2015 г.
14. Бюллетень Федеральной службы государственной статистики «Поголовье скота в РФ в 2014 году» размещено на официальном сайте Росстата 28.04.2015 г.
15. Сборник удельных показателей образования отходов производства и потребления. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. М. 1999. С. 34-37.
16. *Клюс С.В., Забарный Г.Н.* Оценка и прогноз потенциала твёрдого биотоплива Украины //Коллективное и энергетическое машиностроение, №2(24), 2011. С.8-13.

17. Материалы сайта vDagestane. *Источник:* http://vdagestane.3dn.ru /load/ dagestan/krupnye_goroda/14
18. Реализация проекта агротехпарка «АгроДагИталия» началась. Материалы сайта Дагестан Da05.ru. *Источник:* http://dagstudent.ru/novosti-dagestana/yekonomika/realizacija-proekta-agrotehnoparka-agrodagitalija-nachalas.html
19. Материалы сайта Министерства сельского хозяйства и продовольствия РД. *Источник*: http://mcxrd.ru/?id=/1390760426/139393 1277/1395139847
20. Постановление Правительства РФ от 19 ноября 2014 г. N 1219 "О коэффициентах к нормативам платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, в том числе через централизованные системы водоотведения, размещение отходов производства и потребления" *Источник:* http://www.consultant.ru/document/ cons_doc_LAW_171171
21. *Гелетуха Г., Кучерук П., Матвеев Ю., Науменко Д., Станев А., Матиюк Л.* Состояние развития биогазовых технологий, рекомендации к улучшению нормативно-правового поля для их развития в Украине на основе опыта Германии и Европейского Союза. Киев. 2013. 77 с.

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Свалова В.Б.

ФГБУН Институт геоэкологии им.Е.М. Сергеева РАН;
Москва, Россия; 101000, Уланский пер., 13, п.я. 145; e-mail: inter@geoenv.ru

Быстрый рост энергопотребления, ограниченность и удорожание ресурсов невозобновляемого топлива, обострение экологических проблем заставляют мировую экономику широко использовать альтернативные источники энергии. Геотермальные ресурсы являются важнейшим источником развития энергетики, редкометальной и химической промышленности, санаторно-бальнеологического и агропромышленного комплексов. Россия обладает огромными запасами гидрогеотермальных, т.е. аккумулированных в подземных водах, и петротермальных, аккумулированных в горных породах, ресурсов. В то же время в России они используются далеко недостаточно.

Введение. Эффективное использование энергии является важным показателем научно-технического и экономического уровня развития страны. Сопоставление показателей энергоэффективности экономики России с другими странами показывает, что удельная энергоемкость нашего внутреннего валового продукта (ВВП) в несколько раз выше, чем в высокоразвитых странах. Так, уровень энергопотребления в расчете на единицу сопоставимого ВВП России в 4 раза выше, чем в США, в 3,6 раза выше, чем в Японии, в 2,5 раза выше, чем в Германии. Резервы экономии энергоресурсов в России могут составить 40-50 % от уровня потребляемых топлива и энергии. Проблема эффективного использования энергоресурсов во многом может быть решена за счет использования альтернативных источников энергии.

ЖКХ демонстрирует один из самых высоких уровней потерь ресурсов в мировой экономике. Потери электричества в сетях оцениваются Международным энергетическим агентством почти в 1,8 трлн кВт · ч ежегодно. С 1970-х годов этот показатель относительно общего уровня почти не изменился и составляет 8,3%. Поэтому развитие альтернативных и возобновляемых (что часто является синонимом, но не всегда) источников энергии и ресурсов видится оптимальным способом повышения эффективности сектора. Во всем мире ЖКХ пытаются сделать более экологичным и эффективным за счет использования альтернативных источников энергии и инновационных технологий строительства. Однако, за исключением геотермальных и гидроресурсов, чистая энергетика слишком дорога по сравнению с традиционной, даже несмотря на существенную господдержку во многих странах. Крупнейшие производители возобновляемой энергии представлены на Рис. 1,2. (Report Worldwide electricity production from renewable energy sources 2013, Foundation Energies pour le Monde et L'Observatoire des energies renouvelables.

Рис.1. Крупнейшие производители возобновляемой энергии в мире (объем производства, тераватт в час)

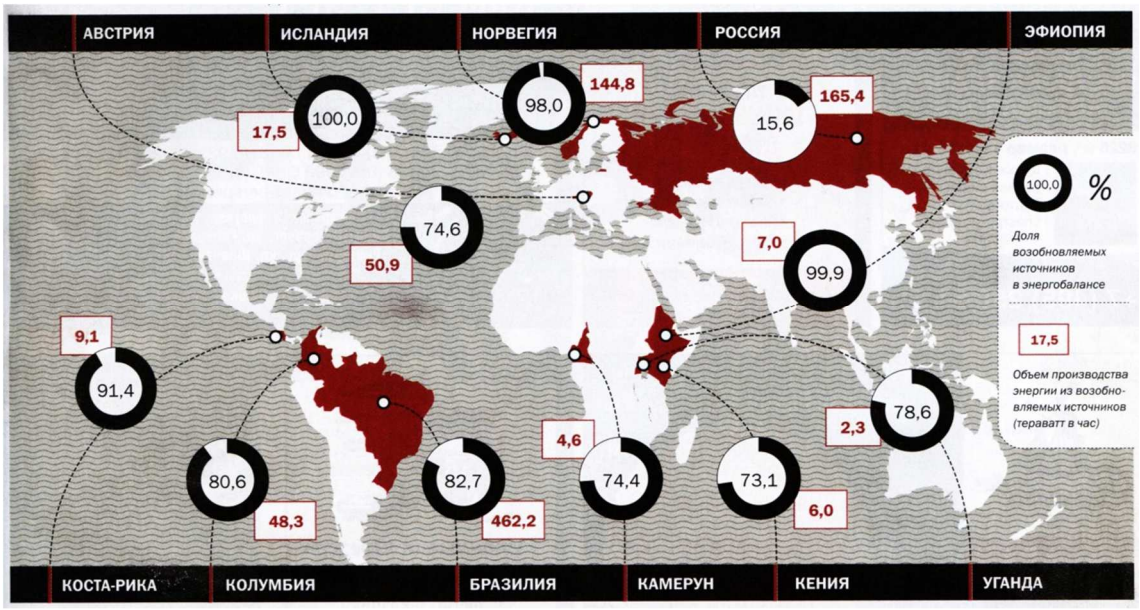


Рис. 2. Страны с самой большой долей возобновляемых и альтернативных источников в энергопотреблении

1. Геотермальная энергетика. Использование внутреннего тепла Земли насчитывает много столетий. Сначала оно применялось в бытовых и лечебных целях в местах наиболее активного проявления глубинной геотермальной активности, а затем уже в XX веке использование геотермальной энергии приобрело широкие промышленные масштабы. Во многих развитых странах геотермальные ресурсы стали основой для развития высокотехнологичных отраслей индустрии.

В июле 2004 года геотермальная общественность широко отметила столетие геотермальной энергетики. 4 июля 1904 года в Лардерелло, Италия, Пьеро Джинори Конти провел первый в мире эксперимент по производству электроэнергии из геотермального пара. А через 9 лет, в 1913 году в Италии в Лардерелло была пущена в промышленную эксплуатацию первая геотермальная электрическая станция мощностью 250 кВт, действующая до сих пор.

В 2004 году отмечалось также 50-летие Российской геотермальной энергетики. 15 марта 1954 года Президиум Академии Наук СССР принял решение создать Лабораторию по исследованию геотермальных ресурсов в Петропавловске-Камчатском. А уже в 1966 году на Камчатке была построена и пущена в эксплуатацию первая геотермальная электрическая станция на реке Паужетка мощностью 5 МВт с традиционным циклом. К 1980 году мощность Паужетской ГеоЭС была доведена до 11 МВт. Станция и сейчас продолжает успешно работать. В 1967 году заработала Паратунская ГеоЭС с бинарным циклом, построенная на основе разработанной и запатентованной С. Кутателадзе и Л. Розенфельдом уникальной технологии бинарного цикла для получения электроэнергии. Патент у СССР был тогда куплен многими странами. Особенно преуспели в развитии этой технологии в Израиле, куда позже эмигрировала группа советских специалистов и основала компанию «Ормат».

Низкие цены на углеводородное сырье в 70-е годы и кризис 90-х надолго затормозили развитие геотермальной энергетики в России. Нынешние неустойчивые цены на нефть и газ требуют незамедлительного развития альтернативной энергетики. Во-первых, невозобновляемые ресурсы быстро истощаются, особенно при нынешнем состоянии экспорта нефти и газа. Во-вторых, на внутреннем рынке цены на топливо неизбежно приближаются к

мировым. Экономить энергию придется всеми возможными способами. Отягчающим обстоятельством для развития геотермальной энергетики явится также углеводородная ориентированность Российской экономики. Новые месторождения нефти и газа долго не разведывались и не осваивались, а вновь открытые в Арктике и на шельфе Дальнего Востока экономически малорентабельны. Их освоение потребует огромных затрат, а экономическая целесообразность эксплуатации сохранится только при высоком уровне цен на углеводороды. Даже небольшое снижение мировых цен на нефть и газ потребует от России огромного напряжения для выполнения взятых на себя международных обязательств по уровню продаж. Предвидя экономические риски, правительство может еще больше сосредоточиться на углеводородном сырье. Разведка, бурение, освоение потребуют новых капиталовложений в нефтегазовый сектор, а геотермальная энергетика может опять оказаться в стороне. Этого нельзя допустить. Создание стабильной экономики и устойчивого развития требует организации многовекторной энергетики, способной обеспечить потребности промышленности и общества на разных уровнях – глобальном, региональном, локальном. Необходимо использовать имеющийся зарубежный опыт, когда страны с развитой экономикой и недостатком сырьевых ресурсов были вынуждены развивать инновационные технологии для освоения альтернативной энергии.

2. Геотермальные станции на Камчатке и Курилах. Наиболее ярких успехов в развитии геотермальной энергетики Россия достигла на Камчатке. Камчатская область обладает богатейшими геотермальными ресурсами, позволяющими полностью обеспечить энергетические потребности края на сто лет вперед. Наиболее перспективным является Мутновское геотермальное месторождение, разведанные запасы которого оцениваются в 300 МВт.

Новейшая история освоения Мутновского месторождения пережила несколько этапов: от геологической разведки, оценки запасов, проектирования и строительства первых геотермальных станций Паужетской и Паратунской до строительства Верхне-Мутновской и Мутновской ГеоЭС мощностью 12 и 50 МВт, соответственно.

Общая мощность энергообъектов на Камчатке, включая Паужетскую ГеоЭС (14,5 МВт в 2014), оценивается в 76,5 МВт. Это составляет 25 % потребности региона в электроэнергии, что позволяет даже в случае прекращения поставок мазута на полуостров решить стратегическую задачу обеспечения электроэнергией жилого сектора и жизненно важных объектов.

На Курилах работают две ГеоЭС – мощностью 1,8 МВт (Менделеевская на о. Кунашир) и 3,6 МВт (Океанская на о. Итуруп). Таким образом, общая мощность ГеоЭС России составляет 81,9 МВт.

3. Геотермальные исследования в России. Геотермальные ресурсы России хорошо изучены (рис.3) [1-17].

Наиболее перспективными регионами для практического использования геотермальных ресурсов на территории России являются Северный Кавказ, Западная Сибирь, Прибайкалье, Курило-Камчатский регион, Приморье, Охотско-Чукотский вулканический пояс. Практически повсеместно внутреннее тепло Земли может осваиваться с помощью тепловых насосов.

Использованием и усовершенствованием тепловых насосов для утилизации геотермальных ресурсов занимается целый ряд организаций. Пионерами использования тепловых насосов в России явились НПО «Недра» в Ярославле и Группа Компаний «ИНСОЛАР-ИНВЕСТ» в Москве. На тепловых

насосах работают экспериментальная школа в деревне Филиппово Ярославской области, демонстрационный комплекс «Экопарк-Фили», энергоэффективный жилой дом в Москве на улице Академика Анохина, 62. Особенно широко тепловые насосы используются в коттеджном строительстве. Использование тепловых насосов в России имеет очень большие перспективы и резервы здесь огромны.

Рис.3. Геотермическое районирование России (a – районы, пригодные для теплоснабжения зданий с помощью тепловых насосов; b – районы, перспективные для «прямого» использования; c – районы современного вулканизма, наиболее перспективные для «прямого» использования, выработки тепла и электроэнергии на бинарных установках, а также создания крупных ГеоЭС на парогидротермальных месторождениях. *1* – Северный Кавказ (платформенная провинция), *2* – Северный Кавказ (альпийская провинция), *3* – Западная Сибирь, *4* – Прибайкалье, *5* – Курило-Камчатский регион, *6* – Приморье, *7-8* – Охотско-Чукотский вулканический пояс)

Источником низкопотенциальной тепловой энергии могут служить грунт поверхностных слоев Земли, водоёмы и природные водные потоки, окружающий воздух, вентиляционные выбросы зданий и сооружений, канализационные стоки, сбросное тепло технологических процессов.

Импульсом к интенсивному развитию тепловых насосов в мире послужил энергетический кризис 1973 года. За 3 года рынок тепловых насосов в США достиг уровня 300 000 установок в год.

Наибольшее распространение эти системы получили в США, Канаде, Японии, Исландии, Австрии, Германии, Швеции, Швейцарии.

Темпы роста производства тепловых насосов ежегодно увеличиваются на 30-40%. Так в Японии уже установлено более 10 млн тепловых насосов, в США ежегодно производится 1 млн установок. В Швеции получают от теплонасосов более 50% тепла. Мировым лидером по величине использования низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоев Земли на душу населения является Швейцария.

В России производится около 1000 тепловых насосов в год, что, конечно, совершенно недостаточно.

Даже необходимость экономии в отоплении, слабая газификация страны, огромные территории и потребность в энергоснабжении отдаленных регионов не приводят к столь необходимой интенсификации отрасли.

Сочетание тепловых насосов с другими источниками возобновляемых энергоресурсов – солнца, ветра, биотоплива – открывает захватывающие

перспективы энергонезависимого автономного экологичного жилищного строительства.

4. Петрогеотермальные рсурсы. Первые опыты извлечения тепла сухих пород (Hot Dry Rock – HDR) были выполнены Лос-Аламосской лабораторией в кальдере Валес (Нью-Мексико, США). В массиве горячих скальных пород мощным гидроразрывом была создана система трещин. Циркуляционная система включала нагнетательную скважину, по которой закачивалась холодная вода, и эксплуатационную, которая выводила нагревшийся в трещинах теплоноситель. Такой эксперимент проводился и в нашей стране в г. Тырнауз (Кабардино-Балкария). Здесь гидроразрыв гранитного массива был осуществлён на глубине 3,7 км, где температура достигает 200 ^{o}C. Из-за аварии в скважине эксперимент был прекращён. Сейчас в России опять возник большой интерес к использованию тепла сухих горячих пород, что вызвано развитием новых передовых технологий. Вопрос упирается в инвестиции.

Петрогеотермальные ресурсы активно используются в США, Австралии, Англии, Германии, Японии, Франции. Запасы этих ресурсов огромны. Перспективы их использования грандиозны и за ними будущее.

5. Проблемы и перспективы использования геотермальных ресурсов. Доля нетрадиционных и возобновляемых источников энергии в энергобалансе России ничтожно мала – меньше 1%. Развитие альтернативной энергетики зависит от того, будет ли государство поддерживать этот бизнес.

Существует много препятствий, мешающих увеличению использования геотермальных ресурсов. Наибольшие препятствия связаны с управлением геологическими рисками. Инвесторы готовы взять на себя экономические, финансовые и технологические риски. Однако часто они не обладают специальными знаниями, которые требуются для оценки и управления геологическими рисками, что снижает возможность инвестиций в дорогостоящие геотермальные проекты. Без гарантий государства здесь не обойтись.

Опыт ведущих промышленно развитых стран показывает, что использование возобновляемых источников энергии на промышленном уровне невозможно без государственной поддержки со стороны законодательной и исполнительной власти. Так в Германии в 2003 г. был принят закон о стимулировании развития геотермальной энергетики, в соответствии с которым для всех геотермальных электрических станций устанавливалась стоимость 1 кВт/ч в 15 Евроцентов, при этом все местные энергетические компании были обязаны забирать всю вырабатываемую этими электростанциями электроэнергию. В США был принят ряд федеральных законов, заставляющих коммунальные предприятия покупать электроэнергию у независимых производителей, что привело к интенсивному росту производства геотермальной энергии с 1980 по 1990 гг.

В любом случае необходима большая просветительская и научно-образовательная работа по пропаганде использования экологически чистых инновационных технологий для освоения альтернативных источников энергии, включая геотермальные ресурсы. Широкая общественность зачастую плохо информирована о возможностях и перспективах использования внутреннего тепла Земли на федеральном, региональном и локальном уровне, включая индивидуальное строительство и теплоснабжение. В этом плане интересным примером, достойным подражания, может служить создание «Дома возобновляемой энергии» в Брюсселе, Бельгия .

В 2000 году несколько энергетических ассоциаций решили разместить

свои офисы в одном здании - так и родилась идея "Дома возобновляемой энергии" (ДВЭ). В "Доме возобновляемой энергии" находятся следующие организации:

- **EREC** - Европейский совет по возобновляемой энергии
- **AEBIOM** - Европейская биотопливная ассоциация
- **EGEC** - Европейский совет по геотермальной энергии
- **EPIA** - Европейская ассоциация фотоэлектрической промышленности
- **ESTIF** - Европейская федерация производителей солнечных теплоустановок
- **EUBIA** - Европейская ассоциация производителей биомассы
- **EUREC Agency** - Европейское агентство по возобновляемой энергетике
- **EWEA** - Европейская ассоциация ветроэнергетики
- **EUFORES** - Европейский форум по ВИЭ
- **GWEG** - Всемирный совет по ветроэнергетике

"Дом возобновляемой энергии" - это не просто офисное здание. Это - действующая выставка энергосберегающих технологий и технологий ВИЭ в черте города. ДВЭ демонстрирует существенное сокращение потребления энергии на отопление, освещение и кондиционирование за счет энергосберегающих мер, а также максимально возможное использование ВИЭ для удовлетворения энергетических потребностей. В здании реализованы следующие технические решения по энергосбережению:

- теплоизоляция фасада и крыши;
- двойное остекление;
- экономичные системы освещения;
- вентиляция с рекуперацией тепла;
- система отопления на пеллетах;
- система солнечного теплоснабжения и адсорбционная система солнечного кондиционирования;
- геотермальное теплоснабжение и кондиционирование.

Демонстрационный комплекс «Экопарк-Фили» в Москве близок по идеологии к "Дому возобновляемой энергии" в Брюсселе. И подобную работу следует всячески поддерживать и развивать.

В 2008 году в Москве был создан комитет «НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОНАСОСНЫЕ СИСТЕМЫ», объединяющий ведущих специалистов и экспертов страны в области использования нетрадиционных источников энергии, вторичных энергоресурсов и теплонасосных систем, в том числе и геотермальных.

Комитет является открытой структурой НП «АВОК» - ассоциации инженеров по отплению, вентиляции и кондиционированию воздуха, созданной в 1990 году.

Ежегодно «АВОК» проводит совместно с Правительством Москвы конференции и выставки «Москва – энергоэффективный город». В 2014 году прошла уже 31 конференция и выставка. Альтернативные источники энергии там всегда широко представлены. Ежегодно в мероприятии принимают участие более 5 000 специалистов.

В октябре 2014 года прошел двухдневный саммит глав стран Евросоюза, в ходе которого была принята стратегия по климату и энергетике до 2030 года.

Основные тенденции на рынке отопления, вентиляции и кондиционирования (ОВК) Европейского союза тесно связаны с требованиями Директивы по энергетической эффективности (2012) и Директивы по увеличению доли использования возобновляемых источников энергии (2009). Основная цель

этих документов – подвигнуть рынок к строительству зданий с нулевым потреблением невозобновляемой энергии, т.е. угля, нефти и газа.

Одной из главных мировых тенденций развития ОВК является развитие децентрализованных систем энергоснабжения зданий. Развитие систем, использующих нетрадиционные возобновляемые источники энергии, и в особенности тепловых насосов, позволяет практически в любой точке планеты от районов с вечной мерзлотой до экватора энергетически эффективно обеспечить здание тепловой энергией и холодом. Будущее за гибридными теплонасосными системами теплохладоснабжения, использующими в качестве источника тепла низкого потенциала грунт в комбинации с теплом атмосферного воздуха и вентиляционными выбросами зданий. Эта технология сегодня фактически уже повсеместно доступна, и ее широкое применение сдерживается лишь экономическими соображениями.

Одним из основных трендов стратегии является строительство зданий высокой экологической и энергетической эффективности, являющихся результатом совместной работы архитекторов, конструкторов и инженеров. Самые значительные результаты были достигнуты в сфере автоматизации инженерных систем здания, которые становятся все более интеллектуальными и позволяют организовать правильное взаимодействие всех систем в здании.

В области использования геотермальной энергии Россия тесно сотрудничает с Международной Геотермальной Ассоциацией (International Geothermal Association – IGA).

IGA – научно-образовательная, культурная, просветительская, негосударственная, неполитическая, некоммерческая организация, координирующая деятельность по использованию геотермальных ресурсов в мире, созданная в 1989 году.

Каждые пять лет IGA проводит Международные Геотермальные Конгрессы (World Geothermal Congress - WGC), собирающие более тысячи участников. Так WGC-1995 состоялся в Италии (Флоренция), WGC-2000 – в Японии (Беппу-Мариока), WGC-2005 – в Турции (Анталия), WGC-2010 - в Индонезии на острове Бали. Международный Геотермальный Конгресс WGC2015 прошел в Мельбурне, Австралия, в апреле 2015 года.

Литература:

1. *Свалова В.Б.* Геотермальная энергетика в ЖКХ. Независимая газета. НГ-ЭНЕРГИЯ. № 267 (6313), 9 декабря 2014 г., С.14.
2. *Свалова В.Б.* Комплексное использование геотермальной энергии в России. Проблемы и перспективы. Материалы Второго международного форума «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности». 10-11 ноября 2014 г. М., REENFOR-2014, С.370-377.
3. *Свалова В.Б.* Геотермальные ресурсы России: проблемы и перспективы комплексного использования. // Мониторинг. Наука и технологии. №2(3), 2010, С.16-29.
4. *Свалова В.Б.* Геотермальные ресурсы России и их комплексное использование // Альтернативная энергетика и экология. 2009, №7, С.69-79.
5. *Свалова В.Б.* Проблемы и перспективы использования геотермальных ресурсов // Использование и охрана природных ресурсов в России. № 5, 2008, С.3-10.
6. *Свалова В.Б.* “Добыть тепло из-под Земли”. Газета «Тверская, 13», №115, 25 сентября 2010 г.

7. *Свалова В.Б.* Термоминеральные воды России и их комплексное использование // Гидрометеорология и экология, №2, 2010, С.174-191.
8. *Bertani R.* Geothermal Power Generation in the World 2005-2010 Update Report. Proceedings of the World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia. (CD).
9. *Lund J.W., Freeston D.H., Boyd T.L.* Direct Utilization of Geothermal Energy 2010 Worldwide Review. Proceedings of the World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia (CD).
10. *Povarov K.O., Svalova V.B.* Geothermal Development in Russia: Country Update Report 2005-2009. Proceedings of the World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia.(CD)
11. *Svalova V., Povarov K.* Geothermal energy use in Russia. Country update for 2007-2012. Proceedings of European Geothermal Congress 2013. Pisa, Italy, 2013, 7 pp.
12. *Svalova V.B.* Mineral extraction from brines and geothermal resources complex use in Russia // Proceedings of World Geothermal Congress 2010, Indonesia, 7 pp, CD.
13. *Svalova V.B.* Complex utilization of geothermal resources. CD Proceedings of IAEG Congress, 5-10 September 2010, Auckland, New Zealand, 7 pp.
14. *Svalova V.B.* Geothermal Resources of Russia and Their Complex Utilization. Proceedings of AGEC2011 (Australian Geothermal Energy Conference 2011), Melbourne, Australia, 8pp.
15. *Svalova V.* Geothermal Energy Use in Russia. Proceedings of The 4th African Rift Geothermal Conference(ARGeo C4) Nairobi, Kenya, 2012. 8 pp.
16. *Svalova V., Povarov K.* Geothermal Energy Use in Russia. Country Update for 2010-2015 Proceedings of World Geothermal Congress 2015, Australia, 7 pp, CD.
17. *Svalova V., Tetimova S.* Thermomineral Waters Complex Use and Heat Supply for the Town Velingrad (Bulgaria). Proceedings of World Geothermal Congress 2015, Australia, 7 pp, CD.

ПРЯМОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКИПЯЩИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В ВАКУУМНЫХ БЕСФРЕОНОВЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ

Велицко В.В

ООО «ОЦР Технологии»;
Москва, Россия; 141070, Королёв, а/я 85; e-mail: info@heat-el.ru

В статье показана актуальность для северокавказского региона России использования геотермальной энергии путём установи вакуумных геотермальных теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) – ГеоТЭЦ, обеспечивающих производство электроэнергии, тепла и пресной воды с использованием локальных геотермальных ресурсов. Обоснована необходимость создания таких установок и их внедрения в связи с риском интенсификации в регионе террористической деятельности и развития военных конфликтов низкой интенсивности, важными целями которых будут системы жизнеобеспечения населённых пунктов. Отмечена важность опережающего создания самоокупающихся систем ресурсоснабжения, которые позволят обеспечить выживание населённых пунктов региона при наступлении чрезвычайных ситуаций (ЧС).

Введение. Задача энергоснабжения потребителей с использованием возобновляемых источников энергии (ВИЭ), в том числе и с использованием геотермальных и петротермальных ресурсов, обычно рассматривается несколько ограниченно, а именно – исходя из того, что: ВИЭ позволяют снижать негативный экологический след, оставляемый в природе хозяйственной деятельностью человека, а также, где это возможно, ВИЭ используются для снижения издержек на энергоснабжение, когда себестоимость вырабатываемой ими энергии ниже себестоимости энергии, полученной с использованием ископаемых топливно-энергетических ресурсов (ТЭР).

Данный подход явился лейтмотивом программ энергосбережения ведущих мировых стран, т.н. стран «золотого миллиарда», вытеснивших грязные энергоёмкие производства в страны третьего мира, оставив себе высокотехнологичные промышленные переделы, которые, в значительной мере, могут быть успешно обеспечены с использованием ВИЭ и, в перспективе – необходимыми ТЭР, также полученными с использованием ВИЭ.

Описанный подход предусматривает, в частности в Германии, обеспечение производства 40 – 45 % потребляемой энергии с использованием ВИЭ к 2025 г., а к 2035 г. доля ВИЭ должна будет составлять 55 – 60% [1]. Аналогичные национальные программы приняты и в других ведущих странах Европейского Союза (ЕС), подразумевая производство с использованием ВИЭ не только электроэнергии и тепла, но и части горючих, применяемых в энергетике и на транспорте.

Концепция конечности природных ресурсов и снижения негативного воздействия человечества на экосистему Земли предусматривает как описанное выше внедрение ВИЭ, так и снижение численности населения, естественно, приоритетно, стран третьего мира, обоснованное «Римским Клубом» ещё в 1972 г. в докладе «Пределы роста» [2]. Данный доклад, ставший на долгие годы ориентиром в проведении социально-экономической политики для многих стран не учитывает в себе, что население стран «золотого миллиарда» составляет всего лишь 1/8, а по некоторым данным и менее 1/9 населения Земли, в связи с чем принятие им решений по минимизации экологического ущерба экосистеме планеты даёт исключительно локальный экологический эффект, не изменяя

глобальных процессов в части негативного антропогенного воздействия (7/8 или 8/9 его численности человечества) на экосистему. Однако это не мешает руководству стран G7 (Большая семёрка), обладая населением менее 10,5% от мирового, принимать декларативные программы по глобальной декарбонизации и переходу на ВИЭ [3].

Результатом этого является потенциальное улучшение экологической обстановки в западноевропейской части Евразийского континента, в Северной Америке, в Австралии и в некоторых других островных странах. Остальные страны, хозяйствующие с использованием технологий 4 – 5-го технологических укладов, а много где и более ранних укладов, ускоренными темпами наращивают потребление ископаемых горючих как в связи с общей интенсификацией хозяйственной деятельности и неконтролируемым ростом населения, так и в связи с развитием информационных и телекоммуникационных технологий, позволяющим населению этих стран видеть примеры недостижимого для них уровня жизни.

При этом интенсификация использования нефти в указанных странах базируется как на фоне резкого падения цен, так и на фоне того, что ряд стран с новыми, относительно легитимными режимами, так и международные террористические структуры, такие как Исламское государство (ИГ) и т.п., за счёт контрабандного экспорта нефти с дисконтом на уровне 30% от биржевых цен, обеспечивают пополнение собственных бюджетов и не могут отказаться от этого источника доходов.

Ключевые факторы необходимости ВИЭ. В этой связи использование ВИЭ, как фундаментального глобального фактора стабильности экосферы не будим рассматривать, как, на настоящий момент, не имеющий под собой обоснований. Однако в качестве локальных средств сохранения экологии, стимулирования высокотехнологичных производств и потребителей энергии, поставкой им энергоресурсов с низкой стоимостью и т.п., ВИЭ являются полезным, подлежащим широкому использованию ресурсом.

В данной работе сделаем акцент на секторе энергобезопасности, который обычно рассматривается в свете стабильности поступления ТЭР в странах-потребителях и в ракурсе стабильности экспорта и поступления оплаты за поставленные ресурсы среди стран-экспортёров [4]. Однако помимо данных аспектов важна возможность доставки ТЭР конечному потребителю или на технологический комплекс обеспечивающий преобразование первичных ТЭР в производные ресурсы и обеспечение поставки этих ресурсов конечным потребителям.

Учитывая, что населённые пункты, а в особенности – мегаполисы и городские агломерации представляют собой высококонцентрированное скопление потребителей ресурсов и производителей отходов, для их нормального функционирования необходима, в реальном масштабе времени, поставка ресурсов и удаление образующихся отходов. В работе [5] показано, что такими ключевыми для населённых пунктов видами ресурсов, являются тепло, как минимум для отопления и вода, как минимум для работы системы канализации. Все остальные ресурсы могут быть, с различным успехом, заменены по типу или по способам логистики. Нарушение поставки любого вида ресурсов, таких как электроэнергия, тепло, вода или природный газ вызывает, по эффекту домино, нарушение или прекращение производства и поставки потребителям других видов ресурсов. В качестве примера можем привести алгоритм последствий прекращения электроснабжения города (Рис.1).

Как видим из работ [5–8] и из Рис. 1, перебои с электроснабжением следуют в результате прекращения подачи тепла, а прекращение теплоснабжения происходит при нарушениях в электроснабжении.

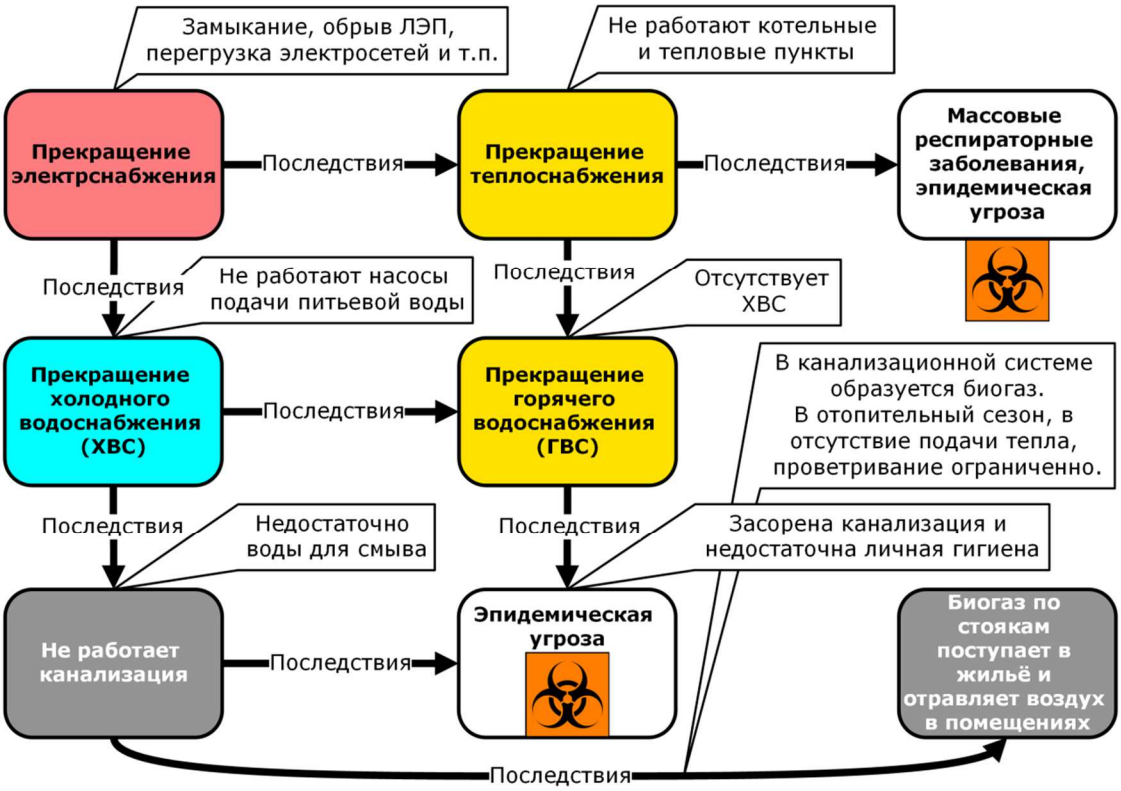


Рис. 1. Причинно-следственные связи перебоев в ресурсоснабжении при прекращении электроснабжения города [6, с.32]

Причинами прекращения электроснабжения могут быть различные как внутренние, так и внешние факторы. Из которых наиболее опасными и неконтролируемыми являются явления экстремизации климата, сопутствующие глобальному потеплению и терроризм.

Учитывая, что общая протяжённость линий электропередачи (ЛЭП) на территории России составляет более 3 млн. км., а подавляющее количество данных ЛЭП – воздушные ЛЭП, практически полностью беззащитные перед климатическими факторами и террористическими атаками [6; 7], подача электроэнергии в любой населённый пункт может быть долговременно прекращена с применением простейших средств, результатом чего будут последствия, приведённые на Рис. 1. В результате блэкауты, вызванные, например, искусственными замыканиями высоковольтных воздушных ЛЭП (Рис. 2), могут, в отопительный сезон, повлечь за собой более масштабные последствия, чем блэкаут 25.05.2005 г. в Центрально-Черноземном регионе или авария в энергосистеме г. Санкт-Петербург и Ленобласти 20.08.2010 г. [8].

Рис. 2. Умышленное короткое замыкание проволокой воздушных ЛЭП напряжением 110 кВ (слева) [9] и 500 кВ. (справа) [10]

Помимо ЛЭП, простыми и легальными средствами могут быть долговременно выведены из эксплуатации централизованные системы водоснабжения, водоотведения и газоснабжения населённых пунктов. При этом соответствующая профильная законодательная база и нормативно–техническая документация (НТД) [11–14] не предусматривает действенных мер защиты указанной инфраструктуры.

Учитывая сказанное, в современном мире, в условиях роста неопределённости, распространения военных конфликтов низкой интенсивности и гибридных войн там, где такие конфликты прогнозировались только гипотетически, вопрос установки энергосберегающего оборудования, обеспечивающего автономное ресурсоснабжение, переходит из плоскости экологии в плоскость выживания государства. Игнорирование данного вопроса, как показано выше, в кратко,- или среднесрочной перспективе может привести к нанесению неприемлемого ущерба населённым пунктам, базирующимся на существующих технологиях централизованной поставки ресурсов. Наибольший ущерб, естественно, будет причинён мегаполисам. Для парирования указанных угроз необходимо при проектировании любых населённых пунктов, осуществлении точечной или массовой застройки любой этажности, закладывать как минимум системы автономного теплоснабжения, биогазовые установки, а также установки по использованию солнечной энергии. Критерием для использования указанных решений должна служить не экономическая эффективность в сравнении их с централизованной подачей ресурсов, а их сравнение со стоимостью ущерба от гуманитарной катастрофы при одномоментном разрушении существующей ресурсоснабжающей инфраструктуры [5].

Основные требования к геотермальным установкам, обеспечивающим децентрализованное ресурсоснабжение. Учитывая, что в ГеоТЭЦ должны сооружаться до момента наступления ЧС, а не после их наступления, а также необходимую масштабность их внедрения, ключевым фактором становится приемлемая стоимость ГеоТЭЦ и их экономическая эффективность, которые позволят обеспечить возврат инвестиций с заданной нормой доходности, создав высокостабильную ресурсоснабжающую инфраструктуру, привлекательную для инвесторов.

Вторым базовым фактором является простота оборудования, обеспечивающая возможность использования исключительно отечественных технологий и местных производственных мощностей, что позволит, не рискуя попасть под очередное расширение антироссийских санкций, обеспечить производство оборудования в непосредственной близости от мест его эксплуатации, создав разветвлённую эксплуатационную инфраструктуру.

Третий фактор – простота эксплуатации оборудования и низкая потребность в сервисе, обеспечивающая возможность его обслуживания существующим персоналом после проведения соответствующего обучения.

Все эти требования сочетает в себе вакуумная энергетическая установка.

Производство электроэнергии с использованием некипящих сред. Вакуумная энергетическая установка (Рис. 3) работает следующим образом: энергоноситель, поступает в испаритель (котёл), где, при необходимости, может осуществляться подвод энергии извне (солнечный коллектор, биогаз и т.п., см. Рис. 4). В котле, над поверхностью стока, создаётся разряжение, вызывающее, при пониженном давлении, кипение энергоносителя. Образующийся водяной пар в меси с выделяющимися растворёнными газами и иными летучими компонентами

(нефтяные фракции и т.п.), поступает в детандер (на Рис. 3 – турбогенератор), где он совершает работу по приводу нагрузки (электрогенератора). После детандера мятый пар поступает в сухую градирню, где он конденсируется. Полученный конденсат забирается насосом для дальнейшего использования.

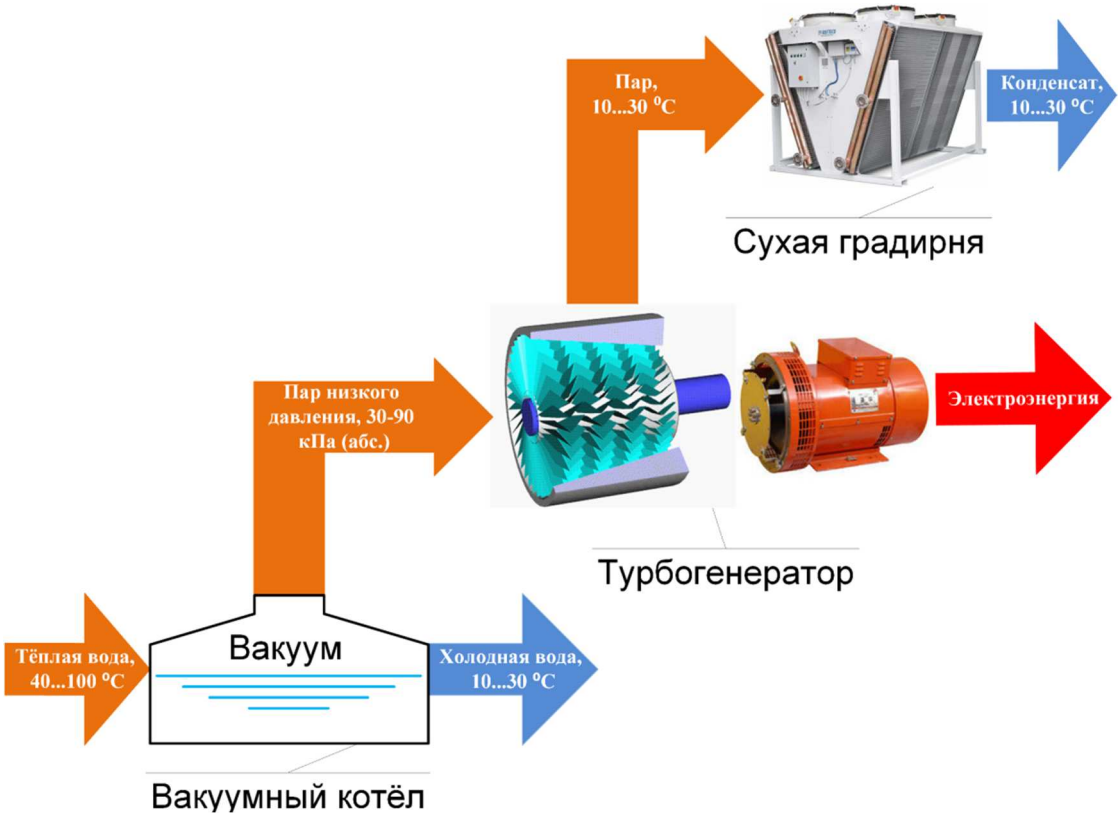


Рис.3. Сокращённая принципиальная схема вакуумной энергетической установки

Обогащёнными минерально-органический остаток, если в энергоустановку подаётся минерализованная вода, или же фильтрат на осушку, если для выработки энергии используются сточные воды или продукты их переработки, удаляются из установки.

Отметим, что приведённая схема демонстрирует принцип работы энергоустановки, однако фактическая схема включает в себя ряд решений, охраняемых в режиме ноу-хау, а также патентуемых аппаратно-технологических аспектов, обеспечивающих выработку электроэнергии с КПД, указанным в Таблице 1. В этой связи на Рис. 3 представлена ранняя схема ТЭЦ, использовавшаяся для создания испытательного стенда.

Данная технология была апробирована на стендовой ТЭЦ при подаче горячей воды с температурой +80 °С при температуре в конденсаторе +30 °С. Образованный теплоперепад в 50 °С между температурами подвода и отвода тепла позволил получить перепад давлений до 43 кПа, использованный, посредством детандера, для привода нагрузки.

Созданная стендовая установка не предусматривала проведения точных измерений, а предназначалась для проверки возможности опреснения загрязнённых вод с попутным производством электроэнергии без необходимости использования органического топлива. В этой связи рассмотрим расчетные параметры такой вакуумной энергоустановки (Таблица 1). Для сокращения объёма таблицы примем, что энергоноситель полностью состоит из воды, а его расход составляет 10 т./ч.

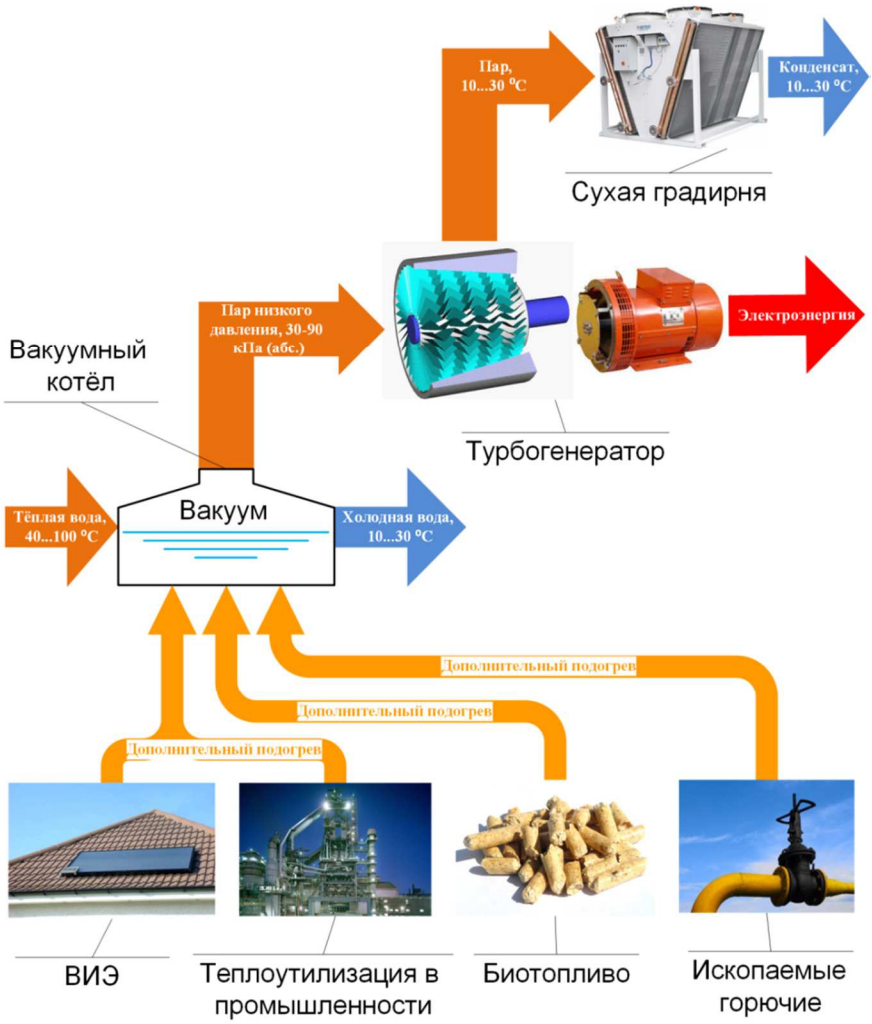


Рис.4. Сокращённая принципиальная схема вакуумной энергетической установки с внешним подогревом

Сравнение вакуумной энергетической установки с классическими ГеоТЭЦ на базе органического цикла Ренкина (ОЦР). Сравнение выполним с современными изопентановыми ОЦР-ГеоТЭЦ, имеющими следующие характеристики и предложенными одной из ведущих мировых инжиниринговых компаний, работающей на геоэнергетическом рынке – «Verkís» ehf, Исландия [15]. Это позволит наиболее объективно сравнить параметры вакуумных ГеоТЭЦ с оборудованием аналогичного назначения, предложенным ведущей компанией:

- мощность электрическая, брутто (Nэ-брутто): 10 526 кВт (одноступенчатая установка) и 10 000 кВт (двухступенчатая установка);
- расход теплоносителя (геотермальной воды с температурой +150 °С) 291,6 кг/с (1 049 т/ч или 100 т/МВт•ч электроэнергии) – одноступенчатая ОЦР-установка и 243,5 кг/с (877 т/ч или 88 т/МВт•ч электроэнергии) – двухступенчатая ОЦР-установка.

Что бы сравнение было максимально корректным сразу отметим два фактора: по сведениям, полученным от представителя компании «Verkís» ehf, ОЦР-ГеоТЭЦ [15] предусматривалось использовать в теплофикационном (когенерационном) режиме, это определило то, что они имеют достаточно высокую температуру отходящей геотермальной воды – +79,01 °С для одноступенчатой ОЦР-ГеоТЭЦ и около +73,2...73,4 °С для двухступенчатой ОЦР-ГеоТЭЦ.

Таблица 1. Параметры вакуумной энергетической установки в зависимости от температуры подвода и отвода тепла

№ пп.	Темп. подвода тепла, □C	Темп. отвода тепла, □C	Δt, °C*	Nэ, кВт**	КПДэ-нетто***	Удельная выработка Nэ, кВт на т/ч ****	Расход теплоносителя для выработки 1 МВт Nэ, т/ч
1.	30	0	30	8	3%	0,9	1 111
2.	50	+20	30	6	2%	0,64	1 563
3.	50	0	50	27	5%	3	333
4.	80	+20	60	34	5%	3,8	263
5.	80	0	80	74	8%	8,2	122
6.	95	20	75	57	7%	6,3	159
7.	95	0	95	105	10%	11,7	85
8.	100	+20	80	65	7%	7,2	139
9.	100	0	100	116	10%	12,9	78
10.	120	+20	100	104	9%	11,6	86
11.	120	0	120	167	12%	18,6	54
12.	150	+20	130	179	12%	19,9	50
13.	150	0	150	257	14%	28,6	35
14.	200	+20	180	343	16%	38,1	26
15.	200	0	200	447	18%	49,7	20
16.	250	+20	230	563	20%	62,5	16
17.	250	0	250	691	22%	76,8	13
18.	300	20	280	848	22%	94,2	11
19.	300	0	300	999	24%	111	9

*) Срабатываемый теплоперепад.
**) Вырабатываемая электрическая мощность-нетто.
***) Электрический КПД-нетто установки.
****)Удельная выработка электрической мощности отнесённая к расходу теплоносителя.

При этом отметим, что дальнейшее повышение объёмов выработки электроэнергии с использованием третьей изопентановой ступени здесь нецелесообразно, т.к. уже вторая ступень исчерпала возможность производства электроэнергии с использованием данного рабочего цикла, т.к. приняв мощность-брутто первой ступени за единицу (8 407 кВт) мы видим, что мощность-брутто второй ступени составляет 1 593 кВт, т.е. 19% от мощности первой ступени. Безусловно, применение иных технических решений в третьей ступени позволило бы существенно увеличить выработку энергии на тех же самых добываемых объёмах геотермальных вод, однако разработчик, как видно, решил избыточно не усложнять предложенное решение, рационально ограничив число типов оборудования и ограничив число рабочих тел одним изопентаном.

Второй аспект заключается в том, что разработчик для ОЦР-ГеоТЭЦ выбрал нестандартные условия работы оборудования – температуру воздуха +10 °С. Эта температура ниже среднегодовой температуры для г. Грозный, составляющей +11,2 °С.

Учитывая, что очевидно лучшую экономичность демонстрирует двухступенчатая изопентановая ГеоТЭЦ (Рис. 5), имеющая удельный расход теплоносителя ниже на 12,1% при Nэ-брутто меньшей всего на 5%, в качестве эталона для сравнения примем именно двухступенчатую ГеоТЭЦ.

Как видим из схем установок [15], температура рабочего тела после сухих градирен составляет +30...30,47 °С. Учитывая, что температура наружного воздуха, принятая в расчётах двухконтурной изопентановой ГеоТЭЦ составляет +10 °С, примем такую же температуру и для одноконтурной изопентановой ГеоТЭЦ. Из этого следует, что тепловой напор с сухой градирне составляет 20...20,47 °С. Исходя из известных параметров сухих градирен отметим, что тепловой напор в 20 °С для сухой градирни избыточен и, видимо, разработчик,

исходя из рабочих параметров цикла ОЦР-ГеоТЭЦ, решил принять именно такое его значение предположив, что в летнее время температура воздуха будет находиться на уровне +20...25 °С, что позволит сохранить тепловой напор на уровне 5...10 °С для обеспечения гарантированной конденсации изопентана при действующем давлении в конденсаторе.

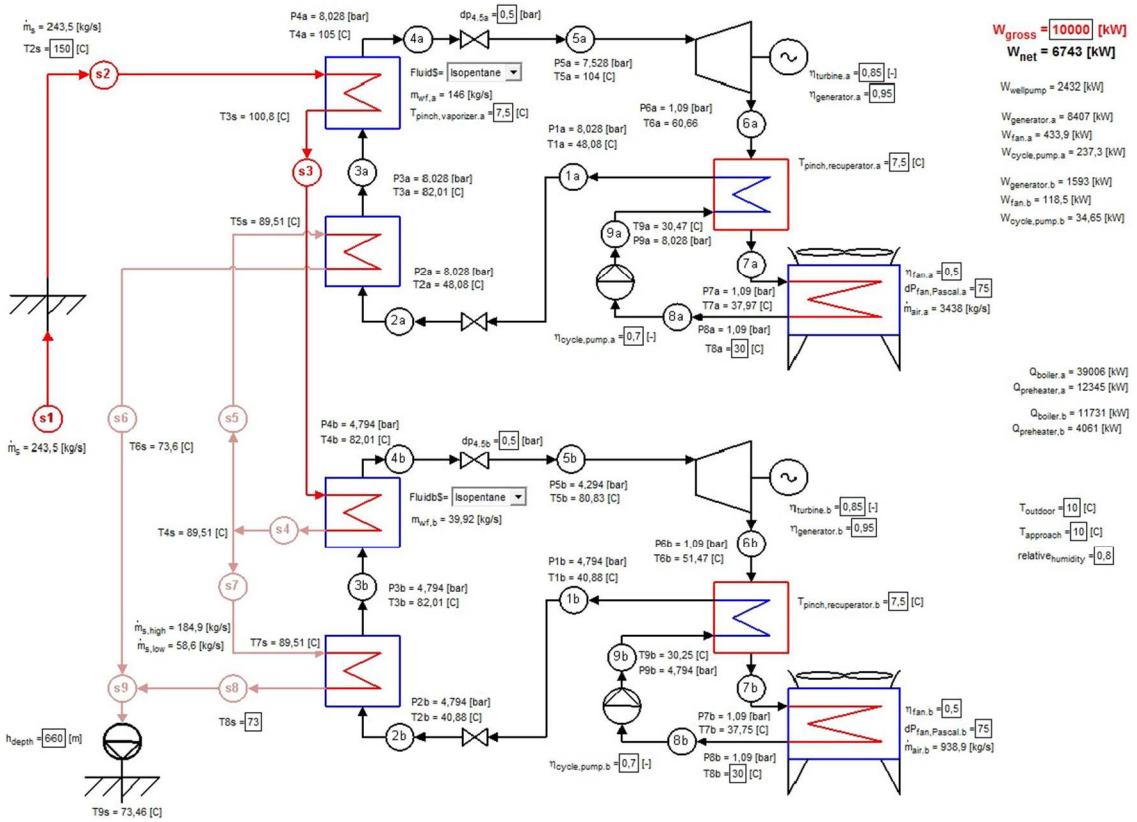


Рис.5. Двухступенчатая ГеоТЭЦ на базе ОЦР с изопентановыми контурами [15]

В рассматриваемых вакуумных ГеоТЭЦ значение теплового напора в градирне составляет 10 °С при принятой температуре окружающей среды +20 °С. В случае роста температуры окружающей среды более +20 °С рабочие параметры вакуумной ГеоТЭЦ могут регулироваться таким образом, что в конденсаторе будет осуществляться гарантированная конденсация мятого пара при любых действующих температурах окружающего воздуха.

Для получения максимально объективных результатов, не проводя обратный инжиниринг ОЦР-ГеоТЭЦ, сравнение вакуумной и ОЦР ГеоТЭЦ выполним следующим образом: сначала сравним работоспособность при условиях отбора тепла от геотермальных вод до +73,4 °С и примем температуру окружающей сред +10 °С. Полученные данные моделирования приведём в Таблице 2.

Выводы из сравнения в теплофикационном режиме работы ГеоТЭЦ. Как видим из Таблицы 2, принятое «Verkís» ehf расчётное значение температуры окружающей среды в размере +10 °С практически не влияет на точность расчётов, давая незначительное отклонение параметров, в сравнении с действительной среднегодовой температурой в г. Грозный в размере +11,2 °С.

Расчёт вакуумной ГеоТЭЦ при +20 °С здесь дан условно, т.к. реализация адаптивного цикла [16–18] обеспечивает работу энергоустановки со среднегодовым электрическим КПД, коррелирующимся со среднегодовой температурой (+11,2 °С). В этой связи вакуумная энергоустановка, работающая в

неоптимальном режиме, с очень высокой выходной температурой основной массы воды (+73,4 °С), будет обеспечивать выработку того же самого количества электроэнергии при меньшем на 37,5% расходе теплоносителя, чем у ОЦР-ГеоТЭЦ и, соответственно, меньших энегозатратах на его обратную инжекцию в пласт.

Таблица 2. Параметры вакуумной ГеоТЭЦ с расходом теплоносителя 10 т/ч в зависимости от температуры отвода тепла

№ пп.	Темп. подвода тепла, °С	Темп. отвода тепла, °С	Δt, °С	Nэ, кВт	КПДэ-нетто	Удельная выработка Nэ, кВт на т/ч	Расход теплоносителя для выработки 1 МВт Nэ, т/ч*
	Теплофикационная установка, работающая при температуре окружающей среды +10 °С						
1.	150	+73,4	+76,6	167	16%	18,5	54
	Теплофикационная установка, работающая при температуре окружающей среды +11,2 °С (среднегодовая температура в г. Грозный)						
2.	150	+73,4	+76,6	164	16%	18,2	55
	Теплофикационная установка, работающая при температуре окружающей среды +20 °С						
3.	150	+73,4	+76,6	148	14%	16,4	61

*) Вышеуказанные ОЦР-ГеоТЭЦ работают на минерализованном теплоносителе, удельная теплоёмкость которого несколько ниже теплоёмкости чистой воды, принятой для расчёта удельного расхода теплоносителя, в этой связи, если точно приводить расход воды по данной таблице к теплоёмкости минеральной воды, фактический расход может быть выше на доли процента – 1%.

Сравнение при полном использовании располагаемого теплоперепада. Вакуумная Гео-ТЭС при КПДэ-брутто 12% расходует 50,25 т/ч перегретой воды для производства 1 МВт электрической мощности Двухконтурная изопентановая ГеоТЭЦ расходует 87,7 т/ч геотермального теплоносителя с такой же температурой для производства такой же электрической мощности в 1 МВт. Из чего следует, что предложенная технология на 43% имеет меньшее удельное потребление теплоносителя, чем ОЦР Гео-ТЭЦ, разработанная ведущей мировой проектной компанией в данной области. Как следствие, вакуумная ГеоТЭЦ, при прочих равных условиях, будет иметь почти в два раза меньшие затраты энергии на инжекцию в пласт отработанного теплоносителя.

Учтём влияние адаптивного термодинамического цикла на среднегодовой объём производства электроэнергии. Т.к. рассмотренная выше ГеоТЭЦ предусмотрена к установке в г. Грозный, среднегодовая температура в котором составляет +11,2 °С, проведём моделирование вакуумной ГеоТЭЦ по Таблице 1 для указанной среднегодовой температуры, приняв тепловой напор в сухой градирне равным 10 °С. Полученные данные приведём в Таблице 3.

Таблица 3. Параметры вакуумной ГеоТЭЦ для условий среднегодовой температуры в г. Грозный

Температура подвода тепла, °С	Температура отвода тепла, °С	Nэ, кВт	КПД э-нетто	Удельная выработка электрической мощности, кВт на т/ч (теплоносителя)	Расход теплоносителя для выработки 1 МВт электрической мощности, т/ч
150	+11,2	228	15%	22,8	44

Как следует из Таблицы 3, применение адаптивного термодинамического цикла позволяет на 20% снизить удельное потребление теплоносителя для выработки аналогичного количества электрической мощности, позволяя ещё более снизить энерпотребление ГеоТЭЦ на собственные нужды и повысить выработку электроэнергии на существующих скважинах. Сведём полученные данные в Таблицу 4. В этой таблице опустим проведённые линейные расчёты и приведём данные к единым удельным значениям.

Таблица 4. Сравнение параметров двухступенчатой изопентановой ГеоТЭЦ («Verkís» ehf, Исландия) [15] с вакуумной ГеоТЭЦ с фиксированными параметрами цикла и вакуумной ГеоТЭЦ, реализующей адаптивный цикл

Тип ГеоТЭЦ	**Nэ-брутто, кВт**	**СН*, кВт**	**На инжекцию отработанной воды в пласт, кВт**	**Nэ-нетто, кВт**	**Рост Nэ**, %**	**Использование дебита существующих скважин***, %**
Двухконт., изопентановая	10 000	825	2 432	6 743	0	83,6
Вакуумная	10 000	825	1 393	7 782	15	47,9
Вакуумная, с адаптивным циклом	10 000	825	1 215	7 960	18	41,8

Примечания к Таблице4:
*) СН – собственные нужды. Для всех ГеоТЭЦ приняты равными, хотя у вакуумной ГеоТЭЦ они будут ниже, чем у изопентановых ГеоТЭЦ;
**) Рост Nэ указан в сравнении с изопентановой ГеоТЭЦ;
***) предполагается, что существующие скважины задействованы на полную производительность при дебите 1 049 т/ч, указанном для одноступенчатой изопентановой ГеоТЭЦ

Выводы. Проведённое моделирование и сравнение вакуумной ГеоТЭЦ с современной энергоустановкой, работающей по ОЦР показало, что вакуумная ГеоТЭЦ обеспечивает не только большую экономичность, снижая удельное потребление воды как в теплофикационном, так и в конденсационном режимах работы, но и требует меньших объёмов закачки в пласт до двух раз меньшего отработанного геотермального теплоносителя, что позволяет существенно повысить КПД-нетто вакуумной ГеоТЭЦ в сравнении с классической ОЦР-ГеоТЭЦ. На фоне конструктивной простоты вакуумной ГеоТЭЦ и отсутствия высокотехнологичных компонентов зарубежного производства это даёт разработанному решению значительные преимущества перед классическими ГеоТЭЦ на базе ОЦР, в том числе предложенными ведущим мировым производителем геотермальных решений. Актуальность высокой экономичности особенно важна для России, обладающей крупным потенциалом геотермальных вод с температурами +40...70 °С [19].

Возможность работы вакуумной ГеоТЭЦ с использованием некипящих теплоносителей позволяют расширить спектр источников энергии за счёт различных видов горючих (Рис. 4). Это позволяет интегрировать данное решение в различные локальные источники энергии, что особенно важно для развивающихся стран, ориентированных на минимизацию CAPEX энергоустановок, в связи с чем неохотно внедряющих дорогие современные энергоустановки на базе ВИЭ.

Целесообразно обеспечить применение данного оборудования как при развитии отечественной геотермальной энергетики, производстве концентратов солей ценных и редкоземельных металлов, так и при поставках на зарубежные рынки, что особенно актуально в свете высокой динамики внедрения геотермальных энергокомплексов в мире и потребности в пресной воде, в том числе и в регионах с отсутствующими электросетями.

Литература:

1. Energiewende // Официальный сайт Правительства Германии, URL: http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/0-Buehne/ma%C3%9Fnahmen-im-ueberblick.html (дата обращения: 21.08.2015)
2. *Meadows D.H., Meadows D.L., Randers, J., Behrens III, W.W.* The limits to growth // New York, Universe Books, 1972, 205p.
3. *Скас Д.* Декарбонизация всей страны: смогут ли экономики G7 отказаться от

нефти // РБК, 11.06.2015, URL: http://daily.rbc.ru/opinions/economics/11/06/2015/557985dd9a79478be86ecb18 (дата обращения: 21.08.2015)

4. *Хизриева Г.А.* Сакрализация углеводородов в контексте национальной и государственной безопасности // Проблемы национальной стратегии, №2(23), 2014, С.184-200
5. *Велицко В.В.* Ресурсосберегающая инфраструктура как условие сохранения населённых пунктов в условиях природных катаклизмов и террористических угроз // Новосибирск: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», Институт теплофизики СО РАН, 24–26.03.2015., с.419-428
6. *Велицко В.В.* Тепло – жизнь города, а его отсутствие… // Коммунальщик, №9, 2015. С.30 – 37.
7. *Велицко В.В.* Концепция гарантированного энергоснабжения с использованием геотермальной энергии // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.32–45
8. *Велицко В.В.* Надёжность обеспечения ресурсами системы теплоснабжения – условие выживания городов России // Проза.Ру, 15.07.2015, URL: http://www.proza.ru/2015/07/15/1025 (дата обращения: 15.07.2015)
9. Умышленное короткое замыкание ЛЭП 110 кВ (Deliberate short circuit 110 kV transmission line) // electrosnabzh, 13.07.2013, URL: https://youtu.be/V4XcC74HqLQ, (дата обращения 02.07.2015)
10. Однофазное к.з. ЛЭП 500 с помощью колючей проволоки // ZAГОНЫ.RU, 23.08.2010, URL: http://zagony.ru/2010/08/23/odnofaznoe_k.z_ljep_500_s_pomoshhju_koljuchejj_provoloki_543.761_kb.html#comment, (дата обращения 02.07.2015)
11. Федеральный закон от 07.12.2011 N416-ФЗ (редакция от 21.07.2014) «О водоснабжении и водоотведении»
12. Типовая инструкция по организации защиты объектов социальной защиты населения на территории Краснодарского края от террористических угроз и иных посягательств экстремистского характера // Антитеррористическая комиссия Краснодарского края, 2007
13. Типовая инструкция по организации защиты объектов на территории городского округа – город Камышин от террористических угроз и иных посягательств экстремистского характера // Антитеррористическая комиссия городского округа – город Камышин, 21.05.2009
14. Типовая инструкция по организации работы и оценке антитеррористической защищенности объектов особой важности, повышенной опасности, жизнеобеспечения и с массовым пребыванием людей в Томской области, «Утверждено» на заседании Антитеррористической комиссии Томской области 28.10.2009 Протокол №5, Томск, 2009.
15. *Алиев Р.М., Абрамов А.М., Прохоров А.И.* Потенциал кластерного энергоснабжения Северного Кавказа с использованием геотермальной энергии // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.156–170.
16. *Велицко В.В.* Применение регулируемых термодинамических циклов для утилизации низкопотенциального тепла // М.: Сборник материалов V Конференции «ТРИЗ. Практика применения методических инструментов в бизнесе», 22-23.11.2013 г.
17. *Велицко В.В.* Нестабильные рабочие тела в высокоэффективных циклах

тепловых двигателей, применяемых для нужд децентрализованного электроснабжения // доклад на V Конференции «ТРИЗ. Практика применения методических инструментов в бизнесе», 22-23.11.2013 г., [Электронный ресурс]. URL: http://www.metodolog.ru/node/1786 (дата обращения: 14.04.2014)

18. *Велицко В.В., Прохоров А.И.* Автономные энергоустановки на местных видах горючих и возобновляемых источниках энергии, базирующиеся на адаптивном термодинамическом цикле и системе безнагнетательной циркуляции рабочего тела // Новосибирск: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», Институт теплофизики СО РАН, 24–26.03.2015, С.271-279.
19. *Фузелла Т.Ш.* Особенности и перспективы развития геотермальных источников энергии Томской области // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.209–214.

МАЛЫЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ – СРЕДСТВО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Прохоров А.И.[1], Байрамов А.М.[2]

[1]*Российская инженерная академия;*
Москва, Россия; 125009, Газетный пер. 9, стр. 4; e-mail: prof_dir@mail.ru

[2]*«Noblika» ehf*
Reykjavík, Island; 105 Borgartúni 27.

В статье рассмотрена новая концепция реализации геотермальных установок малой мощности на основе оригинального оборудования для построения распределённой системы электро- и теплоснабжения территории северного Кавказа. Это позволяет создать точки роста в экономике удаленных регионов и предложить возможные направления для реализации проектов комплексов малых ГеоТЭС.

Введение. Ассоциация геотермальной энергетики (GEA, США) опубликовала доклад, согласно которому международный рынок геотермальной энергии растёт с на 4–5% в год. Почти 700 геотермальных проектов находятся в стадии разработки в 76 странах. Многие страны рассматривают геотермальную энергетику в качестве средства парирования угроз, связанных с изменениями климата, рисками ограничения поставок топлив и т.д., в качестве базового гибкого источника возобновляемой энергии. Эти тенденции проявляются как в отдельных малых государствах, так и в крупных развитых экономиках, таких как Китай или США.

Отдельно отметим, что согласно оценкам зарубежных экспертов [1] приведённая стоимость конкурентоспособной геотермальной электростанции может составлять примерно 3 400 $ за киловатт установленной мощности. Несмотря на более высокую стоимость строительства ГеоТЭС по сравнению с ТЭС на природном газе, в долгосрочной перспективе их экономические показатели сопоставимы [2].

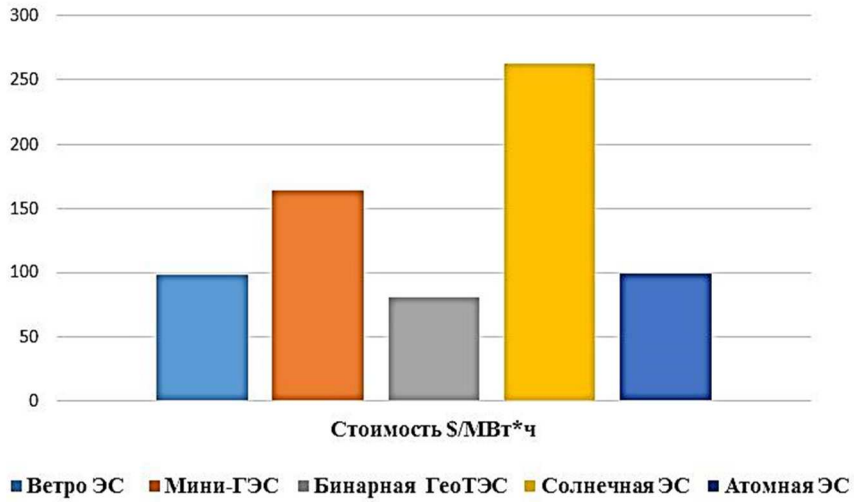


Рис.1. Стоимость вырабатываемой энергии для различных видов электростанций

При этом по мере развития технологий генерации в мире увеличивается интерес к станциям небольшой установленной мощности, которые на сегодня могут быть экономически сопоставимы с крупной генерацией по стоимости вырабатываемой электроэнергии, а также имеют меньший отрицательный

экологический след, чем ТЭС на органическом топливе, хотя и не лишены полностью негативного воздействия на окружающую среду [3].

Современные подходы к построению энергосистем. На примере концепции энергосистемы Германии 2050, разработанной институтом Фраунхофера [4], отметим основные тенденции:

1. Суммарная доля генерации на возобновляемых источниках (ВИЭ) составляет 77%, на долю генерации на газу отводится 16% и на угле 6%. При этом отмечен непостоянный характер ВИЭ и предусмотрены варианты накопления энергии [5]. В качестве наибольшего по емкости предлагается накопление энергии в виде тепла (хранилище перегретой воды), на долю которых в централизованном виде приходится 346 ГВт*ч и 319 ГВт*ч в виде индивидуальных накопителей у потребителей. При этом на аккумуляторные батареи всех видов приходится только 24 ГВт*ч.
2. Возрастает доля генерации в местах потребления с использованием солнечных коллекторов и тепловых насосов, на которые приходится 57% производства тепла (за исключением тепловых процессов в промышленности).
3. В основу расчётов топологии и состава системы генерации и накопления энергии с использованием ВИЭ заложен принцип минимизации стоимости ее годовой эксплуатации.

Авторы отмечают, что, прежде всего, для постепенного перехода к подобной системе потребуется разработка нового оборудования, способного эффективно использовать тепло горячей воды для генерации электроэнергии. Однако, после этого в модельном 2050 г. годовая стоимость всей энергосистемы будет даже ниже, чем аналогичный показатель для 2008 г.

Отдельным аспектом моделирования являлось определение устойчивости системы к отказам различного типа и способность маневрирования мощностью. Для этих целей предусмотрен резерв в 85 ГВт при пиковой потребности в районе 75 ГВт. В основе этого резерва лежат ГАЭС, ПГУ и газовые ТЭС. При этом предполагается, что за счет кластерной организации распределенной системы удастся избежать больших перетоков мощности и серьезных аварий.

Отметим, что в данной модели сохраняется зависимость теплоснабжения потребителей от наличия сетевого электропитания. Эта зависимость в даже относительно благоприятных погодных условиях Европы и США уже неоднократно являлась причиной крупных аварий с тяжёлыми нарушениями в работе коммунального сектора. В частности, были подробно рассмотрены взаимосвязи перебоев в сетевом электроснабжении и аварий в системах теплоснабжения и водоотведения, а также их последствия [6, 7]. В связи с этим, при проектировании перспективных систем локальной генерации на возобновляемых источниках в условиях России необходимо принимать во внимание данную связь при развитии и реконструкции систем энергоснабжения потребителей.

Как следует из вышеприведённых данных, характеризующих общемировые тенденции в использовании ВИЭ, использование геотермальной энергии может быть эффективно и рентабельно при совместном выполнении двух условий: сравнимая стоимость кВт*ч и простота эксплуатации оборудования в месте его установки в совокупности с высокой надёжностью энергоснабжения. При этом сооружаемые ГеоТЭС должны обеспечивать работоспособность в условиях как параллельной, так и изолированной работы от внешних сетей. Учитывая, что турбоагрегаты, имеющие высокий коэффициент быстроходности,

реагируют изменением частоты своего вращения на колебания изолированной электрической нагрузки, поддержание стабильности частоты вырабатываемой ими электроэнергии становится сложной задачей, требующей применения специальных мер связанных с обеспечением необходимых показателей качества электроэнергии при работе на изолированную нагрузку. Данная задача, с использованием ВИЭ может быть решена путём создания кластерной структуры генерирующих мощностей [2].

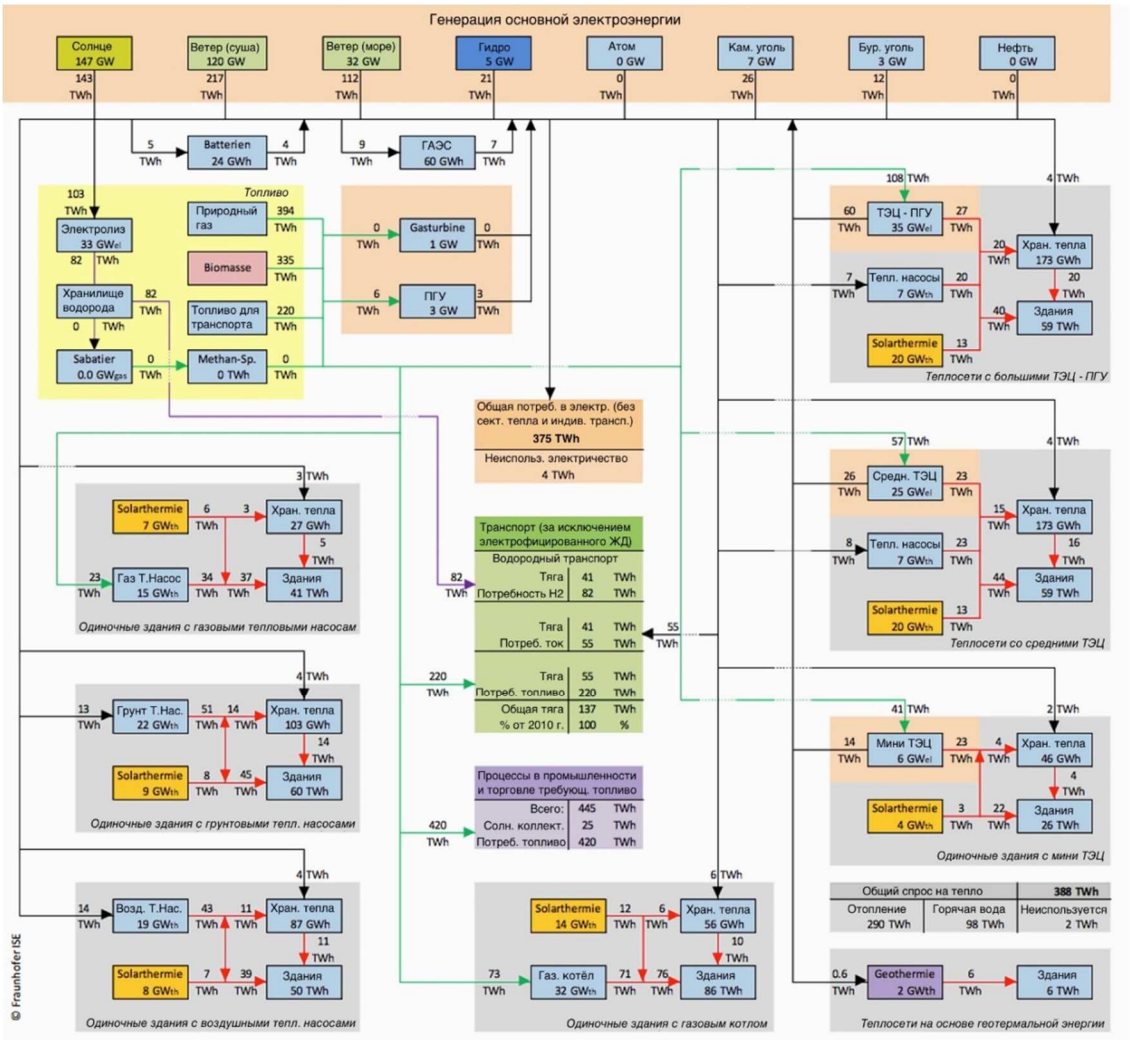


Рис. 2. Результаты моделирования: модель энергосистемы Германии 2050 [4]

Малые геотермальные установки в кластерной системе электроснабжения Северного Кавказа. В регионе пробурены тысячи выработанных нефтяных и газовых скважин, имеющих геотермальный потенциал [2]. Принимая во внимание различия в составе и температуре геотермальных рассолов необходима линейка оборудования, позволяющая использовать геотермальную энергию в месте ее расположения. Особенно это актуально для единичных или небольшой группы скважин, удобно расположенной рядом с потребителем. При этом важным требованием к данному оборудованию будет являться масштабируемость, простота эксплуатации, умеренные капитальные (CAPEX) и эксплуатационные (OPEX) затраты, а также возможность производства значительной части комплектующих непосредственно в регионе.

Примером такого решения может быть установка Heat-El Geo, разработанная российской компанией ОЦР Технологии. Такая ГеоТЭЦ может

эксплуатироваться для выработки электроэнергии и тепла круглогодично с использованием средне,- и высокотемпературных геотермальных вод и, при необходимости – с использованием низкотемпературных вод в отопительный сезон только для нужд выработки электроэнергии. Данное решение базируется на апробированной оригинальной технологии, позволяющей вырабатывать электроэнергию непосредственно из подаваемых в установку геотермальных вод и рассолов. При этом в работе установки используются невысокие давления (в пределе – до 2 МПа (абс.)) и полностью отсутствуют различные промежуточные агенты, такие как фреоны (хладоны) и бинарные рабочие тела, применяемые, соответственно, в ГеоТЭЦ на базе ОЦР и цикла Калины. Дополнительным положительным аспектом является возможность параллельной выработки опреснённой воды, позволяющая осуществлять ХВС и полив в засушливых районах. Также, при необходимости, может производится обессоливание основной части рассола, например, перед его подачей во вторую ступень ГеоТЭЦ. Для обеспечения увеличения выработки электроэнергии, первая ступень ГеоТЭЦ может быть настроена таким образом, что позволит осуществить установку дополнительной ступени, базирующейся на ОЦР или цикле Калины. Это позволит как снизить итоговую стоимость установленной мощности, так и увеличить суммарный среднегодовой электрический КПД, в зависимости от источника и климатических условий, до 25% и более [8].

Из данных, предоставленных компанией «ОЦР Технологии» (Таблица 1) следует, что установка Heat-El Geo, использующая непосредственно термальные воды и рассолы для производства энергии без посредства промежуточных энергоносителей, позволяет получать электроэнергию и опресненную воду с использованием геотермальных сред с различными характеристиками.

Таблица 1. Характеристики установки по технологии Heat-El Geo (данные представлены компанией «ОЦР Технологии») при суточном расходе геотермального теплоносителя в объёме 1 000 м³/сут

№ пп.	Темп. геотерм. среды, °С	Темп. окружающего воздуха, °С	Выработка опреснённой воды, м³/сут.	Вырабатываемая электрическая мощность, брутто, кВт
1	100	20 (Лето)	110	300
2	100	0 (Зима)	140	540
3	120	20 (Лето)	140	480
4	120	0 (Зима)	170	185
5	150	20 (Лето)	190	770
6	150	0 (Зима)	210	1 190

Апробированная стендовая установка по технологии Heat-El Geo показала работоспособность при подводе тепла в виде горячей воды с температурой +80 °С на теплоперепаде в 50 °С. Это потенциально позволяет использовать данную технологию для утилизации тепла низкопотенциальных геотермальных источников.

С использованием технических решений в области адаптивного термодинамического цикла [9] возможно создание широкого перечня комбинированных энергоустановок, использующих различные локальные доступные возобновляемые ресурсы в качестве базы для распределенной кластерной системы энергоснабжения региона.

Система может выглядеть следующим образом:

- Группы паротурбинных ГеоТЭС могут объединяться в локальные

миниэнергосистемы, связанные с существующими электрическими сетями, а посредством электросетей – с другими аналогичными кластерами.

- Паротурбинные ГеоТЭС могут объединяться в кластеры с малыми ГЭС и фотоэлектрическими станциями (как классические, так и работающие по комбинированному циклу), и, возможно, с ветроэлектростанциями (ВЭС), что обеспечит большую устойчивость создаваемого кластера в нештатных ситуациях.
- Небольшие группы ГеоТЭС могут комплектоваться оборудованием на основе детандеров объёмного действия, характеризующихся невысоким коэффициентом быстроходности, а следовательно – большей стабильностью вырабатываемой электроэнергии, чем турбоустановки при работе на изолированную нагрузку.
- Значительный потенциал производства электроэнергии в рамках Северо-Кавказского федерального округа (СКФО) имеют и биоэнергетические установки, которые могут перерабатывать сельскохозяйственные и твёрдые бытовые (ТБО) отходы в биогаз, чистую воду и плодородный грунт [10]. Данные биоэнергетические технологии также целесообразно рассматривать в качестве компонентов системы энергообеспечения СКФО.

Экономические аспекты развития локальной генерации. Развитие ГеоТЭС оказывает положительное влияние на занятость, как создавая рабочие места непосредственно на станциях, так и вызывая мультипликативный эффект в экономике региона. Например, в США это соответствует 1,7 постоянных рабочих мест на объектах генерации и примерно 2,5 рабочим местам в смежных отраслях, включая производство оборудования на 1 МВт установленной мощности [2]. Имеющийся уровень технологий позволяет организовать производство компонентов и сборку установок типа Heat-El Geo на имеющихся производственных мощностях в СКФО.

Отдельно необходимо отметить влияние технологии Heat-El Geo на развитие смежных областей. При работе ГеоТЭС данного типа выделяется чистая опресненная вода и концентраты солей, которые затем могут быть использованы для сельского хозяйства (полив, обогрев теплиц) и для химической промышленности (извлечение компонентов рассолов).

Кроме того, наличие локально доступной энергии позволяет на месте реализовывать более высокие степени передела продукции с высокой добавленной стоимостью. Например, консервирование с/х продукции и рыбное хозяйство. Такой подход органически использует все доступные ресурсы в рамках региона, что ведет к сокращению транзакционных издержек и повышению общей конкурентоспособности экономики СКФО, а также к увеличению налогооблагаемой базы для регионального бюджета.

Заключение. Кластерные энергокомплексы с использованием тепла подземных источников на Северном Кавказе могут решать следующие задачи:

- Надёжное энергоснабжение коммунальных и промышленных потребителей электроэнергией, теплом и горячей водой.
- Стратегическое ограничение роста платежей потребителей за энергоресурсы в сравнении с другими регионами России, на основе модели own&operate, предлагаемой поставщиком оборудования ГеоТЭС при заключении долгосрочных договоров покупки электроэнергии и тепла со стороны ресурсоснабжающих организаций региона с предоставлением муниципальных гарантий по платежам по данным договорам. Это послужит элементом для обеспечения эффективного промышленного производства, ориентированного

на использование доступных тепла и электроэнергии.

- Интенсификацию сельского хозяйства путём интеграции в геотермальные энергокластеры биоэнергокомплексов, реализующих выработку удобрений, биогаза, воды для полива растений, а также органических удобрений, позволяющих выращивать экологически чистые сельхозкультуры и изготавливать на их базе экологически чистые продукты питания. Дополнительным аспектом работы таких биоэнергокомплексов является производство подкормок для скота, что в условиях ограниченных посевных площадей позволит интенсифицировать животноводство.

Назревшая необходимость модернизации системы энергоснабжения Северокавказского региона, широкий геотермальный потенциал, наличие большого числа удобных для использования пробурённых скважин и доступность технологий использования геотермальной энергии создают взаимодополняющую комбинацию, позволяющую получить синергетический эффект в виде надёжного энергоснабжения потребителей, дополнительных стимулов развития сельского хозяйства, животноводства и рыбоводства, а также обеспечения высокодоходных переделов сельхозпродукции, позволяющих производить органические продукты, востребованные за пределами региона.

Создание комплексных биоэнергокластеров в которых процесс получения энергии сопряжён с процессами утилизации тепла и выделяющихся веществ живыми организмами позволяет реализовать максимально эффективную как с энергетической, так и с экологических точек зрения систему, обладающую позитивным влиянием на окружающую среду [10, 11, 7].

Инновационный потенциал освоения в производстве отечественных технологий для использования геотермальной энергии, позволяет привлечь финансирование институтов развития по инновационной тематике и войти в программы по поддержке промышленного производства и импортозамещению. Такой интегральный подход позволяет одновременно с разработкой технических решений сформировать рынок для их применения и, в случае успешного завершения этапа опытной эксплуатации, начать экспорт данного оборудования. Рассмотренный подход соответствует стратегии развития СКФО и стимулирует переход от очаговой модернизации к планомерному развитию [12].

Литература:

1. Annual U.S. & Global Geothermal Power Production Report // GEA. 2014. №4 [Электронный ресурс]. URL: http://geo-energy.org/currentUse.aspx#world (дата обращения: 14.07.2015)
2. *Алиев Р.М., Абрамов А.М., Прохоров А.И.* Потенциал кластерного энергоснабжения Северного Кавказа с использованием геотермальной энергии // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.156–170.
3. *Алиев Р.М., Бадавов Г.Б., Байрамов А.М.* Технико-технологические особенности строительства геотермальных скважин // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.14–22.
4. *Palzer, A., Henning, H-M.* A future German energy system with a dominating contribution from renewable energies: a holistic model based on hourly simulation. // Energy Technology, №2, 2014. P.13–28.
5. *Краснов А.Г., Велицко В.В.* Системы накопления энергии как элемент инфраструктуры эко-полиса XXI века // М.: материалы: «XI Международной конференций Государственное управление: Российская Федерация в

современном мире 30 мая – 1 июня 2013 г.», Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет государственного управления.

6. *Велицко В.В.* Тепло – жизнь города, а его отсутствие… // Коммунальщик, №9, 2015. С.30–37.
7. *Велицко В.В.* Ресурсосберегающая инфраструктура как условие сохранения населённых пунктов в условиях природных катаклизмов и террористических угроз // Новосибирск: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», Институт теплофизики СО РАН, 24–26.03.2015., с.419-428
8. *Велицко В.В.* Концепция гарантированного энергоснабжения с использованием геотермальной энергии // Грозный: Сборник докладов Международной научно-практической конференции «GEOENERGY», 19-21.06.2015, С.32–45.
9. *Велицко В.В., Прохоров А.И.* Автономные энергоустановки на местных видах горючих и возобновляемых источниках энергии, базирующиеся на адаптивном термодинамическом цикле и системе безнагнетательной циркуляции рабочего тела // Новосибирск: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», Институт теплофизики СО РАН, 24–26.03.2015. С.271–279.
10. *Чумаков А.Н.* Альтернативная энергетика России на основе возобновляемых источников энергии. Аналитический отчет // М.: Autograff, 2008 г. 174 с.
11. *Чумаков А.Н., Ильин В.К.* Биомасса отходов – энергетический резерв поселений // Альтернативная энергетика №4, 2007.
12. *Прохоров А.И.* Проблемы и перспективы государственной стратегии модернизации // Сборник научных докладов Конференции «Ломоносов 2012», М.: МГУ, 2012 г.

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ДОДЕКАН – ЦИКЛОДОДЕКАН - ДОКОЗАН

Гаркушин И.К., Колядо А.В., Шамитов А.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
Самара, Россия; 433100, ул.Молодогвардейская, 244; e-mail: Sansher@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа была исследована система *н*-докозан – циклододекан – *н*-додекан. Исследованная система относится к системам эвтектического типа (температура плавление сплава эвтектического состава равна -20,0 °С, содержание *н*-докозана 3,0 мас. %, *н*-додекана 82,0 мас. %, циклододекана 15,0 мас. %).
Ключевые слова: *н*-алкан, циклододекан, трехкомпонентная система, докозан, теплоноситель.

Поиск новых теплоаккумулирующих материалов, обладающих самым разнообразным сочетанием практически важных свойств, представляет собой одну из основных задач, стоящих перед физико-химическим анализом. Развитие теории и практики изучения сложных многокомпонентных объектов требует их детального экспериментального исследования, получения новых данных по фазовым диаграммам [1].

Объектом исследования выбрана трехкомпонентная система *н*-$C_{12}H_{26}$ – *н*-$C_{22}H_{46}$ – $C_{12}H_{24}$, которая включает в себя ранее исследованные [2] двухкомпонентные системы *н*-$C_{12}H_{26}$ – $C_{12}H_{24}$, *н*-$C_{22}H_{46}$ – $C_{12}H_{24}$, *н*-$C_{12}H_{26}$ – *н*-$C_{22}H_{46}$. Трехкомпонентная система является частью ряда *н*-$C_{12}H_{26}$ – $C_{12}H_{24}$ - *н*-C_nH_{2n+2} (n=20…24), низкоплавкие составы которых могут быть исследованы в качестве теплоносителей и теплоаккумулирующих веществ.

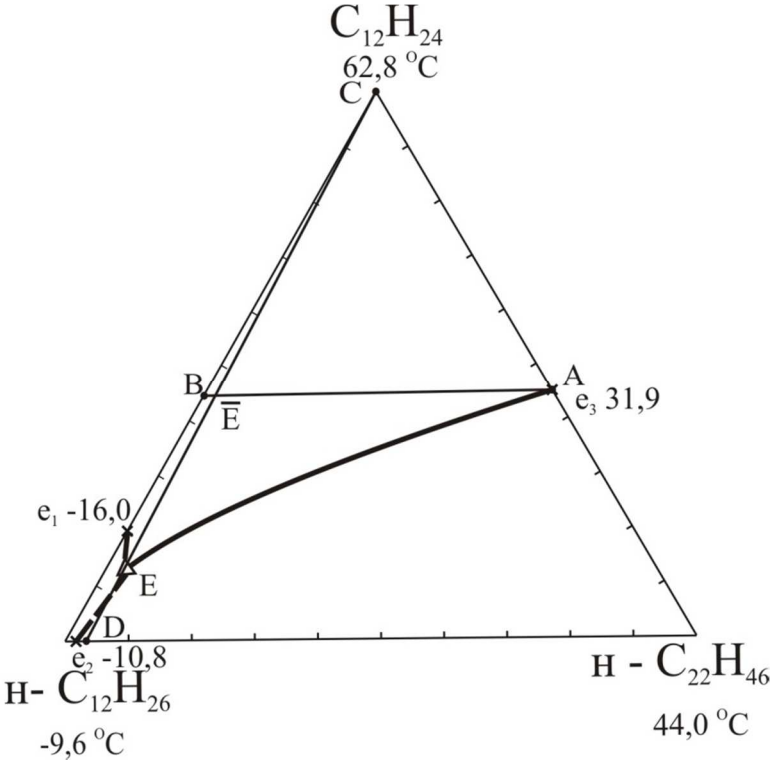


Рис.1. Трехкомпонентная система *н*-$C_{12}H_{26}$ – $C_{12}H_{24}$ – *н* - $C_{22}H_{46}$ построенная по данным ДТА

Экспериментальные исследования фазовых превращений, в системе *н*-$C_{12}H_{26}$ – $C_{12}H_{24}$ – *н*-$C_{22}H_{46}$, проводили на установке дифференциального термического анализа [3,4]. Индифферентным веществом служил свежепрокалённый Al_2O_3 (хч). Для анализа использовали образец циклододекана заводского изготовления квалификационной чистоты «РА» (professional analysis) с содержанием основного вещества более 99 мас.%. Термостатирование холодных спаев калориметра осуществлялось с помощью ультратермостата U10. Съемку ДТА - кривых для исследованных составов проводили при следующих параметрах: масса навески 15-20 мг, скорость нагрева образца 4 К/мин, диапазон температур сканирования -60 … +70 ^oC. Взвешивание образца осуществляли с точностью 0,00001г с помощью полумикроаналитических весов фирмы CAS марки CAUW 120D.

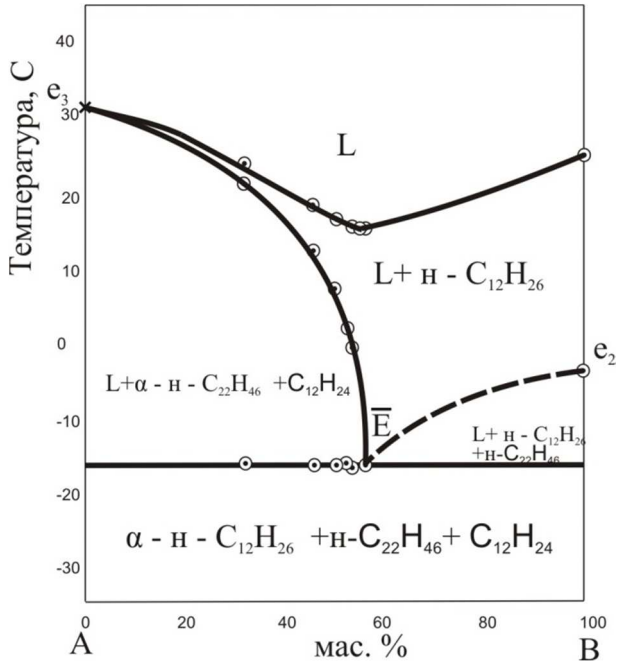


Рис.2. Т-х диаграмма разреза AB по экспериментальным данным

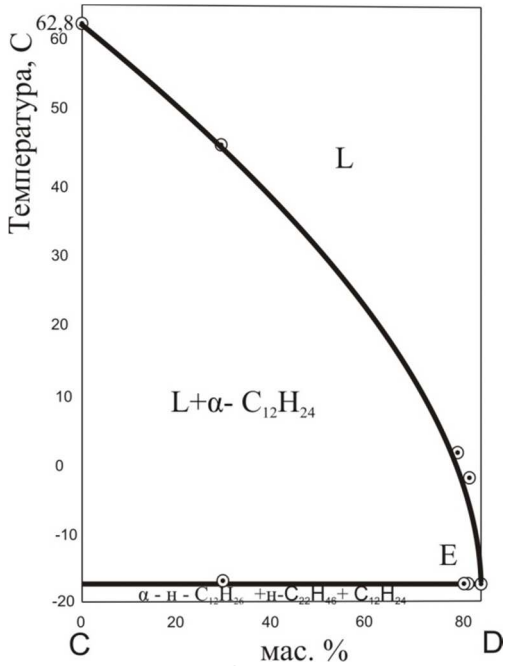


Рис.3. Т-х диаграмма разреза CD по экспериментальным данным

Экспериментально были исследованы в трехкомпонентной системе политермические разрезы АВ и СД (рис.1-3). Система относиться к эвтектическому типу. Сплав эвтектического состава Е содержит 3,0мас.% $C_{22}H_{46}$, 82,0мас.% $C_{12}H_{26}$, 15,0мас.% $C_{12}H_{24}$ и плавится при температуре -20,0 °С.

Вывод:

1. Система *н*-декан – *н*-докозан – циклододекан относится к системам эвтектического типа. Сплав эвтектического состава содержит 3,0 мас. % $C_{22}H_{46}$; 82,0 мас. % $C_{12}H_{26}$; 10,0 мас. % $C_{12}H_{24}$. и имеет температуру плавления -20,0°С;
2. Сплавы, отвечающие эвтектическим составам в исследованных системах, могут быть использованы в качестве среднетемпературного теплоносителя в гелиоэнергетике.

Литература:

1. *Гаркушин И.К.* Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: учеб. пособие / И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Егорцев Г.Е., Истомова М.А. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. - 125с.ил.
2. *Гаркушин И.К., Шамитов А.А., Колядо А.В.* Прогнозирование и экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе циклододекан –докозан. Журнал «Бутлеровские сообщения». - 2014. Т. 37. № 2. С. 25-28.
3. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982г. - 592с., ил. - Нью-Йорк, 1977г.
4. *Гаркушин И.К.* Курс физико-химического анализа: учеб. пособие /И.К. Гаркушин, М.А.Истомова, М.А. Демина, А.В. Колядо. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 352с.ил.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ БЕСПЕРЕБОЙНОГО ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ РОССИИ

Осадчий Г.Б.

Инженер, автор 140 изобретений СССР;
Омск, Россия; 644053, ул. Магистральная, 60, кв.17. e-mail: genboosad@mail.ru

Сегодня в России наблюдается невиданный рост стоимости электроэнергии, потребляемой населением. Кроме ежегодного «планового» повышения её цены на 10 – 15 %, введена плата за электропотребление общедомовых приборов (Интернет-провайдеров, домофонов и кабельных сетей, юридических лиц).

А по разъяснению, размещенному в интернете, жильцы обязаны оплачивать потребленную электроэнергию за тех проживающих в доме, которые не оплатили её за истекший месяц. Может случиться, что если дело пойдет так дальше, то за все электропотребление многоквартирного дома обяжут оплачивать одному-двум пенсионерам, а в масштабе страны двум-трем миллиардерам. Как показывает практика переходного периода, в России возможно все. Так, например, можно ввести плату за электроэнергию, теряемую в квартальных трансформаторах, поселковых, в линиях электропередачи и т.д.

По состоянию на 31 марта 2014 года долги на розничном рынке электроэнергии России составили 189 млрд рублей, увеличившись по сравнению с ОЗП 2012/13 года почти на 30 %. Ситуация непростая, поскольку долги за тепло к началу апреля 2014 года также достигли астрономических размеров — 140 млрд рублей [1].

В этой связи встает вопрос о том, не лучше ли переходить на электроснабжение от возобновляемых источников энергии (ВИЭ), по крайней мере, на части децентрализованных территорий России.

В настоящее время электрические станции (ЭС), энергетики ВИЭ в России, кроме гидроэлектростанций (ГЭС) и малой части геотермальных электростанций (ГеоЭС) являются если не планово-убыточными, то с очень большим сроком окупаемости, что препятствует их повсеместному использованию.

Возникает вопрос, почему использование бесплатной энергии Солнца, ветра, теплоты Земли и малых водотоков не может пока конкурировать по ряду экономических показателей, за исключением экологических и социальных, с энергетикой, работающей на подчас дорогом ископаемом топливе.

В основном экономическая эффективность систем и установок энергетики ВИЭ кроме стоимости 1 кВт установленной мощности напрямую зависит от коэффициента использования установленной мощности ($К_{ИУМ}$), который в ряде местностей их эксплуатации недопустимо низкий. Купив, например, дорогую ветроэлектрическую станцию (ВЭС), пользователь получает, как правило, электроэнергии в 3 – 5 и более раз меньше, чем она могла бы произвести при постоянном ветре, требуемых значений.

Так по данным С.П. Филиппова [2] коэффициент использования установленной мощности электростанций (таблица 1) таков.

В 2010 – 2012 гг. в Крыму были построены четыре солнечные фотоэлектрические станции (ФЭС) общей мощностью 227,5 МВт. Общая выработка электроэнергии на них в 2012 году составила 303 млн кВт·ч [3]. Из

чего следует, что у крымских ФЭС $К_{ИУМ}$ = 0,15.

Таблица 1. Коэффициент использования установленной мощности электростанций, малой энергетики России (2007 г.)

Тип ЭС	Мини-ГЭС	ГеоЭС	ВЭС
$К_{ИУМ}$	0,47	0,61	0,07

А по данным открытых интернет-источников, для ряда территорий, расположенных вдоль южной границы России, $К_{ИУМ}$, может быть следующим (таблица 2).

Таблица 2. Коэффициент использования установленной мощности электростанций, использующих возобновляемые источники энергии в России (экспертные оценки)

Тип ЭС	ВЭС	Малые ГЭС	ФЭС	ЭС на биомассе	ЭС на биогазе
$К_{ИУМ}$	0,25	0,30	0,13	0,35	0,40

Как видно из таблиц 1 и 2 при работе от ВИЭ крайне нерационально используются мощности, в то время как на теплоэлектрических станциях (ТЭС) $К_{ИУМ}$ достигает больших значений. Более высокий $К_{ИУМ}$ у ВЭС, чем у ФЭС объясняется отчасти тем, что ветроколесо ***ВСЕГДА*** ориентировано по направлению ветра, в отличие от фотоэлектрических панелей, когда утром и вечером солнечное излучение «скользит» по их рабочим поверхностям.

Несравненно более высокий $К_{ИУМ}$ достигается на угольных и газовых электростанциях, в силу реализованных в них внешних и внутренних энергетических связей, представленных на рисунке 1.

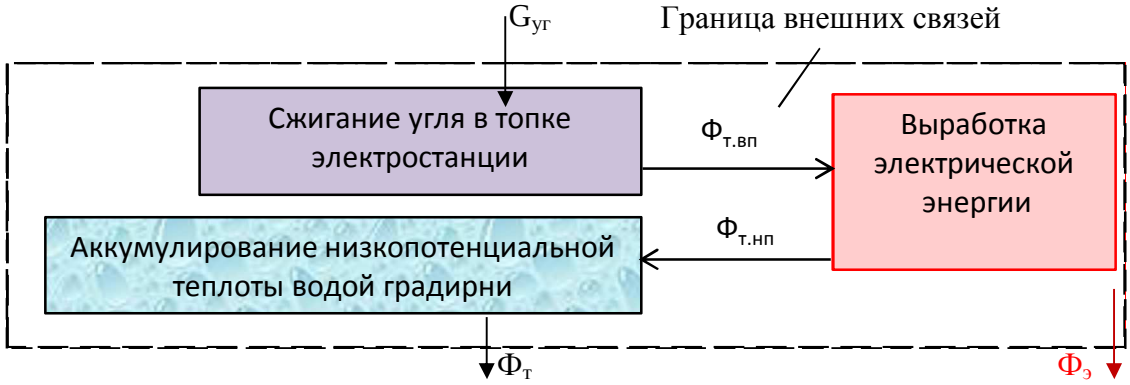


Рис.1. Принципиальная схема основных внешних и внутренних энергетических связей электростанции, работающей на угле ($G_{уг}$ – поступление угля; $Ф_{т.вп}$, $Ф_{т.нп}$ – тепловой поток высокого и низкого потенциала; $Ф_т$ – сброс низкопотенциальной теплоты в окружающую среду; $Ф_э$ – отпуск электроэнергии потребителю)

Угольная ТЭС, используя привозное ископаемое топливо, неся расходы по снижению вредных выбросов, производит не дорогую электроэнергию. Это достигается за счет того, что при низкой стоимости 1 кВт установленной мощности ЭС, использование запасов угля со склада позволят подобрать оборудование для каждого технологического передела, работающего с номинальной нагрузкой. Особенно в периоды наибольшего потребления вырабатываемой электрической энергии. Хотя среднее значение $К_{ИУМ}$ для электростанций России составляет 50 %. Для атомных электростанций — 75 – 78 %.

Стоимость 1 кВт установленной мощности в свою очередь зависит от

КПД основных технологических переделов. А, как известно высокий КПД на ТЭС, достигается за счет расширенного (по температуре) термического паросилового (термодинамического) цикла, хотя летом он несколько ниже чем зимой, из-за отсутствия больших объемов холода для снижения нижней границы паросилового цикла.

Но это не в равной степени относится ко всем ЕС, работающим, на органическом топливе. Так многие поселки Севера Европейской части России, Сибири и Дальнего Востока снабжаются электроэнергией от дизельных электростанций (ДЭС) мощностью до 1,5 МВт. Число часов использования таких ДЭС составляет около 1000 часов в год ($К_{ИУМ}$ = 0,11), с продолжительностью их работы 5 – 8 часов в сутки (в утренние и вечерние часы). Поэтому вырабатываемая ими электроэнергии одна из самых дорогих.

В первом приближении схему 1 можно распространить и на ЭС, работающих на биомассе и биогазе. Этим объясняется их более высокий $К_{ИУМ}$ (таблица 2).

А теперь рассмотрим на рисунке 2 внешние и внутренние энергетические связи ГЭС.

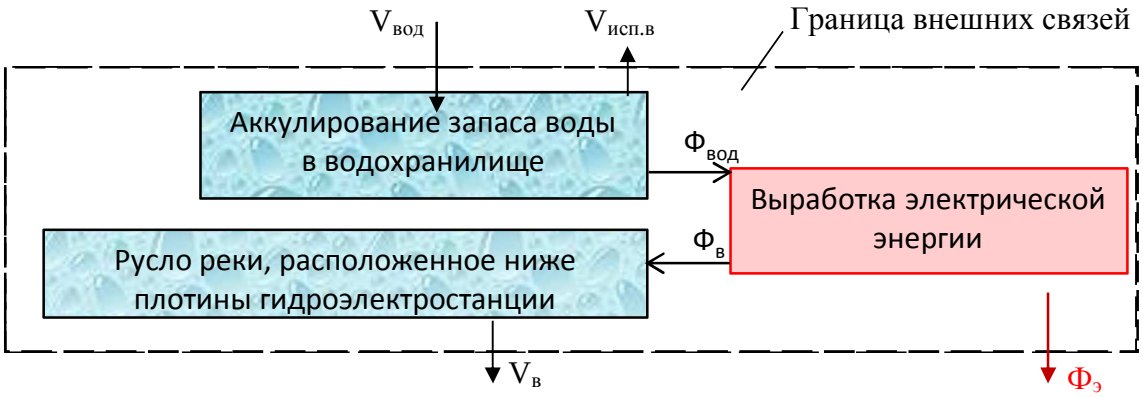


Рис.2. Принципиальная схема основных внешних и внутренних энергетических связей гидроэлектростанции ($V_{вод}$ – поступление воды в водохранилище ГЭС; $V_{исп.в}$ – испарение воды из водохранилища; $Ф_{вод}$ – поток воды к гидротурбине; $Ф_в$ – сброс низкопотенциальной воды в русло реки; $V_в$ – поток воды в нижнем бьефе; $Ф_э$ – отпуск электроэнергии потребителю)

Из рисунка 2 должно следовать, что поскольку высоконапорный поток воды поступает на турбину без затрат энергии — естественным путем, то стоимость электроэнергии ГЭС, при близких значения 1 кВт установленной мощности к ТЭС, должна быть намного меньше, чем от угольной электростанции. Однако это не всегда так.

Весной через створы существующих ГЭС проходит в среднем **60 % годового стока воды**. При этом от 10 до 25 % годового стока воды ГЭС сбрасывается вхолостую из-за отсутствия регулирующей емкости водохранилища. Это, в первую очередь касается низконапорных плотин и турбин на реках Среднерусской равнины, в результате чего в течение года все гидротурбины на ГЭС работают при номинально мощности только весной. А в остальное время года часть их работает на неполную мощность или простаивает. Поэтому ГЭС не могут обеспечивать электроснабжение потребителя по потребности (номинальную выработку летом, осенью и особенно зимой).

При площади водохранилища Новосибирской ГЭС 1072 км^2, годовая выработка электроэнергии составляет 1,678 млрд кВт·ч. Или с 1 м^2 всего 1,56 кВт·ч в год, при среднегодовом $К_{ИУМ}$ около 40 %. А Саяно-Шушенская ГЭС при площади водохранилища 621 км^2 вырабатывала в год около 23,5 млрд кВт·ч

электроэнергии. Или с 1 м^2 38 кВт·ч в год, при среднегодовом $К_{ИУМ}$ около 42 %. Конечно в немалой степени такие низкие $К_{ИУМ}$ связаны с потерей огромных объемов воды от её испарения.

На стоимость вырабатываемой электроэнергии ГЭС также влияет не высокая энергетическая плотность потока рабочего тела — воды.

Приведенные выше примеры генерации электроэнергии, показывают, что в период окупаемости проектов, на её стоимость в первую очередь влияет $К_{ИУМ}$, который зависит главным образом от запаса первичной энергии (угля, воды), от их энергетических потенциалов, возможности её (первичной энергии) равномерного по времени поступления для преобразования в электроэнергию.

В решении задач обеспечения малых потребителей бесперебойным электроснабжением часто используются схемные решения, с аккумулированием выработанной ВЭС, ФЭС или бензиновым электрогенератором электроэнергии.

На рисунке 3 представлены внешние и внутренние энергетические связи ВЭС.

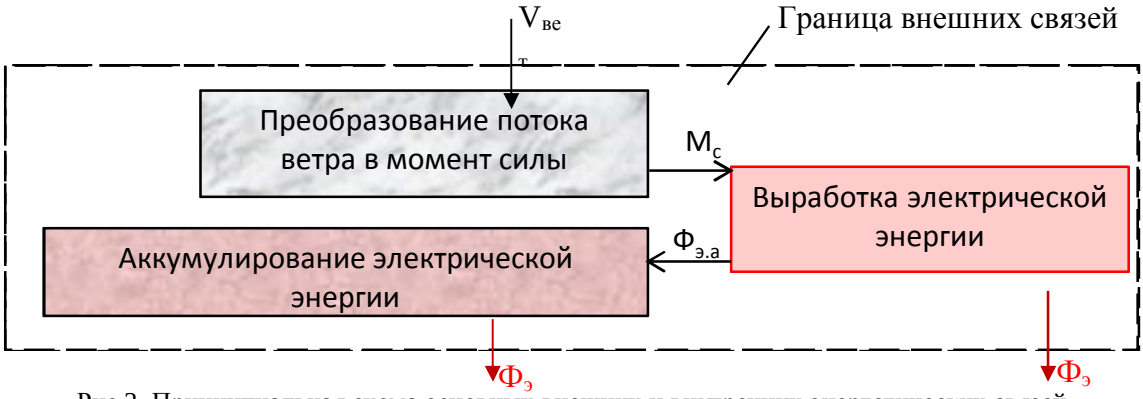


Рис.3. Принципиальная схема основных внешних и внутренних энергетических связей ветроэлектрической станции ($V_{вет}$ – поступление потока воздуха на турбину; $M_с$ – передача крутящего момента на электрогенератор; $Ф_{э.а.}$– поток электроэнергии для зарядки аккумулятора; $Ф_э$ – отпуск электроэнергии потребителю)

Примерно также будут выглядеть, с учетом присущих им различий технологических переделов, схема основных внешних и внутренних энергетических связей ФЭС и схема с бензиновым электрогенератором и аккумуляторами.

Из рисунка 3 видно, что отпуск потребителю электроэнергии может осуществляться бесперебойно и при отсутствии ветра до полной разрядки аккумуляторов.

Но, такие решения однозначно приводят к резкому повышению стоимости 1 кВт·ч электроэнергии. Так для бесперебойного электроснабжения потребителя 1 кВт электроэнергии в течение 100 часов (4 суток), когда на дворе слабый ветер или нет Солнца требуется 100 кВт·ч электроэнергии, которая может быть получена от 138 аккумуляторов (обычный автомобильный аккумулятор ёмкостью 60 Ач напряжением 12 В после полной зарядки способен отдать 0,72 кВт·ч электроэнергии). А это, как правило, не по карману подавляющему большинству населения России.

Конечно, для повышения стабильности выдачи электроэнергии потребителю актуально применение других, различных накопителей, призванных обеспечивать поставку мощности не ниже минимальной; выдачу мощности в периоды максимальной нагрузки; покрытия собственных нужд; подавление кратковременных пиков вырабатываемой ВЭС мощности; выдача мощности по прогнозируемому графику, как это предусматривается для «ветровых ферм». Для

решения этих задач для «ветровых ферм» кроме гидравлических накопителей используются воздушно-аккумулирующие электростанции, регенеративные батареи, водородные системы, а для средних ВЭС — маховики, индукционные СП-накопители и сверхконденсаторы.

Однако, для малых систем электроснабжения при стохастических поступлениях возобновляемой энергии применение таких накопителей обременительно, т.к. чем меньше мощность аккумулятора-накопителя тем дороже его 1 кВт установленной мощности, при резком падении его $К_{ИУМ}$, особенно при наличие одного-двух потребителей электроэнергии. Малое гарантированное электрообеспечение можно решать с помощью ГеоЭС, однако, на большей части Земли, там, где нет вулканической деятельности, слишком быстро истощаются глубинные тепловые ресурсы [4]. Из-за этого большие капитальные затраты на сооружение ГеоЭС не окупаются.

Исходя из того, что эффективность использования ВИЭ напрямую зависит от $К_{ИУМ}$, А если быть более точным, то в конечном итоге от наличия накопителя-аккумулятора первичной энергии, предлагается определять для каждой территории эксплуатационную (фактическую) стоимость 1 кВт установленной мощности в соответствии с $К_{ИУМ}$ (таблица 3).

Таблица 3. Фактическая стоимость 1 кВт установленной мощности электрических станций, использующих возобновляемые источники энергии в России в соответствии с потенциалом возобновляемого источника энергии (коэффициента использования установленной мощности), в долларах США

	ВЭС с аккумулятором	Малые ГЭС	ФЭС	ТЭС
Условная стоимость 1 кВт установленной мощности*	2500	1500	5000	1000
$К_{ИУМ}$	0,25	0,30	0,13	0,5 и более
Фактическая стоимость 1 кВт установленной мощности для данной территории с учетом $К_{ИУМ}$	10000**	5000	38460	2000 и менее***

* количество и емкость аккумуляторов напрямую зависит от $К_{ИУМ}$ ЭС того или иного типа для конкретной местности.

** в ряде районов Омской области для ВЭС при $К_{ИУМ}$ =0,1 фактическая стоимость 1 кВт установленной мощности, по предлагаемой методике оценки эффективности использования ЭС, составит 25000 долларов.

*** при $К_{ИУМ}$ = 0,1 – 0,2 (для малых «поселковых» ЭС с надлежащим резервированием) фактическая стоимость 1 кВт установленной мощности, по предлагаемой методике оценки эффективности использования ЭС, составит от 5000 до 10000 долларов.

Предлагаемый переход на оценку фактической стоимости 1 кВт установленной мощности с учетом $К_{ИУМ}$ будет способствовать более объективной оценке возможности использовании ЭС от ВИЭ для каждой конкретной территории и даже места.

Исходя из полученных результатов (таблица 3) перспективным представляется, например, для Сахалина, Калмыкии, Кавказа и т.д. гелиоэлектростанция на базе солнечного соляного пруда [5, 6], приведенная на рисунке 4.

В отличие от обычной солнечной электростанции с гелиостатами, где концентрация энергии достигается оптическими методами, солнечный соляной пруд обеспечивает гидродинамическую концентрацию солнечной энергии. При средней плотности притока солнечной теплоты в отводимый нагретый рассол 75 Вт/м^2 плотность потока используемой энтальпии (произведение плотности рассола — 1500 кг/м^3, его скорость в трубе 1 м/с, теплоемкости — 2,3 кДж/кг·^{0}С и

перепада температуры 10 ^{0}C) составляет $3{,}5\cdot10^7$ Вт/м^2. Отсюда видно, что гидродинамическая концентрация повышает плотность потока энергии более чем на пять порядков, т.е. **в сотни тысяч раз**.

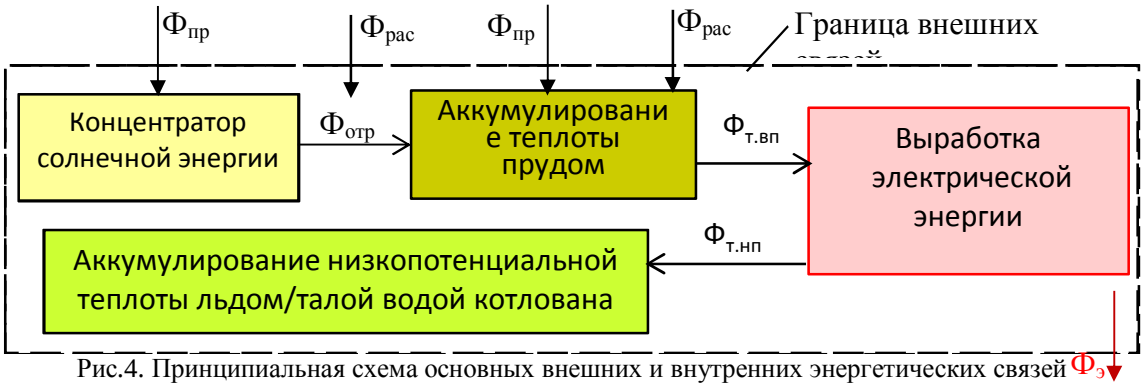


Рис.4. Принципиальная схема основных внешних и внутренних энергетических связей гелиоэлектростанции, на базе солнечного соляного пруда ($\Phi_{пр}$, $\Phi_{отр}$, $\Phi_{рас}$ – световой поток прямого, отраженного и рассеянного солнечного излучения; $\Phi_{т.вп}$, $\Phi_{т.нп}$ – тепловой поток высокого и низкого потенциала; $\Phi_э$ – отпуск электроэнергии)

Способность к совершению работы характеризуется не потоком энергии, а потоком эксергии и поэтому следует обратить внимание на концентрацию эксергии солнечным прудом.

Плотность потока эксергии солнечного излучения не намного ниже плотности энергии (примерно вдвое), так что его можно оценить средней величиной δ_o = 100 Вт/м^2. Это подводимая к пруду эксергия. Отводимой является эксергия горячего рассола, оцениваемая только по его температуре, т.е. термическая, а не химическая эксергия. При температуре горячего рассола 100 ^{0}C и температуре холодного источника 10 ^{0}C имеем

$\delta_э = 3{,}5\cdot10^7\cdot(100 — 10)/(100 + 273) = 0{,}93\cdot10^7$ Вт/м^2.

Отношение плотностей потоков подводимой и отводимой эксергии

$\lambda = \delta_э/\delta_o = 10^7/10^2 = \mathbf{10^5}$.

Иными словами, при отводе горячего рассола мы получаем гидродинамическую **концентрацию потока эксергии в сто тысяч раз**. Плотность потока эксергии в горячем рассоле много выше, чем при передаче энергии от горячих газов в хвостовых частях котельного агрегата, и выше, чем в океанских тепловых электростанциях. Поэтому солнечный пруд и представляется эффективным сборщиком ВИЭ благодаря высокой концентрации эксергии и ему уделяется так много внимание Е. И. Янтовским.

В пасмурную погоду при охлаждении на 10 ^{0}C придонного слоя пруда площадью 78,5 м^2 (диаметром 10 м) выделяется примерно 3600 МДж теплоты. Если эту теплоту, с КПД = 10 %, преобразовать в электрическую энергию, то можно получить 100 кВт·ч электроэнергии. А это эквивалентно разрядке 138 дорогостоящих аккумуляторов, о которых говорилось ранее.

В немалой степени на эффективность работы данного вида электростанции сказывается слежение концентратором положения Солнца и использование холода льда котлована. Использование холода котлована позволяет снизить нижнюю границу паросилового цикла, что ведет к значительному повышению его КПД.

Раньше считалось, что климатические условия в средней полосе России уникальны, из-за аномально низких температур, только для ГеоЭС. Поскольку это позволяет снизить температуру конденсации, особенно зимой, что может дать прирост (на 20 – 40 %) в выработке электроэнергии по сравнению с ГеоЭС, которые расположены в районах жаркого и умеренного климата. Однако, это

преимущество наших климатических условий, в части возможности повышения КПД выработки электроэнергии, в равной степени относится и к ЭС на базе солнечного соляного пруда и котлована со льдом.

Снижение установленной стоимости 1 кВт ЭС на базе солнечного соляного пруда можно добиться, если в качестве источника холода для термодинамического цикла использовать вместо холода льда котлована холод малых водотоков [7].

Если сравнить цену 1 кВт по установленной мощности, то обычные ВЭС имеют преимущество по сравнению с гелиоэлектростанцией на базе солнечного соляного пруда, но если их эффективность сравнивать с учетом аккумуляторов, входящих в состав ВЭС, обеспечивающих бесперебойность электроснабжения, то результат получается иной.

Конечно, при КПД преобразования, тепловой энергии солнечного соляного пруда в электрическую энергию, в пределах 10 – 12 %, при плотности солнечного излучения не превышающего, в больший период времени 1 кВт/м^2, за счет только выработки электроэнергии окупаемости проекта можно достигнуть только на децентрализованных территориях. Однако, если часть теплоты пруда использовать для горячего водоснабжения, а часть холода льда котлована для кондиционирования [6], то окупаемости можно достичь и в зонах централизованного энергоснабжения. Ведь нагрев воды в пруду в 8 – 10 раз дешевле, чем от электроэнергии. Также и кондиционирование (охлаждение воздуха) за счет естественного холода (льда котлована) в 8 – 10 раз дешевле, чем от электроприводного кондиционера.

У ГЭС и ЭС на базе солнечного соляного пруда и котлована со льдом/талой водой есть дополнительные, свойственные только им преимущества.

У ГЭС теплоту потока воды в нижнем бьефе, а у гелиоэлектростанции теплоту талой воды котлована и солнечного соляного пруда можно эффективно использовать зимой для теплоснабжения посредством теплонасосных установок (ТНУ).

Среднемноголетний сток Енисея в створе Саяно-Шушенской ГЭС составляет 46,7 км^3/год. Среднегодовая температура воды в нижнем бьефе равна приблизительно 7 ^{o}С. Енисей является мощным источником низкопотенциальной тепловой энергии, удобной для использования в ТНУ. Охлаждение речной воды в теплообменных устройствах всего на 1 ^{o}С позволит получить 1,9614·10^{14} кДж/год тепловой энергии, то есть тепловая мощность Енисея составит 6220 МВт и будет близка к установленной электрической мощности Саяно-Шушенской ГЭС, равной 6400 МВт [8].

Преимущества совместного использования зимой ТНУ низкопотенциальных источников теплоты различных объемов: большого объема (котлована с замерзающей водой) с температурой ниже 0 ^{0}С и малого (остывающего рассола солнечного соляного пруда) с температурой выше 0 ^{0}С подробны рассмотрены в работе [5].

Однако, этим не заканчивается их тождественность, которая в одном из технологических принципов даже больше чем тождественность ЭС на базе солнечного соляного пруда и ФЭС, несмотря на то, что обе эти ЭС работают за счет солнечной энергии.

Эффективность работы оборудования ($К_{ИУМ}$) ЭС на базе солнечного соляного пруда преобразовывающего энергию Солнца (теплоту рассола пруда) в **разы** выше, чем у ФЭС, т.к. непрерывность работы этого оборудования тождественна работе гидротурбин на ГЭС.

Это достигается (обеспечивается) за счет того, что как в водохранилище ГЭС, так и к рассолу солнечного соляного пруда первичные энергии (вода в водохранилище и солнечное излучение в солнечный соляной пруд) поступают неравномерно (в пруд – периодически), а используются по мере надобности.

Выводы:

Рассмотренные принципиальные схемы основных внешних и внутренних энергетических связей различных ЭС показали, что эффективность их работы зависит от многих факторов.

Проведенный анализ показал, что для расчета параметров эффективной работы ЭС от ВИЭ в условиях стохастических возмущений, для обеспечения бесперебойного энергоснабжения потребителей требуется, при разработке схемы и оборудования для аккумулирования энергии, оценка ценовых составляющих накопителей-аккумуляторов.

Фактическая стоимость 1 кВт установленной мощности установок и систем энергетики ВИЭ для бесперебойного энергоснабжения должна определяться с учетом коэффициента использования установленной мощности для конкретной территории. А количество и цены аккумуляторов первичной или выработанной энергии должны определяться исходя из присущего для данной местности непостоянства ВИЭ.

На примере схемы основных внешних и внутренних энергетических связей гелиоэлектростанции, на базе солнечного соляного пруда и котлована со льдом/талой водой, показано, что одним из действенных механизмов повышения эффективности работы ЭС является не только аккумулирование первичной энергии (Солнца) для паросилового цикла, но и использование для него энергии льда в котловане (холода малых водотоков).

С экономической точки зрения первостепенным фактором эффективного использования ВИЭ является аккумулирование первичной энергии на входе в систему генерации, что с избытком обеспечивается для ГЭС только весной, а для гелиоэлектростанции на базе солнечного соляного пруда, в зависимости от инсоляции, в течение всего летнего периода.

Литература:

1. Газета «Энергетика и промышленность России». 2014. № 9. С.28-29.
2. *Филиппов С.П.* Малая энергетика в России // Теплоэнергетика. 2009. №8. С.38-44.
3. Газета «Энергетика и промышленность России». 2014. №7. С.11.
4. *Осадчий Г.Б.* Солнечное излучение и геотермальное тепло – источники энергии для комбинированных систем энергоснабжения // Автоматизация и IT энергетике. 2012. №8. С.36-42.
5. *Осадчий Г.Б.* Солнечная энергия, её производные и технологии их использования (Введение в энергетику ВИЭ) / Г.Б. Осадчий. Омск: ИПК Макшеевой Е.А., 2010.– 572 с.
6. *Осадчий Г.Б.* Технология солнечного электроснабжения и энергосбережения // Энергетик. 2014. №3.
7. *Осадчий Г.Б.* Совместное использование солнечной энергии и холода малых водотоков // Автоматизация и IT энергетике. 2012. №9. С.48-52.
8. *Немченко Н.И.* Река Енисей – перспективный источник низкопотенциальной тепловой энергии // Современные трансформационные экономические и социально-политические процессы: тез. докл. 4 Межд. научно-практич. конф. (23-25 мая 2013г.). - Абакан: Ред.-изд. сектор ХТИ - филиала СФУ, 2013.С.240-242.

ВОЗМОЖНОСТИ КОМБИНИРОВАННЫХ БИОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Осадчий Г.Б.

Инженер, автор 140 изобретений СССР;
Омск, Россия; 644053, ул. Магистральная, 60, кв.17. e-mail: genboosad@mail.ru

В связи с постоянной тенденцией к удорожанию природного топлива и с возрастающим в связи с этим интересом к нетрадиционным источникам энергии бытовые отходы также находят свое место в общем энергетическом балансе многих стран.

Что такое свалка сегодня. Прежде всего — это гниение, в процессе которого происходит разложение органических веществ. При этом выделяется биогаз или биометан, а также наблюдается повышение температуры в центре разложения.

Образующийся угарный газ (оксид углерода) крайне неблагоприятно воздействует на экологическую обстановку. При воспламенении в теле свалки неизбежно загораются отходы из пластика, продукты его распада обладают мутагенным воздействием на человека.

Оценки показывают, что обеспечение среднестатистического жителя продуктами питания сопровождается выбросом в окружающую среду около 3 т/год биомассы в виде растительных отходов, навоза и помета, фекалий и органических составляющих твердых бытовых отходов. При этом важно учитывать, что для жизнеобеспечения человека необходимо сохранять приемлемые нормы потребления на всех этажах упомянутой ниже пирамиды. Человек как гетеротрофная (питающаяся органическим веществом) система существует за счет энергии и биомассы, создаваемыми почвенно-растительными экосистемами. Понимание и рациональное использование взаимоотношений автотрофных и гетеротрофных компонентов в биосфере лежат в основе успешного управления циклическими биохимическими процессами. Установленное соотношение массы человека, его пищевого белкового ресурса (животных) и растительного источника их существования составляет 1:10:100. Такое же соотношение распространяется и на энергетические затраты для каждого из этажей пирамиды. Другими словами, с точки зрения экологии, обеспечивая питание человека, мы обязаны заботиться о системе питания животных, растений и, особенно, ***флоры и фауны почвы***.

В этой связи перспективно, энергетически и экономически выгодно использовать органические отходы для переработки не только в энергию, но и органоминеральные удобрения, повышающие плодородие почв.

Раздельный сбор отходов и их переработку, например, Гринпис считает единственной подходящей альтернативой мусоросжиганию [1].

Относительно объемов отходов и их негативного воздействия на окружающую среду. Так в Омске на свалки в течение года поступает более 400 тысяч т твердых бытовых отходов (ТБО), при влажности до 65 %. При этом вместе с атмосферными осадками в почву, грунтовые воды, реки уносится неконтролируемое количество различных вредных для человека веществ. Происходит резкое ухудшение экологической обстановки не только в районах свалки, но и на достаточном удалении от неё. При самовозгорании выделяется весь букет вредных выбросов, включая канцерогенные, как диоксины и фураны.

Если металл, бумага, пластмасса, кости и другие компоненты, находящиеся в составе бытовых отходов, загрязнены, то возникает вопрос, как их очистить от налипшей грязи, уничтожить санитарно опасные микроорганизмы перед сдачей организациям для использования в качестве вторичных ресурсов. Степень загрязнения компонентов допускается принимающими организациями не выше 5 % (в соответствии с требованиями ГОСТов), что также является одной из проблем переработки ТБО.

На очистных сооружениях канализации города Омска ежесуточно образуется 28 т осадка в пересчете на сухое вещество. В период работы промышленности города на полную загрузку ежесуточно образовывалось до 50 т осадка в пересчете на сухое вещество.

В илошламонакопителях (их несколько карт) уже накоплено и хранится около 10 млн т иловых осадков с натуральной влажностью 92 % [2].

Анализ показывает, что биомасса отходов, которая возникает и может быть использована в пределах города, содержит не более 10 % совокупного энергетического потенциала. Основной потенциал, содержащийся в отходах, остается у сельхозпроизводителя (вне городских поселений), где он может быть с успехом использован при организации производства продуктов питания для последующего сбыта в городах.

В связи с этим представляет интерес количество биомассы, сопровождающей производство и потребление основных продуктов питания.

На рисунке 1 представлено содержание среднестатистической продовольственной корзины и энергетический потенциал биомассы, сопровождающей производство и потребление содержащихся в ней продуктов питания

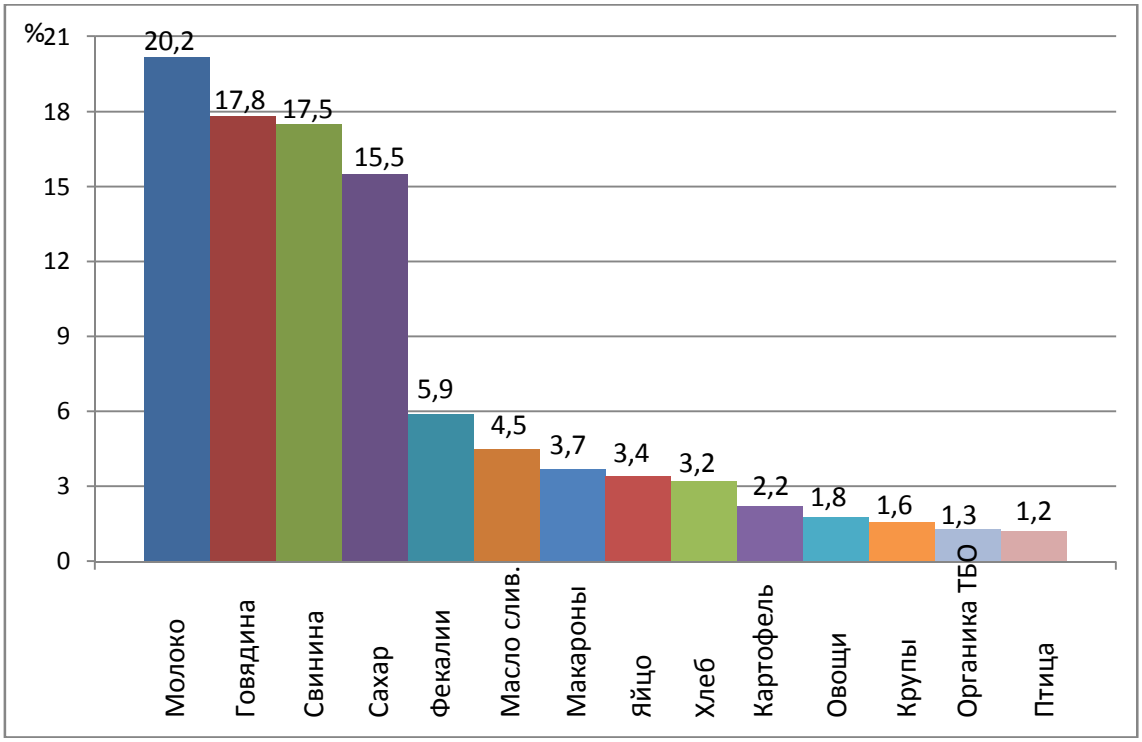


Рис.1. Распределение энергетического потенциала отходов, возникающих при производстве и потреблении основных продуктов питания

Применение экологически чистых органических удобрений на основе переработки отходов животноводства позволяет получать в растениеводстве экологически чистую продукцию без применения дорогостоящих минеральных

удобрений и ядохимикатов и одновременно значительно повысить урожайность, всех без исключения сельскохозяйственных культур, особенно кормовых трав и овощей.

При этом суммарные доходы от реализации продуктов анаэробной переработки отходов животноводческих ферм могут превышать доходы от реализации производимого на фермах мяса.

Получаемые жидкие концентрированные экологически чистые органические удобрения полностью сохраняют калий, азот в легкоусвояемой аммонийной форме и фосфор в окисной форме. Твердую гумусосодержащую органическую биомассу, образующуюся в процессе переработки биомассы, как показали результаты исследований, можно совместно с торфом с успехом использовать для рекультивации и структурирования обедненных почв.

Предлагаемый автором гелиометантенк-реактор [3] может стать в составе солнечной биогазовой установки для малых предприятий, фермерских хозяйств частью локальной архитектуры автономного самоэнергообеспечения и энергосбережения (рисунок 2).

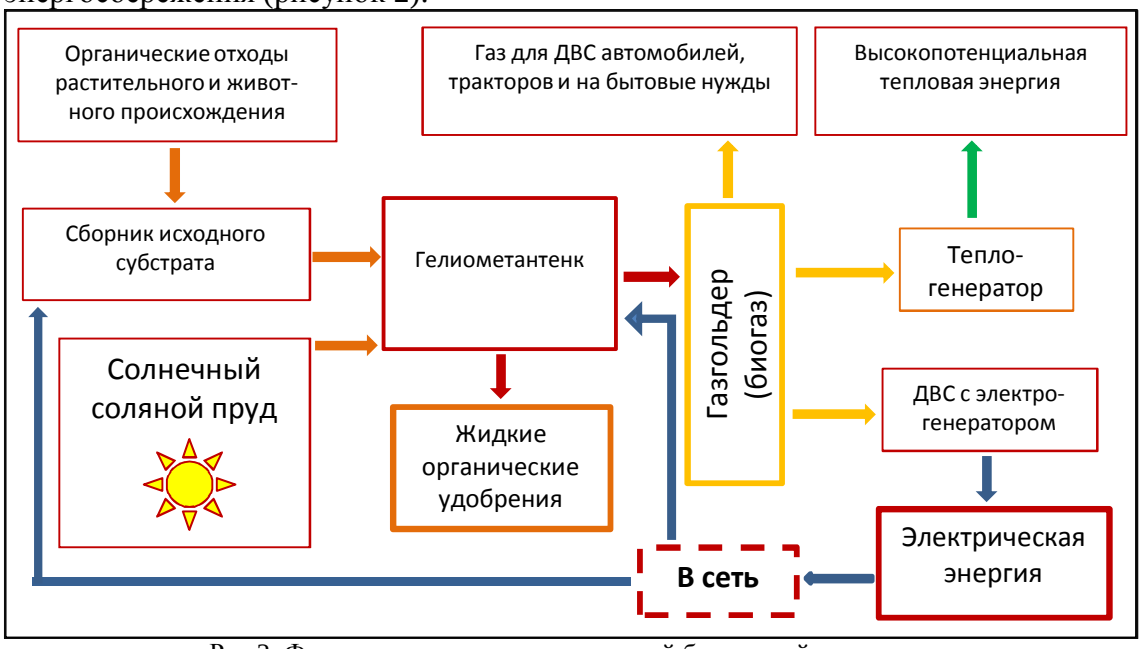


Рис.2. Функциональная схема солнечной биогазовой установки

Использование солнечной энергии, аккумулируемой солнечным соляным прудом, при выработке биогаза (биометана) принципиально отличается, по эффективности, от предлагаемых ранее технологий использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

Возможности комбинированных биогазовых установок, использующих ВИЭ при выработке биогаза, приведены в таблицах 1, 2, 3, 4.

Это — сводный анализ наиболее эффективных с точки зрения минимизации: энергетических потерь; расхода создаваемых человеком материалов; отрицательного воздействия на окружающую среду и человека использования в средней полосе России наиболее распространенных видов ВИЭ для выработки биогаза. К этим видам ВИЭ относятся в первую очередь энергия Солнца, ветра, геотермальная энергия.

Технико-экономические характеристики гелиобиогазовой установки ГБГУ-100. (масштаб цен и методика расчета 2007 года)

• Солнечный соляной пруд глубиной 2,3 м (*с теплоизоляцией*) площадью 50 м^2 (*10×5 м*) с теплопроизводительностью — 40 МВт·ч/сезон*

(** сезон — 215 дней для 55° северной широты*).

• Рабочий объем гелиометантенк-реактора — 10 м^3.
• Количество гелиометантенк-реакторов — 2 шт.;
• Температура метаногенерации — 53…54 ^{0}С.
• Производительность установки (*биогаз с удельной теплотой сгорания 21 МДж/м^3 или 5,84 кВт·ч/м^3*) — 100 м^3/сутки — 21500* м^3/сезон.
(** без учета работы установки ранней весной и поздней осенью с температурой метаногенерации 35 ^{0}С*)
• Суточная загрузка сырья (*растительной биомассы,отходов животноводства влажностью 85 – 90 %*) — 4 т.
• Среднесуточное количество теплоты с температурой 85 – 90 ^{0}С, аккумулируемой прудом для нагрева сырья — 186 кВт·ч.
• Количество теплоты для нагрева 4 т сырья с 14 до 54 ^{0}С — 186 кВт·ч.
• Расход теплоты пруда для производства 1 м^3 биогаза — 1,86 кВт·ч.
• Разница между количеством теплоты аккумулируемой прудом и требуемым для рабочего процесса — 0*
* без учета теплоты рекуперируемой из сливаемого жидкого удобрения и **изменения теплосодержания сырья от жизнедеятельности бактерий**.
• Потери теплоты в окружающую среду через ограждающие конструкции реактора — 0*
(** у традиционных реакторов они составляют 0,05 – 0,07 кВт/м^2 ограждающей конструкции.При площади ограждающей конструкции 60 м^{2}суточные тепловые потери составляют 72 – 100 кВт·ч*)
• Количество произведенного жидкого удобрения — 4 т/сутки, — 840* т/ сезон
(** без учета периода метаногенерации с температурой 35 ^{0}С. Полученная прибыль от внесения в почву 1 т этого удобрения составляет от 200 до 500 рублей, т. к. урожайность, например, зерновых культур повышается: гороха на 50 %; пшеницы на 25…30 %; ячменя на 15…20 %; овса на 10…15 %*)
• Расход биогаза на собственные нужды — **отсутствует.**

Таблица 1. Достоинства и недостатки комбинированных биогазовых установок для средней полосы России

Тип установки	Преимущества	Недостатки	Область применения
С солнечным соляным прудом	Минимальное количество технологических переделов. Простота. Не требуется резервного источника тепловой энергии	Значительные площадь и объем пруда. Наличие большого концентратора солнечной энергии	В местностях с низкой плотностью проживания и размещения производств
С солнечным коллектором	Минимальное количество технологических переделов. Малые размеры	Требуется резервный источник тепловой энергии	В условиях плотного размещения производств
С ВЭУ	Возможность выработки биогаза в условиях низкой солнечной радиации	Деградация «механической» энергии установки в теплоту. Требуется резервный источник тепловой энергии	В местностях со сверхнизкой плотностью проживания и размещения производств
С использованием геотермальной энергии	Минимальное количество технологических переделов. Не требуется резервного источника тепловой энергии	Большая стоимость. Трудоемкость эксплуатации. Компромисс — использование совместно с ГэоЭС	В условиях плотного размещения производств

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики комбинированных биогазовых установок в средней полосы России

Тип установки	Период эксплуатации	Неблагоприятные климатические факторы	Поступление биогаза в газгольдер
С солнечным соляным прудом	Весна, лето, осень	Ветер, пыль	100 %
С солнечным коллектором	Круглый год при наличии резервного источника тепловой энергии	Град, пыль, дождь, снег, ветер Холодная погода	<100 %, т. к. часть выработанного биогаза будет использоваться для поддержания температуры в биореакторе
С ВЭУ		Штиль. Обледенение. Порывы ветра	
С использованием геотермальной энергии	Круглый год	Холодная погода	100 %

Таблица 3. Экономические особенности комбинированных биогазовых установок для средней полосы России

Тип установки	Используемые природные материалы		Остальные используемые материалы	
	перечень	срок службы	перечень	срок службы
С солнечным соляным прудом	Вода, соль, грунт, глина, галька, песок >90 % от веса системы	Не ограничен	Металл, пластики	До 15 лет
С солнечным коллектором	—	—	Металлы, стекло, пластики	До 15 лет
С ВЭУ	—	—	Бетон, металл, пластики	До 15 лет
С использованием геотермальной энергии	—	—	Бетон, металл, пластики	До 15 лет

Таблица 4. Социальные и экологические характеристики комбинированных биогазовых установок в средней полосе России

Тип установки	Влияние на занятость населения	Влияние на энергетическую безопасность	Воздействие на окружающую среду
С солнечным соляным прудом	Создается новое сезонное производство	Уменьшается зависимость территориального образования, производства и быта от поставок моторного топлива	—
С солнечным коллектором	Создаются новые постоянные производства.		Вредные выбросы от резервного источника тепловой энергии
С ВЭУ			
С использованием геотермальной энергии			Загрязнение солями

Ориентировочная стоимость гелиобиогазовой установки ГБГУ – 100 составляет 600 тыс. рублей и состоит из:

- Стоимости солнечного соляного пруда — 80 тыс. руб.
- Стоимости отражающих полированных алюминиевых панелей (*плиток*) на стене здания площадью 80 м^2 — 20 тыс. руб.

• Стоимости 2-х гелиометантенк-реакторов с КИП и арматурой — 500 тыс. руб.

Приведенные затраты на выработку 1 м^3 биогаза в гелиобиогазовой установке ГБГУ-100 (в первом приближении)

З = С + Е×К = 4 + 0,12(600000 руб./21500* м^3 биогаза за сезон) = 7,35 руб./м^3 биогаза (для сравнения, стоимость 1 кг баллонного газа (пропан-бутан) — 18 рублей), где: **С** = 4 руб.** — себестоимость 1 м^3 биогаза, складывающаяся только из зарплаты по обслуживанию биореактора в течение 4 – 5 часов, солнечного соляного пруда в течение 0,5 – 1 часа и остальное время суток дежурства, по необходимости. При выработке 100 м^3 биогаза в сутки оплата составляет 400 руб. (12000 руб. в месяц);

Е =0,12 — нормативный эффективный коэффициент капвложений в энергетике (при сроке окупаемости — 8,3 года);

К — капвложения в гелиобиогазовую установку ГБГУ-100 на 1 м^3 вырабатываемого биогаза.

**без учета работы установки ранней весной и поздней осенью с температурой метаногенерации 35 °С*
***Расходы электроэнергии и воды (по стоимости) пренебрежительно малы. Зимой биореактор можно использовать для хранения страхового запаса газа, например, бутана или очищенного биогаза.*

После срока окупаемости приведенные затраты на 1 м^3 генерируемого биогаза будут определяться только оплатой труда обслуживающего персонала и стоимостью отходов.

Все расчеты проведены без учета прибыли, получаемой от реализации жидких удобрений (в том числе по бартеру, за сырьё), социального фактора — создания нового сезонного производства и зимнего хранилища газа.

Столь пристальное внимание к необходимости наиболее эффективной переработки органических отходов закономерно.

Из всех известных видов переработки органических отходов антропогенного происхождения единственным, полностью возвращающим переработанный материал в виде пригонных к применению веществ, признается биологический способ утилизации (метаногенез). Главное преимущество использование растительной биомассы как сырья — возможность применения биотехнологий для получения энергии, то есть технологий, которые не нарушают экологического состояния окружающей среды. Отходы и побочные продукты такой технологии, являясь **компонентами биосферных циклов**, тоже могут служить сырьем, что ведет к полностью безотходным технологиям будущего.

Это актуально также и потому, что, как правило, природные геобиоценозы имеют ограниченную продуктивность, и их производительность часто не может обеспечить необходимые потребности человека (особенно это наглядно видно в сфере производства продовольствия). Искусственные геобиоценозы призваны обеспечивать требуемую производительность и устойчивость к вредным воздействиям. Однако для быстрого биологического самоочищения экосистем **необходимо повышать скорость обмена веществом и энергией** и вовлекать в биотический круговорот весь объем продуцируемой биомассы.

Комбинированные биогазовые установки как раз и призваны эффективно и экономично, способствовать повышению скорости обмена веществ и энергий.

Литература:

1. Новости. Сжигать мусор себе дороже // Альтернат. энергетика. 2008. №2. С.4.
2. *Лебедев В.М.* Теплоэнергетика региона. Омск: 1998. 102 с.
3. *Осадчий Г.Б.* Солнечная энергия, её производные и технологии их использования. Омск: ИПК Макшеевой Е.А., 2010. 572с.

ПОТЕНЦИАЛ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В РЕСПУБЛИКЕ ДАГЕСТАН И СКФО

Амадзиева Н.А.

ФГБУН Институт социально-экономических исследований Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, М.Ярагского, 75.

В статье проанализировано состояние территориального размещения инновационных проектов возобновляемой энергетики по СКФО и выявлены факторы препятствующие расширению масштабов развития. Определены перспективы и направления развития ВИЭ и их роль в будущем энергетики Республики Дагестан.
Ключевые слова. Управление энергосбережением, использование возобновляемой энергетики, сельские территории, эффективность, энергосбережение.

Каждый крупный регион России имеет свои особенности топливо- и энергообеспечения. Это диктуется, в первую очередь, неравномерной ресурсообеспеченностью отдельно взятых территорий. Причем, несмотря на достаточно существенные экономические, промышленные, а также зональные отличия, в развитии топливно-энергетических комплексов можно проследить ряд общих черт, имеющих отношение к проблематике развития того или иного вида тепло- и электро- энергогенерации.

Как правило, общие проблемы развития энергогенерации в регионах сводятся к:

- недостатку генерирующих мощностей электростанций;
- дефициту финансирования в таком объеме, который позволяет увеличивать эффективность энергогенерации или развивать ее альтернативные виды;
- общей разбалансированности энергообеспечения внутри региональных территорий;
- отсутствию эффективного менеджмента исполнения государственных инвестиционных программ;
- неэффективному расходованию денежных средств, выделенных бюджетами разных уровней для поддержки электроэнергетики.

Такое интегрированное социально-экономическое пространство как Северо-Кавказский федеральные округа, на протяжении нескольких лет характеризует дефицит электроэнергии, который к 2013 году составляет более 1700 МВт и с течением времени будет только возрастать [1].

Эти факты, а также требования повышения экологичности топливно-энергетического комплекса делают проблему использования альтернативной энергетики в регионе для обеспечения его экономической и энергетической безопасности не просто актуальной, а весьма своевременной.

Общие сведения по ВИЭ в СКФО приводятся в таблице 1.

Источник; Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива (показатели по территориям)//- М.: «ИАЦ Энергия», 2010 – 272 с.

Для развития возобновляемых источников энергии особенно пригодны прибрежные регионы с высоким среднегодовым уровнем ветра, южные, где много солнца, и регионы с обилием рек. В России подобные природные условия наиболее полно «сконцентрированы» в Северо-Кавказском федеральном округе (таблица 2).

Таблица 1. Общие сведения по ВИЭ по СКФО

Наименование субъектов	Главный город	Площадь, тыс. кв.км	Население, тыс. чел.	Удельный валовой потенциал энергии ветра, кВт ч ($м^2$ · год)	Удельный валовой приход солнечной энергии, кВт·ч/($м^2$·год)
Всего по федеральному округу		170,3	9,588,70	1200	9,499,9
Республика Дагестан	г.Махачкала	50,3	2963,9	420,0	1388,9
Республика Ингушетия	г.Назрань	4,5	453,9	245,0	1361,1
Кабардино-Балкарская Республика	г.Нальчик	12,5	858,0	90,0	1333,3
Карачаево-Черкесская Республика	г.Черкесск	14,1	469,5	90,0	1333,3
Республика Северная Осетия-Алания	г.Владикавказ	8,0	702,3	90,0	1361,1
Чеченская Республика	г.Грозный	14,8	1346,8	90,0	1361,1
Ставропольский край	г.Ставрополь	66,5	2794,3	175,0	1361,1

Таблица 2. Ресурсы (потенциалы) солнечной энергии по Северо-Кавказскому Федеральному округу

Субъекты Российской Федерации	Валовый потенциал млрд. т.у.т	Технический потенциал			Экономический потенциал		
		Произ-во тепла, млн т у.т.	Произ-во электроэнергии, млн т у.т.	Всего млн т у.т.	Произ-во тепла, тыс. т у.т.	Произ-во электроэнергии, тыс. т у.т.	Всего тыс. т у.т.
Всего в том числе:	31,50	177,2	13,1	190,10	275,9	3,1	269,0
Республика Дагестан	8,6	49,2	3,6	52,8	87,1	0,6	87,7
Республика Ингушетия	0,6	3,1	0,2	3,3	10,5	0,1	10,6
Кабардино-Балкарская Республика	2,0	10,6	0,8	11,4	18,1	0,3	8,4
Карачаево-Черкесская Республика	2,3	12,1	1,0	13,1	17,1	0,2	17,3
Республика Северная Осетия-Алания	1,3	6,8	0,6	7,4	16,1	0,4	16,5
Чеченская Республика	3,2	16,4	1,3	17,7	31,3	0,2	31,5
Ставропольский край	13,5	78,8	5,6	84,4	95,7	1,3	97,0

Источник; Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива (показатели по территориям)//- М.: «ИАЦ Энергия», 2010 – 272 с.

Большое количество проектов по строительству объектов возобновляемой энергогенерации предусматривается Федеральной целевой программой «Энергоэффективная экономика» в Республике Дагестан:

- сооружение 7 МГЭС общей мощностью 21 МВт на р. Тиндинская, р. Темирор, канале Ахты-Кака и на стоке Курушской ГЭС-1;
- установка солнечных водонагревательских установок для больниц Гунибского, Лакского и Хунзахского районов общей тепловой мощности 0,13 Гкал/ч;
- установка системы солнечно-теплонасосноо теплохладоснабжения с подземным аккумулятором тепла в п. Шамилькала (п. Гидростроителей Ирганайской ГЭС) общей мощности 3,4 Гкал/ч.

Однако, наиболее масштабные перспективы на Северном Кавказе - у гидроэнергетики. В регионе насчитывается более 1300 рек, ручьев с приемлемыми для малой гидроэнергетики перепадами высот и скоростями потоков (таб. 3). Толчок к освоению этого потенциала дала программа по развитию гидроэнергетики, которую осуществляет с 2004 года специально созданное правительством России ОАО «Федеральная гидрогенерирующая компания» (ОАО «ГидроОГК»). Компания реализует подавляющее большинство проектов строительства ГЭС (крупных, средних и малых) на Северном Кавказе.

Таблица 3. Ресурсы (потенциалы) малой гидроэнергетики по Северо-Кавказскому Федеральному округу

Субъекты Российской Федерации	Валовый (теоретический) потенциал, млрд кВт·ч	Технический потенциал, млрд кВт·ч	Экономический потенциал, млрд кВт·ч
Всего в том числе:	**15,8**	**5,0**	**2,6**
Республика Дагестан	5,20	1,70	0,90
Республика Ингушетия	Нет данных		
Кабардино-Балкарская республика	1,30	0,40	0,20
Карачаево-Черкесская республика	1,50	0,40	0,20
Республика Северная Осетия-Алания	0,80	0,30	0,10
Чеченская республика	Нет данных		
Ставропольский край	7,00	2,20	1,20

Источник; Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива (показатели по территориям)//- М.: «ИАЦ Энергия», 2010 – 272 с.

Чеченская республика имеет потенциал по некоторым видам ВИЭ: геотермальная и солнечная энергия, ветровая энергия, энергия рек, а также запасы местных видов топлива.

В Чечне с 1 сентября 2008 года начала работу восстановленная Аргунская ТЭЦ. По проекту, его первоначальная мощность составит 6 мегаватт, что позволит обеспечить электричеством Аргунский сахарный завод и завод "Пищемаш". Кроме электричества, Аргунская ТЭЦ обеспечит город горячей водой и отоплением. В течение четырех лет они обещают довести станцию до мощности 45 мегаватт, что обеспечило электричеством не только г. Аргун, но и ряд промышленных предприятий Шалинского района Чечни после их ввода в эксплуатацию.

Сегодня стартовали работы по созданию и организации промышленной геотермальной станции последнего поколения. Уже сейчас происходят полномасштабные работы по бурению скважин, что в ближайшем будущем позволит использовать в быту и на промышленном уровне энергию термальных источников. По предварительным заявлениям ответственных лиц, работы по возведению и оснащению геотермальной станции планируется завершить в 2015 году, после чего уникальный комплекс будет пущен в эксплуатацию.

В Минпроэнерго Чечни разработали программу развития электроэнергии на период до 2020 года, часть этой программы утверждена на этапе до 2017 года, следующий этап до 2020 года. В первую они планируют ввести в строй геотермальную электростанцию, а также солнечную электростанцию. Эти два объекта внесены в госпрограмму развития электроэнергетики, они одобрены Минэнерго РФ и внесены в стратегию развития электроэнергетики СКФО до 2015 года. Помимо этого, они добиваются внести в эту программу в качестве

возобновляемых источников электроэнергии еще и малые ГЭС, по которым ресурсы в республике гигантские.

В качестве альтернативной энергетики в Ставропольском крае рассматривают возможности геотермальных источников. Одним из перспективных геотермальных источников является Казьминское месторождение (Кочубеевский район). А при современных технологиях по производству геотермального тепла и электричества позволяют в кратчайшие сроки вернуть вложенные в реализацию проекта финансовые средства. Осуществление проекта предусмотрено в рамках Федеральной целевой программы "Энергоэффективная экономика" и есть предпосылки для включения его в ФЦП "Возобновляемые источники энергии", разработка которой уже ведется. В результате успешной презентации на семинаре проект был поддержан Минпромэнерго, Ассоциацией "ГЭО" и РАО "ЕЭС России". Одним из наиболее благоприятных регионов с точки зрения установки солнечных электростанций является Ставропольский край.

Ставрополье нашло инвесторов на трехмиллиардный проект по строительству в Кисловодске первой в России солнечной электростанции. Электростанция в промышленных масштабах будет превращать солнечное излучение в электрическую и тепловую энергию. Её суммарная мощность более12-тимегаватт. Кроме того, в Кисловодске планируют не только получать энергию от солнца, но и изучать ее. При электростанции появится научно-исследовательский центр.[5-8]

В Ставропольском крае:

- сооружение 2 МГЭС общей мощностью 24,2 МВт на р. Егорлык и на концевом сбросе Невинномысского канала в Сенгилеевское водохранилище, (район г. Ставрополя);
- создание на базе геотермальной энергии на Казьминском месторождении теплоэнергетических вод комплексного хозяйства с системой теплоснабжения и производством сельскохозяйственной и животноводческой продукции общей тепловой мощностью 1,5 Гкал/ч;
- реконструкция Пятигорского теплоэнергетического комплекса с установкой турбогенераторного оборудования с использованием в качестве топлива твердых бытовых отходов мощностью 10,3 Гкал/ч [4].

На территории Республики Ингушетии в текущем году начнется строительство завода, который будет производить энергосберегающие лампы. Уже можно говорить об успешной реализации федеральной целевой программы «Социально-экономическое развитие Республики Ингушетия». Новое производство организуют именно в её рамках. Завод подобного уровня пока будет на Северном Кавказе единственным. При этом его значение трудно переоценить для всего региона, а не только для Ингушетии.

В 2014 году заканчивается строительство многоквартирного энергоэффективного жилого дома в г.Карабулак. Данный пилотный проект реализуется в Ингушетии при поддержке государственной корпорации «Фонд содействия реформированию жилищно-коммунального хозяйства». В рамках программы по переселению из ветхого жилья 84 семьи взамен сносимых жилых помещений получат новые квартиры.

Республика Ингушетия: Сооружение 6 МГЭС общей мощностью 7,49 МВт на р. Аса, с. Алкун, с. Мужичи, ст. Нестеровская Сунженского района и на р. Армхи, с. Ольгети, с. Армхи, с. Джейрах Джейрахского района.

С 2007 года в Кабардино-Балкарии в стадии реализации находятся четыре

малых ГЭС на реке Адыр-Су, каскад малых ГЭС на реке Адыл-Су и Шхельда, Зарагижская и Верхнебалкарская МГЭС. Общая мощность этих объектов - 70 МВт. На их строительство федеральный бюджет выделит в течение трех лет 740 млн. руб., бюджет КБР - 135 млн. руб., а «ГидроОГК» - 3 млрд. 196 млн. рублей. Кабардино-Балкария, обладая гигантским гидроэнергетическим потенциалом, обеспечивает себя собственными энергоресурсами только на 30 процентов. Механизмом реализации этих смелых планов станет строительство нескольких каскадов ГЭС. Объекты будут вводиться в строй на основе государственно-частного партнерства.

В Кабардино-Балкарском филиале РусГидро за девять месяцев 2014 года произведено 487,5 млн кВт.ч электроэнергии, что больше выработки аналогичного периода прошлого года на 17.3 млн кВт.ч. При этом полезный отпуск электроэнергии составил 481,5 млн кВт·ч электроэнергии. Так же в республике сооружены 2 МГЭС общей мощностью 37,6 МВт га р. Малка и на р. Адырсу.

В Республике Северная Осетия-Алания:

- сооружение 4 МГЭС общей мощностью 6,59 МВт на р. Белягидон, на Уредонском оросительном канале (с. Кора-Уредон Дигорского района), на р. Фиагдон (п. Дзуарикау), на оросительном канале Эльхотово (Кабардино-Балкарская Республика);
- установка системы солнечно-геотрмального теплоснабжения пансионата «Уредон» с использованием теплового насоса общей тепловой мощностью 0,9 Гкал/ч.

Правительством Карачаево-Черкесии утвержден проект республиканской целевой программы "Энергосбережение и повышение эффективности энергопотребления в Карачаево-Черкесской Республике на период 2012-2015 годы с перспективой до 2020 года". Программа нацелена на снижение энергоемкости валового регионального продукта КЧР, создание условий для устойчивого социально-экономического развития республики и стимулирование энергосбережения. Результатом реализации программы также будет повышение эффективности производства, передачи, распределения и потребления электрической и тепловой энергии на промышленных объектах, объектах ЖКХ и соцсферы республики, развитие нормативно-правовых, финансово-экономических механизмов по стимулированию внедрения энергосберегающих технологий, материалов и оборудования на территории КЧР.

В Карачаево-Черкесской Республике: Сооружение 6 МГЭС общей мощностью 60 МВт на реках Кубань, Учкулан, Теберда (с. Теберда), Даут, Маруха (ст. Кардоникская), Кяфар (ст. Сторожевая).

На Юге России солнечная энергия может использоваться достаточно эффективно и обеспечить получение более 400 млрд. кВтч/год электроэнергии и до 1200 млн. Гкал/год тепловой энергии. Следует отметить, что при оптимистичном варианте развития экономики страны к 2030 году в регионе планируется потребление электроэнергии около 120 млрд. кВтч/год и тепловой энергии – порядка 400 млн. Гкал/год. Поэтому при целенаправленных усилиях использование солнечной энергии может реально обеспечить существенную долю растущих потребностей в энергии [5].

Таким образом, проведенный выше анализ позволяет утверждать, что использование возобновляемых источников энергии для обеспечения экономической и энергетической безопасности в субъектах Северо-Кавказского Федерального округа является весьма перспективным в силу природно-

климатических условий региона и технико-экономического состояния топливно-энергетического комплекса (ТЭК).

Таблица 7. Ресурсы (потенциалы) ветровой энергии по Северо-Кавказскому Федеральному округу

Субъекты Российской Федерации	Валовый ресурс		Технический ресурс		Экономический ресурс	
	млрд кВт·ч	млн т у.т	млрд кВт·ч	млн т у.т	млрд кВт·ч	млн т у.т
Всего в том числе:	38312,0	13026,0	95,7	32,57	0,48	0,17
Республика Дагестан	21126,0	7182,84	52,8150	17,957	0,2641	0,0898
Республика Ингушетия	1102,5	374,85	2,7563	0,937	0,0138	0,0047
Кабардино-Балкарская Республика	1125,0	382,50	2,8125	0,9563	0,0141	0,0048
Карачаево-Черкесская Республика	1269,0	431,46	3,1725	1,079	0,0159	0,0054
Республика Северная Осетия-Алания	720,0	244,80	1,8000	0,612	0,0090	0,0031
Чеченская Республика	1332,0	452,88	3,3300	1,1322	0,0167	0,0057
Ставропольский край	11637,5	3956,75	29,0938	9,8919	0,1455	0,0495

Источник; Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива (показатели по территориям)//- М.: «ИАЦ Энергия», 2010 – 272 с.

Республика Дагестан, занимая площадь 50,3 тыс.км^2, и с населением в 2,1 млн.чел., является самым крупным субъектом Российской Федерации на Северном Кавказе. Наличие природных ресурсов и, прежде всего, гидравлической энергии, географическое расположение республики – все это создает благоприятные условия для ее экономического развития. Но в последние десятилетия сложилась ситуация, когда Дагестан, из региона – донора федерального бюджета, превратился в депрессивный, дотационный регион, с полным набором экономических, и в большей части экологических проблем. Больная природа, окружающая среда и их оздоровление – большая нагрузка на энергетику и в целом на экономику Дагестана.

Потребление топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) на душу населения в год составляет 1,5 т условного топлива, что примерно в 5 раз меньше среднего по России значения. Динамика изменения потребления и производства различных видов ТЭР показывает, что положительный годовой баланс имеет место только в электроэнергетике.

Главная причина дефицитности ТЭК – ограниченность запасов органических видов топлива. Запасы каменного угля незначительны (менее 700 млн.т) и по условиям залегания их извлечение экономически нецелесообразно. То же можно сказать и о запасах торфа (менее 5 млн.т), обладающего высокой влажностью (70%) и зольностью (более 50%). Несмотря на более чем столетнюю историю нефте- и газодобычи в Дагестане, все продукты нефте - и газопереработки ввозятся в республику из–за отсутствия нефте- и газоперерабатывающих производств в самой республике. Последнее обстоятельство приводит к дополнительным затратам в ТЭК, создавая значительный дефицит, особенно в жидком топливе. Серьезные проблемы, отчасти связанные с ТЭК, сложились в республике и в области экологии.

За последние 150–170 лет в Дагестане площадь, занимаемая лесами (98% из них расположены в горных районах), уменьшилась по различным оценкам с 21–23 до 5,6–7,1% со всеми вытекающими отсюда последствиями – сокращением почти вдвое ледников, резким уменьшением травостоя, нарушением в целом гидробаланса больших и малых рек, практическим исчезновением террасного

земледелия. Непрогнозируемые паводки, эрозия почв горных склонов, а также оползневые явления ежегодно смывают более 12 млн.т верхнего плодородного слоя, наносят при этом миллиардные убытки экономике республики.

Выбросы вредных веществ топливосжигающими энерготехнологиями и транспортной энергетикой оцениваются в 5,3 млн. тонн в год, вызывая отрицательные изменения в химическом составе воздуха. Со спадом промышленного производства с 1992 г. и резким уменьшением завоза угля, дров вредные выбросы значительно уменьшились, но ситуация с практически неработающей промышленностью не вечна, и при сохранении имеющихся планов развития промышленности, транспорта, энергокомплекса они вновь значительно возрастут. Сохранение тенденции развития энергокомплекса с преобладанием топливосжигающих энерготехнологий и с предполагаемым восстановлением промышленности до уровня 1987–1990 гг. может привести к тому, что в ближайшие 35 – 40 лет республика останется без лесов, так как вырубка лесов приводит к ежегодному сокращению (только на нужды теплоснабжения) лесных массивов на 1800–2000 га со всеми сопутствующими негативными природными явлениями.

Сложившаяся в Республике Дагестан ситуация может быть разрешена за счет широкомасштабного использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии [9,11] и в первую очередь гидравлических, солнечных, ветровых, геотермальных и биологических ресурсов путем создания как отдельных микро–малых ГЭС, солнечных, ветровых, биоэнергетических и геотермальных установок, так и совместных комплексов по их использованию. Уменьшить воздействие вредных веществ, с развитием промышленности, транспорта, топливосжигающих энерготехнологий возможно при использовании энергосберегающих технологий и проведении соответствующих мероприятий на республиканском уровне, которые в обязательном порядке должны включать работы по восстановлению лесов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РГНФ, проект № 15-05-00093а.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. – М.;ФИЗМАЛИТ, 2010.-256 с.
2. *Абдулаева З.З.* Развитие малого бизнеса как условие повышение занятости населения в трудоизбыточном регионе // Материалы V Всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Актуальные проблемы социально-трудовых отношений» Апробация №7(22), 2014.С.20-23.
3. *Багомедов М.А*. Влияние ресурсного потенциала на социальную сферу региона // Региональные проблемы преобразования экономики. 2011. №4. С.343-352.
4. *Багомедов М.А*. Методологические подходы к анализу ресурсного потенциала экономики отстающих регионов // Вопросы структуризации экономики 2011. №2. С.4-14.
5. *Бушуев В.В.* Энергетика России (избранные статьи, доклады, презентации) В 3 томах. Т.1; Потенциал и стратегия реализации. – М.:ИЦ «Энергия», 2012.-520 с.
6. *Бушуев В.В.* Энергетика России(избранные статьи, доклады, презентации) . В 3 томах. Т.2; Энергетическая политика России (энергетическая безопасность, энергоэфективность, региональная энергетика, электроэнергетика). – М.:ИЦ «Энергия», 2012. 616 с.
7. *Баширова А.А*. Анализ экологической ситуации Субъектов Северо-

Кавказского Федерального округа // Региональные проблемы преобразования экономики. 2011. №3. С.57-66.

8. *Деневизюк Д.А.* Устойчивое развитие города: вопросы теории и методика оценки, // Региональные проблемы преобразования экономики. 2012. № 2. С. 103-112.
9. *Дохолян С.В., Садыкова А.М.* Региональное развитие и конкурентоспособность региона: теоретические аспекты // Вопросы структуризации экономики. 2008. Т.2.№3.С.7-12.
10. *Магомедова Н.А.* Управление энергосбережением и использованием возобновляемой энергетики на сельских территориях РД // Региональные проблемы преобразования экономики. 2014г. №2. стр. 48-54.
11. *Магомедова Н.А.* Перспективы развития возобновляемой энергетики Республики Дагестан и ее стратегические направления // Всероссийская конференция: Региональные проблемы преобразования экономики: социально демографические приоритеты субъектов СКФО // ИСЭИ ДНЦ РАН Махачкала 6-8 ноября 2013.
12. *Петросянц В.З., Дохолян С.В.* Прогнозные оценки и сценарные варианты регионального развития // Региональная экономика: теория и практика. 2011г. №27. стр. 2-10.
13. *Петросянц В.З., Дохолян С.В.* Критерии и факторы экономического роста региона // Проблемы современной экономики. 2007г. №4. С.245-250.
14. Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива (показатели по территориям)//- М.: «ИАЦ Энергия». 2010 – 272 с.
15. *Сибикин Ю.Д.* Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учебное пособие / 2-е издание., стер., - М.: КНОРУС, 2012. – 240с.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

СЕКЦИЯ 2:«Состояние и перспективы развития геотермальной энергетики»

Ниналалов А.И., *Ниналалов С.А.*
Температурные изменения при фильтрации жидкостей и газа в пористых средах…… 4

Ниналалов А.И., *Ниналалов С.А., Хазамов Г.О.*
Тепловой режим трещинного пласта при закачке в него теплоносителя…….... 10

Джаватов Д.К.
Оптимизация технологических процессов в ГеоЭС на базе геотермальных систем с горизонтальными скважинами…… 15

Щербуль З.З.
Влияние эксплуатации геотермальной скважины на активизацию теплообмена в приповерхностном слое Земли…….. 20

Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р.
Оценка длительности термической стабильности бинарных смесей вода–алифатический спирт……... 26

Рамазанова А.Э., Заричняк Ю.П., Эмиров С.Н.
Оценка лучистого переноса тепла при измерении теплопроводности пористых песчаников……... 31

Ахмедов Г.Я., Шапиев Г.Ш.
О влиянии гидродинамики потока теплоносителя на качество контроля солеотложения в теплоэнергетическом оборудовании..... 37

Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С.
Об эксплуатации теплоэнергетического оборудования в условиях утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов…… 40

Абдурашидова А.А., Базаев А.Р.
Энтальпия гомогенных смесей вода–алифатический спирт……..... 45

Оракова С.М., Расулов С.М., Абдулагатов И.М.
Параметр Кричевского и термодинамические свойства бесконечно разбавленной бинарной смеси вода+Н-гексан……..... 49

Маммаев О.А., Курбанова Л.М., Гусейнова А.Ш., Маммаев Б.О.
Технико-экономические аспекты освоения геотермальных ресурсов месторождений Восточного Предкавказья……..... 56

Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Musin R.Z., Abdulagatov I.M.
Non-catalytic transesterification kinetics of rapeseed oil to biodiesel fuel in supercritical ethanol……..... 65

Гусейнов Г.Г.
Исследование теплопроводности водных растворов гидроксида натрия…….. 88

Гусейнов Г.Г.
Устройство для измерения теплопроводности …… 93

Темиров В.Г., Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.
Анализ существующего фонда скважин и концептуальные схемы использования геотермальных вод на территории республики Казахстан….. 98

СЕКЦИЯ 3: «Комбинированные энергетические технологии, сочетающие геотермальную энергию и другие ВИЭ»

Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.
Комплексное освоение термоминеральных и углеводородных ресурсов нефтегазоконденсатных месторождений…….. 103

Зайченко В.М., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.
Энергетическая утилизация древесных отходов…….. 109

Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.
Исследование процесса прогрева гранулированного топлива из биомассы в процессе торрефикации…….. 113

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Ларина О.М.
Разработка технических решений для создания теплогенерирующих систем на местных и возобновляемых топливных ресурсах…… 117

Зайченко В.М., Молчанов Д.А., Торчинский В.М.
Моделирование фильтрации газоконденсатного флюида на примере бинарной смеси «метан-пентан»…… 122

Бабаев Б.Д., Шевердиев Р.П.
Теплотехнический расчет частного дома и экономия от внедрения энергосберегающих технологий……. 127

Доржиев С.С., Базарова Е.Г.
Энергоресурсосберегающая технология получения биоэтанола из зеленой массы Борщевика Сосновского…….. 131

Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Зейналов М.Ш.
Определение теплофизических свойств эвтектических сплавов для теплового аккумулирования…….. 137

Алхасов А.Б., Дибиров М.Г., Дибирова З.Г.
Исследование комбинированной солнечно-геотермальной системы с тепловым насосом…… 144

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Лавренов В.А.
Разработка способов увеличения эффективности переработки биомассы в синтез газ методом двухстадийной термической конверсии…….. 150

Смыгалина А.Е., Иванов М.Ф., Зайченко В.М.
Подавление детонации в газопоршневых двигателях, работающих на водороде, посредством добавления низкоактивных компонент к топливу….. 154

Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И.
Исследование возможностей культивирования и использования микроводорослей в качестве нетрадиционного сырья для производства биотоплива и сопутствующих продуктов…….. 160

Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Омарова З.М., Магомедбеков У.Г.
Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплонакопители…. 167

Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б.
Фотоэлектрические свойства двустороннего преобразователя солнечной энергии $CuInSe_2$ – CdS – $AgInS_2$…….... 173

Каллаев С.Н., Омаров З.М., Митаров Р.Г., Гаджиев Г.Г., Резниченко Л.А., Ферзиллаев Р.М.
Теплоемкость феррита висмута $BiFeO_3$ легированый редкоземельными элементами La, Eu, Ho……. 179

Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К.
Термохимический цикл ZnO/Zn в процессах синтеза нанопорошков Zn, слоев ZnO и в солнечной энергетике……. 184

СЕКЦИЯ 4: «Энергетика и окружающая среда»

Аливердиев А.А., Batani D., Амирова А.А., Benocci R., Dezulian R., Krousky E., Pfeifer M., Skala J., Dudzak R., Jakubowska K.
О некоторых особенностях лазерного ударного сжатия композитной мишени в экспериментах со сложным фокальным пятном…… 189

Абдурахманов Г.М., Теймуров А.А., Умарова Б.Я., Кадиева Д.И., Мирзоева С.Н., Самудов Ш.М.
Материалы к экологической оценке артезианских самоизливающихся источников ногайского района Республики Дагестан…….. 193

Абдурахманов Г.М., Теймуров А.А., Умарова Б.Я., Кадиева Д.И., Арзулумова И.Р.
Пространственная дифференциация и динамика сезонных аспектов растительности в зоне воздействия каякентской группы термальных вод……. 198

Абдурахманов Г.М., Теймуров А.А., Умарова Б.Я., Кадиева Д.И., Камилова Х.М.
Количественная и качественная изменчивость биометрических показателей вегетативных признаков двудольных в зоне воздействия каякентской группы термальных вод…….. 200

Абдурахманов Г.М., Теймуров А.А., Умарова Б.Я., Кадиева Д.И., Гамзаев Д.З.
Роль самоизлевающихся источников кизилюртовского района в тенденции изменения экологического состояния плодородия почв……. 204

Рамазанов М.М., Каракин А.В.
О разрешении парадокса конкреций на дне океана…….. 208

Алхасов Б.А., Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А., Гашимова Э.Д.
Каталитические превращения компонентов биомассы растений……... 212

Алхасов Б.А., Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А., Гашимова Э.Д.
Оценка биомассы растений Дагестана как альтернативного источника энергии…….. 220

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.
Кинетика сорбции ионов редких щелочных металлов из водных растворов активированными углями. I. Диффузионная кинетика……... 224

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.
Кинетика сорбции ионов редких щелочных металлов из водных растворов активированными углями. II. Химическая кинетика……... 230

Десятов А.В., Попель О.С., Тарасенко А.Б.
Использование фотоэлектрических станций для обессоливания воды…….. 235

Абдуллаев А.А.
Исследование воды через водородные связи и управление ее структурой путем регулирования внешнего воздействия…….. 244

Ахмедов М.И., Старцев А.Н.
Низкотемпературная каталитическая конверсия сероводорода и перспективы его практического использования при утилизации ВИЭ, в нефте- и газохимии…….. 249

Ахмедов М.И.
Экологические и технологические проблемы извлечения йода и брома из геотермальных вод……... 254

Бабаев А.А., Алиев А.Р., Теруков Е.И., Алиев З.А., Андроников Д.А., Малевский Д.А.
Тестовая фотоэлектрическая станция на основе микроморфного и кристаллического кремния……. 257

Бабаев А.А., Алиев А.Р., Теруков Е.И.
Водородная энергетика – лабораторно-демонстрационный комплекс……... 263

Абдулмуталимова Т.О., Рамазанов О.М.
Мышьяковистое загрязнение артезианских питьевых вод и оценка экологического риска для здоровья населения……. 267

Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Газанова Н.Ш.
Изучение вейвлет-преобразования функцией «morlet» временных рядов – скоростей ветра для решения задачи пространственно-временного моделирования распределения ветроэнергетических ресурсов…….. 274

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Сулейманов М.Ж.
Расчет коэффициента тепловых потерь солнечной водонагревательной установки аккумуляционного типа в лабораторных условиях…… 281

Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А., Шихахмедова Д.П.
Изохорная теплоемкость водных растворов хлорида магния……. 285

Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М.
Оценка эффективности внедрения технологии тонкой очистки метанолсодержащих производственных сточных вод……. 293

Искендеров Э.Г., Омарова С.М., Вердиева З.Н., Казанбеков В.Р.
Солнечный коллектор для горячего водоснабжения…… 298

Расулов С.М, Исаев И.А, Оракова С.М.
Фазовое равновесие в водоуглеводородных системах……. 300

Андреенко Т.И., Киселева С.В., Шакун В.П.
Оценка энергетического потенциала органических отходов регионов России: Дагестан…… 307

Свалова В.Б.
Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы……... 315

Велицко В.В
Прямое использование некипящих термальных вод в вакуумных бесфреоновых энергоустановках…… 323

Прохоров А.И., Байрамов А.М.
Малые геотермальные установки – средство обеспечения экономического развития и энергетической безопасности локальных потребителей энергии… 335

Гаркушин И.К., Колядо А.В., Шамитов А.А.
Построение фазовой диаграммы по экспериментальным данным в трехкомпонентной системе додекан-циклододекан-докозан…….. 342

Осадчий Г.Б.
Использование солнечной энергии для бесперебойного электроснабжения децентрализованных потребителей России……... 345

Осадчий Г.Б.
Возможности комбинированных биогазовых установок, использующих возобновляемые источники энергии…….. 353

Амадзиева Н.А.
Потенциал и проблемы использования возобновляемых источников энергии в республике Дагестан и СКФО……. 359

Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы.
Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов
Материалы IV Международной конференции
«Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы»
и VIII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения
возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э.Шпильрайна.
21-24 сентября 2015г.

ТОМ 2

Редактор А.Б. Алхасов
Технический редактор Д.Н. Кобзаренко

Подписано в печать 16.09.2015 г.
Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная № 1. Гарнитура "Таймс".
Печать офсетная. Усл. п.л. 46. Тираж 200 экз.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
367030, Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а

---

aleph

Отпечатано в типографии АЛЕФ, ИП Овчинников М.А.
367000, РД, г. Махачкала, ул. С.Стальского 50
Тел.: +7-903-477-55-64, +7-988-2000-164
www.alefgraf.ru, e-mail: alefgraf@mail.ru

ISSN 2313-5743