

**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 ДНЦ РАН**



**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ
ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ**

**Материалы XI Школы молодых ученых «Актualityные проблемы освоения
возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна
*Выпуск 7***

Махачкала 2018

ББК 31.4 + 31.6
УДК 620.91 + 620.92
А-15

При поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-38-10024

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

Редакционно-издательский совет:

д.т.н. Алхасов А. Б., д.т.н. Попель О. С., д.т.н. Зайченко В. М., д.т.н. Джаватов Д. К.
д.ф.-м.н. Кобзаренко Д. Н., к.х.н. Рамазанов О. М., к.ф.-м.н. Ниналалов С. А.

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 XI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени чл.-корр. РАН Э. Э. Шпильрайна. 15-18 октября 2018 г. / Под. ред. д.т.н. Алхасова А. Б. - Махачкала: АЛЕФ, 2018. - 454 с.

В материалах XI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» опубликованы доклады ведущих специалистов и молодых ученых, в том числе 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, 2018

© Коллектив авторов, 2018

© Издательство «АЛЕФ», 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проведение на базе Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН академических форумов, посвященных фундаментальным и прикладным задачам возобновляемой энергетики, стало хорошей традицией. Институт проблем геотермии - единственное научное учреждение в системе Российской Академии наук, непосредственно занимающееся теоретическими и экспериментальными исследованиями в области геотермальной энергетики.

Институт проблем геотермии, учрежденный в 1980 году, за прошедшие годы сформировался в передовую научную организацию, где трудится около 100 работников, в том числе 22 доктора и 20 кандидатов наук. Институт успешно решает на современном уровне фундаментальные и практические задачи геотермальной энергетики, механики, теплофизики, термодинамики, прикладной математики, геофизики, гидрогеологии, экологии и физхимии термальных вод.

В организации XI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов»-принимают участие Отделение энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН (ОЭММПУ РАН), Объединенный институт высоких температур (ОИВТ) РАН, Научный совет по нетрадиционным ВИЭ ОЭММПУ РАН, Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. С 2010 года Школа молодых ученых носит имя член-корреспондента РАН Эвальда Эмильевича Шпильрайна (1926-2009 г.г.).

Сборник материалов Школы молодых ученых включает 77 докладов. В работе научного форума принимают участие ученые и специалисты ведущих российских и зарубежных научных и образовательных центров, в том числе из Москвы, Казани, Краснодара, Азербайджана, Польши, Болгарии.

Основными направлениями работы Школы молодых ученых являются анализ современного состояния, прогноз перспективных направлений и разработка современных энергоэффективных технологий освоения ВИЭ. Доклады ведущих ученых и специалистов, выступления молодых ученых, в том числе аспирантов и студентов, посвящены актуальным теоретическим и прикладным проблемам геотермальной энергии, а также других ВИЭ и их роли в топливно-энергетическом балансе страны и регионов.

Алхасов А. Б.

ДОКЛАДЫ. ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Попель О.С.¹, Тарасенко А.Б.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт
высоких температур РАН

Аннотация.

Фотоэнергетика – технология, обеспечивающая прямое преобразование энергии солнечного излучения в электрическую энергию – в новом веке стала наиболее бурно развивающимся сектором мировой энергетики. Мощность фотоэлектрических установок, действующих в различных странах мира, приблизилась к 500 ГВт, что составляет около 20% установленной мощности всех электростанций мира. В статье кратко рассмотрены современные технологии фотоэнергетики и тенденции их развития. Особое внимание уделено ситуации в отрасли в России. Выполнен обзор основных производителей и разработчиков фотоэлектрических преобразователей и модулей, приведена информация о мощности и назначении уже установленных в России фотоэлектрических установок. Рассмотрены также существующие и перспективные ниши применения фотоэлектрических модулей. Предложен перечень технологий фотоэнергетики, которые, по мнению авторов, способны обеспечить России достойное место в мировой фотоэнергетике.

Введение.

Фотоэнергетика – одна из наиболее динамично развивающихся отраслей современной возобновляемой энергетики, получила широкое практическое применение во многих сферах экономики, начиная с использования для энергопитания космических аппаратов, многочисленных наземных энергетических применений и заканчивая зарядкой различных гаджетов в полевых условиях. Большое количество органических и неорганических материалов, способных к образованию р-п перехода – основы фотоэлектрического преобразователя, – привело к возникновению широкого круга технологий, использующих самые различные материалы и методы их интеграции в структуру фотоэлектрического преобразователя. Для рынка этих технологий характерна крайне высокая степень конкуренции, ведущей к постоянному снижению стоимости фотоэлектрических преобразователей, модулей и солнечных батарей на их основе. Снижение стоимости достигается как за счет эффекта масштаба, обусловленного увеличением производительности отдельных предприятий отрасли, так и за счет внедрения новых технологий, либо модернизации старых. При этом необходимо понимать, что обычно наиболее дешевые и наиболее эффективные преобразователи производятся по абсолютно разным технологиям и разными фирмами. Поэтому для специалистов–энергетиков, порой незнакомых с основами полупроводниковой техники, крайне важно иметь представление о достоинствах и недостатках той или иной технологии фотоэнергетики, перспективных областях ее применения, и, главное, технико-экономических аспектах. В рамках настоящего обзора кратко представлены те технологии фотоэнергетики, которые доступны на российском и зарубежных рынках, либо будут доступны в самое ближайшее время.

1. Общие тенденции развития отрасли.

Несмотря на то, что физические основы фотоэнергетики в виде открытия фотоэффекта были заложены в конце XIX века [1, 2], прикладные работы в данной отрасли начались только во второй половине XX века. Наиболее активно фотоэнергетические системы применялись на космических аппаратах и на удаленных территориях [3]. Нефтяные кризисы 1970-ых и 1990-ых годов стимулировали развитие данного направления. С 2000-х годов практическое использование солнечной энергии в наземной энергетике различными потребителями вплоть до домохозяйств стимулируется рядом государств через тарифы на покупку выработанной таким образом электрической энергии или частичную компенсацию капитальных затрат на покупку и установку оборудования. Эта политика дала определенные плоды: установленная мощность фотоэлектрических станций ежегодно возрастала, увеличившись с 8 ГВт в 2007 году до 402 ГВт в 2017 году с приростом мощности в 2017 году 98 ГВт (рис. 1). Для сравнения следует отметить, что суммарная мощность всех атомных электростанций в мире составляет 350 ГВт, а суммарная мощность электростанций России – 240 ГВт.

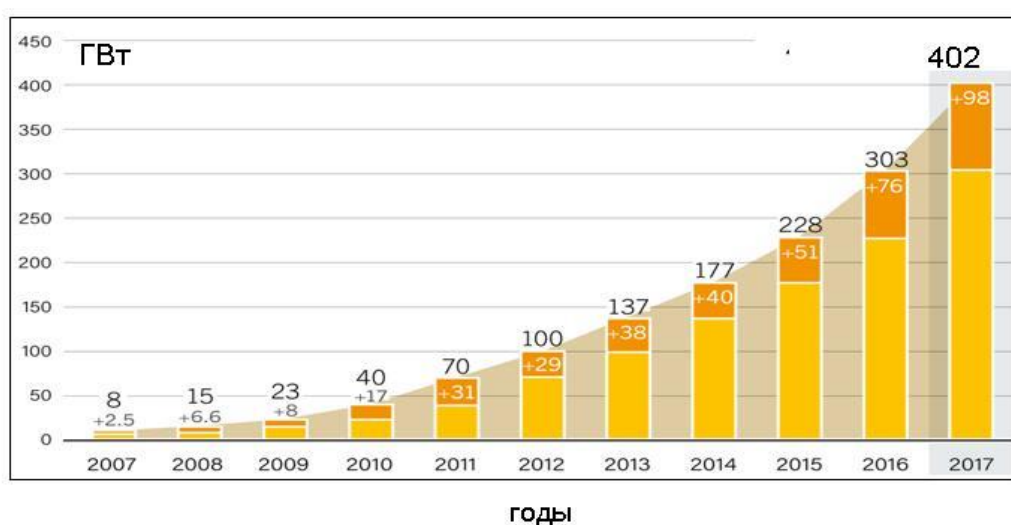


Рисунок 1 – Рост мощности фотоэлектрических станций в мире в период с 2007 по 2017 г.

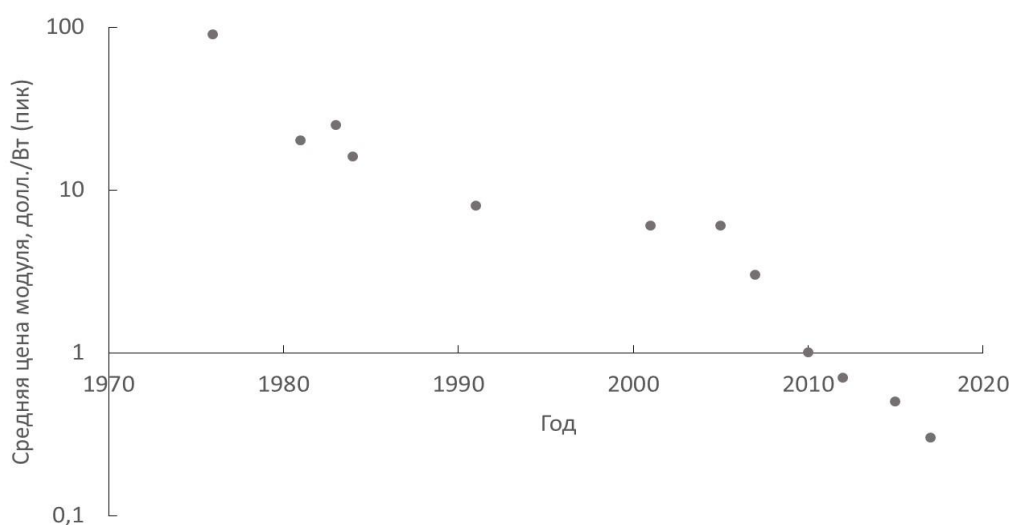


Рисунок 2 – Динамика снижения цен на фотоэлектрические модули (средние цены приведены с учетом курса доллара на 2015 г.) [4, 5]

Наращивание производственных мощностей сопровождалось существенным снижением цен на фотоэлектрические модули (рис. 2) [4,5]). Если на заре развития энергетики стоимость фотоэлектрических модулей оценивалась примерно в 100 000 долларов в расчете на пиковый кВт, то к настоящему времени их цена снизилась в ряде случаев до 300 долл./кВт или более чем в 300 раз примерно за 40 лет. Фотоэнергетика во многих практических применениях в благоприятных с климатической и экономических условиях приблизилась или стала вполне конкурентоспособной с традиционными технологиями энергетики, базирующимися на использовании ископаемых топлив и атомной энергии.

2. Технологии фотоэнергетики

2.1 Кристаллические кремниевые фотоэлектрические преобразователи.

Кремний исторически является доминирующим материалом в качестве основы фотоэлектрического преобразователя. Этому способствует его широкое распространение в земной коре (27%), отработанные технологии очистки, формирования пластин и р-п переходов для нужд микроэлектроники. До начала 2000-ых годов в солнечной энергетике доминировали монокристаллические элементы на основе пластин, выращенных методом Чохральского [6]. Однако выход на широкого потребителя потребовал резкого снижения цены и энергетических затрат, что обусловило интерес к мультикристаллическим слиткам и пластинам, получаемым методом Бриджмена. Общая технологическая схема изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе моно- и мультикристаллического кремния и модулей из них представлена на рисунке 3.

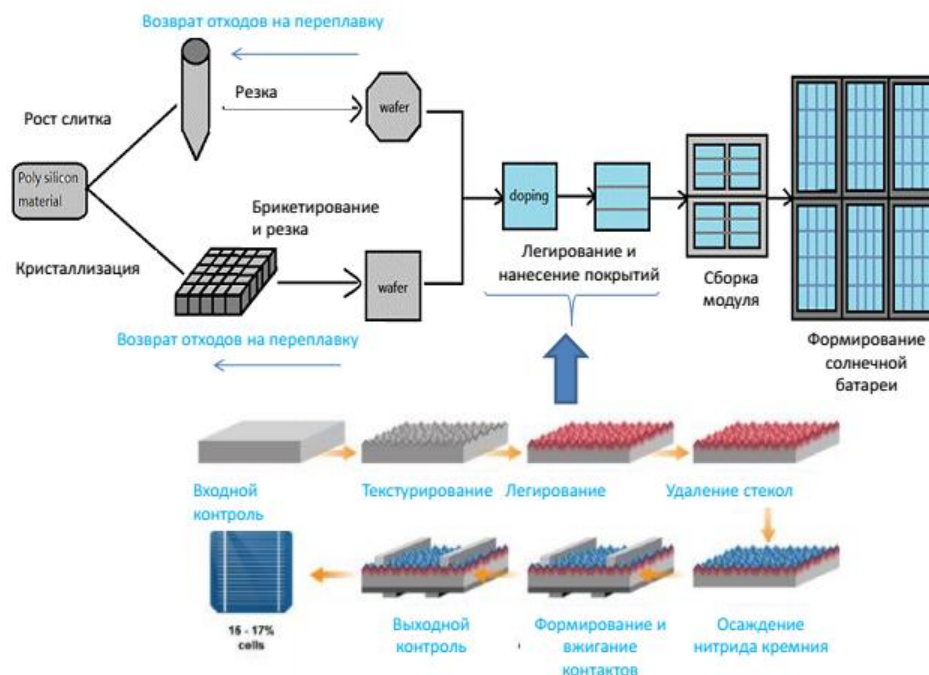


Рисунок 3 – Обобщенная технологическая схема получения фотоэлектрических преобразователей и модулей на основе кристаллического кремния [7].

Различные вариации данной схемы проявляются в основном на этапах формирования р-п перехода и контактной структуры фотоэлектрического преобразователя. Наиболее распространенным в настоящее время является подход, получивший в зарубежной литературе наименование PERC (Passivated Emitter and Rear Contact – пассивация зоны эмиттера и тыльного контакта). Дело в том, что при резке кремниевой пластины, а также при вжигании контактов в зоне обработки поверхности формируется большое количество структурных дефектов в виде

оборванных связей в кристалле. Они являются центрами паразитной рекомбинации носителей заряда, приводящей к снижению коэффициента полезного действия преобразователя. Поэтому ряд работ, выполненных еще в 1990-х годах [8] был посвящен методам ликвидации данных дефектов, в основном путем формирования в этих областях слоев оксида или нитрида кремния. Широкое применение данного подхода стало возможным после начала серийного производства прецизионного оборудования для атомно-слоевого осаждения материалов [9]. Структура контактов фотоэлектрического преобразователя также оказывает существенное влияние на его эффективность: с одной стороны, необходимо обеспечить токосъем со всей его поверхности, с другой – сделать ее максимально доступной для приема солнечного излучения. Традиционная конструкция преобразователя представляет собой напечатанную трафаретной печатью из серебросодержащей пасты сеть тонких «ресничек» на фронтальной поверхности преобразователя и относительно широкие (2–5 мм) основания под пайку шин, осуществляющих межэлементную коммутацию преобразователей в модуль. Таких шин обычно две или три. Тыльная сторона преобразователя при этом полностью покрыта алюминиевой пленкой, также нанесенной из пасты трафаретной печатью. Новые технологии нанесения контактов сводятся к следующим:

- включают в себя более тонкие шины, но в большем количестве (Multibusbar-технология, продвигаемая компанией Schmid [10]);
- фотогальваническое осаждение тыльного контакта (также Schmid [11]);
- вынос р-п перехода на тыльную поверхность (SunPower, требуется достаточно тонкая и малодефектная исходная пластина монокристаллического кремния п-типа с последующей взрывной фотолитографией перехода для формирования собственно контакта п-электрода [12]);
- вынос на тыл контактов фронта с сохранением на нем сети «ресничек» (MWT – Metall-Wrap-Through, технология сквозной металлизации [13]);
- применение прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка (TCO – Transparent Conductive Oxide, прозрачный проводящий оксид, применяется в случае малых токов, преимущественно для тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей [14]), либо легированного оловом оксида индия (ITO – Indium Tin Oxide, применяется при высоких токах преобразователя [15]).

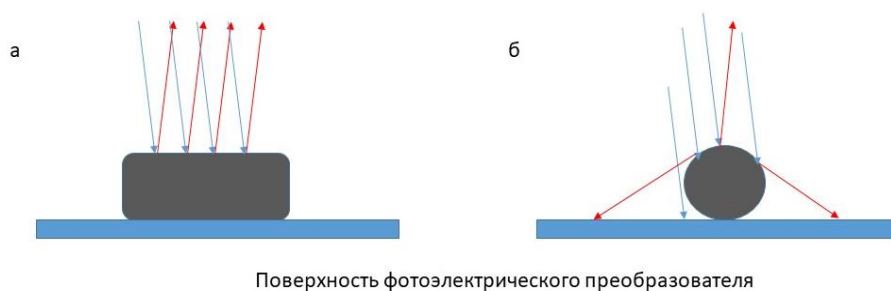


Рисунок 4 – Ход светового потока в классической структуре с классическими плоскими шинами и проволоками SmartWire.

В настоящее время отраслевым стандартом являются пластины кремния толщиной около 170-200 мкм, что приводит к их повышенной хрупкости. Кроме того, при столь малых толщинах начинает играть роль неоднородность нагрева преобразователя при вжигании трех контактов фронта и сплошной пленки тыла. Изгиб пластины при нагреве способен в худшем случае ее сломать, в лучшем – сформировать дополнительные дефекты структуры. В рамках преодоления этой проблемы разработано два подхода, получивших промышленное внедрение.

В первом случае контакты формируются не на самом преобразователе, а на тонкой полимерной прозрачной пленке, которой он ламинируется. Данная концепция разработана швейцарской компанией MeyerBurger и носит название SmartWire [16]. Очевидно, что излом пластины не приводит к потере контакта за счет гибкости пленки и проволоки. Одна пластина 156×156 мм² в этом подходе может нести на себе от 18 до 50 проволок. Дополнительное достоинство применения цилиндрических проволок вместо плоских шин заключается в отражении части светового потока не за пределы преобразователя, а на его поверхность, что также способствует росту суммарной эффективности (рисунок 4).

Другой подход связан с организацией симметричной контактной структуры для фронта и тыла, сопровождающийся пассивацией обеих поверхностей и введением дополнительных «зеркал» для носителей заряда. «Зеркала» отталкивают носители их от края пластины, что достигается легированием тыльной области фосфором, с повышенной относительно остальной пластины концентрацией. Данная концепция была реализована альянсом n-PASHA (Passivated on All Sides H-pattern, пассивированный по всем поверхностям элемент с H-образной структурой контактов) во главе с Energy Centre of Nederland (ECN, Энергетический Центр Нидерландов). В этих условиях тыльная сторона пластины также приобретает способность к генерации электрического тока, и модуль становится двусторонним [17]. Симметричные контакты существенно снижают риск изгиба пластины при вжигании.

Необходимо отметить, что еще в начале 2000-х в России специалистами ООО «Солнечный ветер», серийно выпускавшего двусторонние модули, и Институтом ядерной физики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова была предложена концепция «элемент с ламинированной контактной сеткой» – Laminated Grid Cell (LG-Cell) [18]. Она сочетала в себе оба подхода: изготавливался двусторонний фотоэлектрический преобразователь с симметричными контактами, сформированными на ламинирующей пленке. Однако в то время ее промышленной реализации не произошло в силу отсутствия в России должных мер поддержки возобновляемой энергетики, что не позволило привлечь инвесторов.

Существенный рост эффективности фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического кремния достигнут при формировании поверх монокристаллической пластины n-типа тонких пленок аморфного кремния, легированных бором и водородом. Данная технология была впервые представлена компанией Panasonic в 1970-ых годах и получила наименование HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer – гетеропереход с внутренним тонким слоем). Кпд таких единичных элементов достигает 24%. Физика процесса заключается в расширении спектра поглощаемого излучения за счет слоев аморфного кремния с последующим разделением зарядов на границе с кристаллической пластиной. Аморфный кремний слишком дефектен для достижения высоких значений КПД, а спектр кристаллического – уже, поэтому HIT-элементы совмещают в себе преимущества обеих технологий. Несмотря на перспективы снижения цены, данная технология в настоящий момент применима только к высококачественным монокристаллическим пластинам n-типа: на мульткристаллическом кремнии трудно сформировать тонкие пленки требуемой толщины в силу дефектности структуры, а на пластинах p-типа КПД и срок службы снижается в силу особенностей, вызванных наличием бора в структуре пластины.

Другое направление получения высокоэффективных кристаллических кремниевых преобразователей представлено технологией переплетенных тыльных контактов, или IBC – Interdigitated Back Contacts. Разработка технологии, получившей торговую марку Maxeon, начата компанией SunPower (США) в 1970-е годы. В настоящее время выпускаются модули мощностью 300-400 Вт с КПД до 22% с перспективой выхода на 24,1% [19]. Существенная проблема данного подхода – большое количество технологических переделов (более 20 против 8 в HIT-технологии), включая взрывную фотолитографию [20], и использование высококачественных пластин монокристаллического кремния n-типа. В сумме это приводит к существенному росту стоимости преобразователей и модулей. Как SunPower, так и Panasonic в

настоящее время комбинируют подходы ИВС и НТ, что позволяет приблизить кпд фотоэлектрического преобразователя к 26%, однако о коммерциализации таких модулей речь пока не идет.

2.2 Высокоэффективные кристаллические некремниевые фотоэлектрические преобразователи.

Группа фотоэлектрических преобразователей типа A_3B_5 обязана своим названием столбцам периодической системы элементов Д.И. Менделеева, обычно используемым для производства подобных преобразователей. Именно на эти столбцы приходится большое количество химических элементов, способных выступать донорами или акцепторами электронов в полупроводниковых системах, то есть использоваться в качестве основного материала преобразователя или легирующей примеси. Базовым материалом в таких системах выступает галлий, легируемый мышьяком. Идея создания многопереходных фотоэлектрических преобразователей на основе этих элементов связана со стремлением создать несколько р-п переходов, каждый из которых ориентирован на поглощение света в своей части спектра. Таким образом, имея комбинацию переходов, можно существенно расширить спектр поглощаемых длин волн, что позволяет достичь кпд такого фотоэлектрического преобразователя порядка 45%. В составе фотоэлектрического преобразователя подобного типа методами молекулярно-лучевой эпитаксии и химического газофазного осаждения из металлоорганических прекурсоров формируются несколько гетеропереходов (на самых лучших структурах – до трех), с ширинами запрещенных зон, ориентированными на различные части спектра. При этом слои достаточно тонкие – общая толщина структуры достигает 1 мкм при количестве слоев порядка 17-20. Рост подобных слоев эпитаксиальными методами требует использования в качестве подложек высококачественных кристаллов германия или арсенида галлия. Как и в кремниевых солнечных элементах, здесь применяются просветляющие и пассивирующие покрытия, а также «зеркальные» слои, отражающие носители заряда от границ кристалла [21]. Следует отметить, что при росте температуры преобразователя не происходит падения его характеристик в отличие от других фотоэлектрических систем. Применяемые материалы и технологии делают рекордными не только функциональные свойства системы, но и ее стоимость. С целью ее снижения площадь поверхности единичного фотоэлектрического преобразователя уменьшается до габаритов 1×1 или 2×2 см², а сбор света с большей площади ведется с применением линзы Френеля, концентрирующей поток излучения на преобразователь. Так как полученная структура оказывается чувствительной к направлению прямого солнечного излучения, такие модули применяются совместно с системами, следящими за Солнцем [22]. Все это в комплексе удорожает фотоэлектрическую станцию и делает затруднительным применение таких модулей в наземных системах. Определенные попытки удешевить высокоэффективные модули предпринимаются посредством внедрения тонкопленочных систем на основе тех же материалов. При этом структура выращивается на подложке с нанесением промежуточного жертвенного слоя, который впоследствии стравливается, отделяя пленку от подложки. На подобных пленках достигнут кпд в 26,1% [23]. Рыночные перспективы таких тонкопленочных преобразователей пока трудно оценить. Вместе с тем преобразователи на основе A_3B_5 остаются лидерами среди фотоэлектрических систем для космических применений в виду их высокой удельной мощности [24]. Наземное применение таких систем ограничивается также тем обстоятельством, что благоприятных районов с высокой долей прямого солнечного излучения, поддающегося концентрации, в суммарном потоке солнечного света немного. Так большая часть территории России, особенно в средних и высоких широтах (за исключением Якутии) характеризуется высокой долей (до 50% и выше) рассеянного атмосферой излучения, которое сконцентрировать на фотопреобразователе невозможно.

2.3 Тонкопленочные технологии.

К середине 2000-х годов сложилась ситуация, когда рост потребления кремния для нужд наземной фотоэнергетики не успевал за темпами роста его производства, что привело к бурному развитию технологий с пониженным потреблением кремния, либо не потребляющих его вообще. Одной из первых была реализована технология тонкопленочных фотоэлектрических модулей на основе аморфного кремния: на стеклянную подложку или металлическую фольгу из газовой фазы поочередно наносились слои аморфного кремния с п- и р-типом проводимости, легированные водородом, фосфором и бором. Основой данной технологии является плазмохимическое разложение смесей силанов с водородом и газами, содержащими легирующие добавки. В силу отсутствия кристаллической решетки данные модули лучше, нежели кристаллические, воспринимают рассеянный свет, что обеспечивает выработку энергии в пасмурную погоду. Однако высокодефектная структура не позволяет достичь высокой эффективности – коэффициент полезного действия данных модулей лежит в диапазоне 7-11%. Еще одним серьезным недостатком является интенсивный вынос водорода из аморфных слоев в первые 2–3 тыс. часов эксплуатации под воздействием температуры и солнечного излучения. Это приводит к снижению мощности модуля на 15-20% за это время [25]. Снизить скорость этой фотоиндуцированной деградации, получившей имя эффекта Штеблера–Вронского (Stoebler-Wronski), удалось посредством введения в структуру дополнительных слоев микрокристаллического кремния [26], что также несколько увеличило КПД модуля за счет расширения спектра поглощаемого солнечного излучения.

Наиболее освоенной среди тонкопленочных технологий на основе некремниевых материалов является технология фотоэлектрических модулей на основе теллурида кадмия. Этому во многом способствует тот факт, что ширина запрещенной зоны у данного вещества составляет 1,45 эВ. Это делает его практически идеальным материалом для поглощения светового излучения [27]. В данном случае р-п переход формируется слоями сульфида и теллурида кадмия, которые наносятся из газовой фазы при термическом испарении исходных материалов [28]. Серийно выпускаемые лидером отрасли американской компанией First Solar модули FS280 имеют паспортный КПД 17% [29]. Достигнутые рекордные значения в лаборатории той же First Solar составили 22% [30]. В настоящий момент компания ориентируется на строительство крупных солнечных парков «под ключ».

Интенсивные исследования и разработки ведутся в области технологии фотоэлектрических модулей на основе структур из композитов меди, индия, галлия и селена (CuInGaSe_2 , CIGS). Компания Stion (США), разработавшая технологию формирования фотоэлектрических модулей такого типа с КПД 12-14%, была признана наиболее успешным инновационным проектом в области фотоэнергетики в США [31]. Тайваньской полупроводниковой производственной корпорацией Taiwan Semiconductor Manufacturing Corporation (TSMC) на основе данной технологии был построен завод по производству модулей производительностью 100 МВт(пик)/год. В данной технологии слой теллурида кадмия заменяется на слой композитного материала. Фотоэлектрические модули по этой технологии формируются на подложках как из стекла, так и из металла. В целом нужно отметить, что технология CIGS обеспечивает более высокий КПД (сопоставимый с мультикристаллическими модулями), чем другие тонкопленочные технологии при достаточно низких заводских ценах (в случае компании Stion – около 0,75 долл. США/Вт (пик) [32, 33]). При этом технология имеет потенциал для роста. По информации представителей Stion [34], в лабораториях компании достигнуто значение КПД 23,2% на элементе и 20% - в малом модуле ($20 \times 20 \text{ см}^2$) [35]. В то же время необходимо отметить, что такая ситуация сохраняется лишь до тех пор, пока малое число компаний занимается производством подобных модулей и спрос на галлий и индий с их стороны в абсолютных величинах мал. При увеличении спроса неизбежен рост цен из-за ограниченности данных материалов, что наверняка приведет и к росту себестоимости модулей [36]. К экологическим проблемам

следует отнести использование токсичного кадмия в обеих технологиях, что является препятствием к их применению в Японии и ограничениям по их производству в Европе (этап, непосредственно связанный с осаждением слоя сульфида кадмия, по санитарным нормам не допускается в пределах Евросоюза). Поэтому целый ряд научных групп ведет исследования, направленные на замену дефицитных индия и галлия на цинк и олово или другие подобные материалы, однако пока КПД таких преобразователей не превышает 6% [37].

Активное развитие в последнее время получили тонкопленочные фотоэлектрические преобразователи на основе органических полимерных материалов. Однако для большинства используемых материалов существенной проблемой является либо низкий КПД, достигавший 2-3%, либо малый срок службы в несколько сотен часов при КПД около 10% [38].

Безусловным прорывом стало создание М. Гретцелем (Michael Graetzel) элемента, получившего название «ячейка Гретцеля» [39]. Схема такого элемента, фактически являющегося гибридом фотоэлектрических и электрохимических технологий, представлена на рисунке 3.



Рисунок 5 – Схема работы ячейки Гретцеля.

Захват фотона происходит в слое фруктового красителя, которым насыщена тонкая пленка наноструктурированного диоксида титана. Далее происходит ионизация молекулы органического электролита на границе раздела электролита и слоя диоксида титана с отбором электрона во внешнюю цепь. Ион под действием возникшего в электролите поля отправляется к противоположному электроду. Замыкает цепь окислительная реакция на графитизированном противоположном электроде, также находящемся в контакте с электролитом [40], снова делающая молекулу электролита нейтральной. В лабораторных условиях продемонстрирован КПД 11,9%, теоретический предел составляет 33%. В настоящее время существенных успехов удалось достигнуть при использовании 1-этил-3-метилимидазолий тетрацианобората ($\text{EMIB}(\text{CN})_4$) – ионной жидкости, вытеснившей трехиодные электролиты в силу своей высокой стабильности и лучшей ионной проводимости [41], а также графенового углеродного электрода [42]. Дальнейшее развитие органических солнечных элементов в настоящее время связано с использованием металло-органических перовскитоподобных материалов в активных слоях фотоэлектрических преобразователей в качестве аналога электролита в ячейках Гретцеля [43]. Ярким представителем таких соединений является $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Технология перовскитных фотоактивных устройств позволяет использовать множество дешевых жидкостных методов нанесения активных слоев – слот-матричная, скальпельная, гравюрная, струйная печать [44], или вакуумное совместное напыление [45] при использовании коммерчески доступных и дешевых реактивов и прекурсоров. Основные проблемы данной технологии связаны с фотоиндуцированной деградацией самих перовскитов [46]. Структурирование поверхности на молекулярном уровне и применение новых материалов видятся в качестве основного пути преодоления данной проблемы [47]. Данная технология рассматривается как весьма пер-

спективная для встроенных в здания фотоэлектрических структур. При этом необходимо обеспечить толщину слоя фотоактивного материала с учетом баланса между пропусканием света сквозь элемент (для использования таких пленок на окнах) и поглощением фотонов внутри слоя, достаточным для генерации электрической энергии [48].

3. Состояние фотоэнергетической отрасли в России.

В России, как и за рубежом, существенные сдвиги в развитии фотоэнергетики наметились при введении мер государственной поддержки отрасли ВИЭ, а именно, покупки мощности от генерирующих объектов на основе ВИЭ мощностью свыше 5 МВт по льготным ценам при условии выполнения норм локализации производства компонентов в России. С учетом Постановления Правительства Российской Федерации № 449 от 28 мая 2013 года [49] установлены следующие нормы локализации технологических переделов (таблицы 1,2). При этом в настоящее время требуется локализация 70% для получения компенсации капитальных затрат на создание генерирующих объектов на основе возобновляемых источников энергии.

Таблица 1.

Требования по локализации производства компонентов для фотоэлектрических станций на основе кристаллических фотоэлектрических модулей.

№№	Результат технологического передела	Доля в локализации, %
1	Поликремний и слитки	20
2	Пластины	15
3	Фотоэлектрические преобразователи, включая покрытия и контактные структуры	25
4	Сборка фотоэлектрического модуля	5
5	Сборка и тестирование инвертора	12
6	Опорные конструкции	5
7	Кабели и коммутационная аппаратура	3
8	Проектные работы	5
9	Строительно-монтажные работы	5
10	Настройка и пусконаладка инверторов	5

Таблица 2.

Требования по локализации производства компонентов для фотоэлектрических станций на основе тонкопленочных фотоэлектрических модулей.

№№	Результат технологического передела	Доля в локализации, %
1	Изготовление фотоэлектрического модуля (нанесение активных слоев)	65
2	Сборка и тестирование инвертора	12
3	Опорные конструкции	5
4	Кабели и коммутационная аппаратура	3
5	Проектные работы	5
6	Строительно-монтажные работы	5
7	Настройка и пусконаладка инверторов	5

Стимулирующие меры дали определенный эффект – в России появилось несколько производств фотоэнергетической продукции, по объемам производства сравнимых с серий-

ными современными производственными линиями, поставляемыми из-за рубежа. ООО «Гелиос-ресурс» специализируется на выплавке слитков мультикристаллического кремния из зарубежного сырья и производстве пластин из них. Объем производства составляет 80 МВт/год в пересчете на фотоэлектрические модули [50]. С 2016 г «Гелиос-ресурс» входит в группу компаний «Ренова». Другой актив «Реновы», ООО «Хевел», созданный в рамках совместного проекта с ОАО «Роснано», изначально производил тонкопленочные tandemные аморфно-микрокристаллические кремниевые модули, но в 2016-17 гг. был модернизирован под высокоэффективную технологию HJT. Сейчас производственные мощности завода Хевел (Новочебоксарск) составляют 160 МВт/год (пик), локализованы переделы производства фотоэлектрических преобразователей и модулей. Это единственное на сегодняшний день российское предприятие, производящее фотоэлектрические преобразователи. Строительством фотоэлектрических станций на основе данных модулей занимается преимущественно ООО «Авелар Солар Технолоджи», также входящее в состав «Реновы».

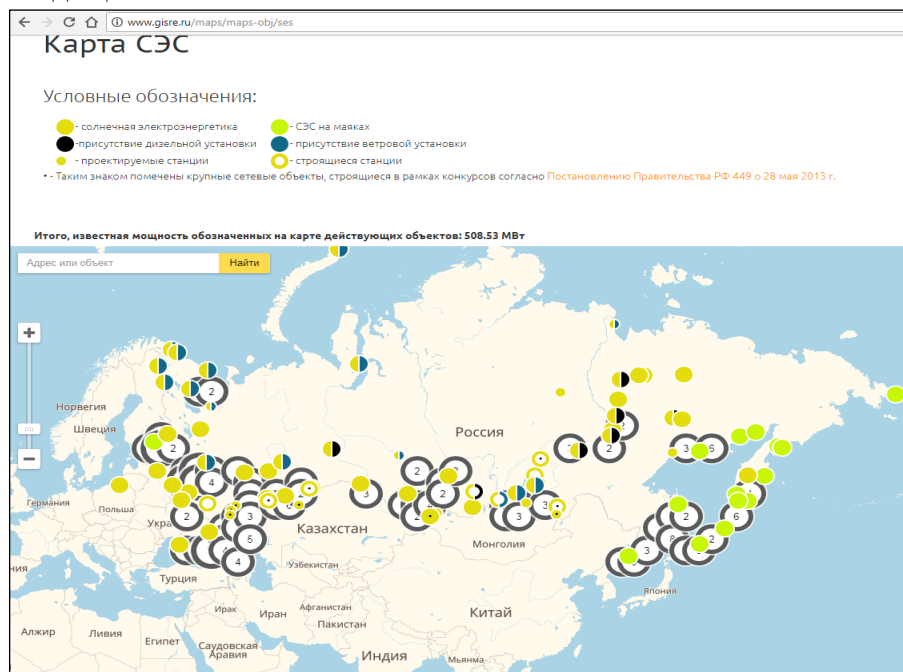


Рисунок 6 – Карта размещения российских фотоэлектрических установок и станций [52]

ООО «Солар Системс» создано при участии китайского капитала (Amur Sirius Power). Первоначально предполагалось создание производства пластин, фотоэлектрических преобразователей и модулей на площадке в Алабуге (Республика Татарстан), однако впоследствии было создано производство по выплавке слитков монокристаллического кремния и резке их на пластины на площадке Подольского химико-металлургического завода. Общая производительность линий в пересчете на модули составляет около 120 МВт/год. ООО «Солар Системс», также, как и «Ренова», обладает подразделением по строительству сетевых фотоэлектрических станций. Учитывая действующую в России программу по поддержке ВИЭ (в рамках конкурсов которой каждый год реализуется около 250 МВт фотоэлектрических модулей), продукция как «Солар Системс», так и «Хевел» в основном используется в рамках данной программы и недоступна в свободной продаже. Еще два предприятия, ЗАО «Телеком-СТВ» (Зеленоград) и ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов» (Рязань), специализируются на сборке фотоэлектрических модулей из покупных фотоэлектрических преобразователей. Производственные мощности первого из них составляют около 5 МВт/год, второго – около 30. При этом первое предприятие может использовать высокоэффективные преобразователи по IBC-технологии и в основном специализируется на стандартных модулях для специальных

применений, включая летательные аппараты, использующие солнечную энергию, так как дороговизна продукции при мелкосерийном производстве затрудняет выход на широкий рынок. В 2018 г в Национальном исследовательском технологическом институте «МИСиС» была создана лаборатория по перовскитным технологиям во главе с приглашенным зарубежным ученым, профессором Карло Ди Альдо (Carlo Di Aldo) [51].

В настоящее время в России установлено более 500 МВт фотоэлектрических энергоустановок (рисунок 6) [52].

Потенциал солнечной энергии в России распределен неравномерно в силу значительной географической протяженности. Однако южные регионы имеют среднегодовые суммы поступления солнечной радиации, сопоставимые с европейскими странами, где солнечная энергия давно нашла широкое практическое применение (рисунок 7). При этом практически для всех регионов России характерен существенный провал поступления солнечной энергии, приходящийся на период с октября по январь, что требует гарантирующего источника питания на этот период для потребителей солнечной энергии.

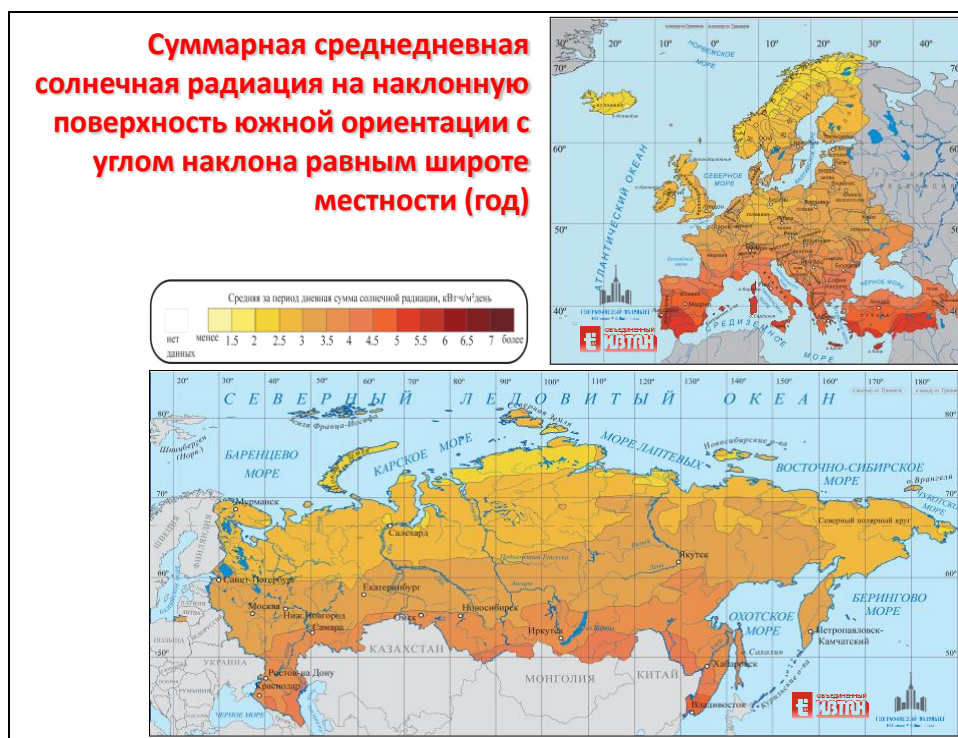


Рисунок 7 – Сопоставление среднегодовых сумм солнечной радиации, поступающих на горизонтальную поверхность, для России и европейских стран[53]

По установленной мощности в России в настоящее время лидируют сетевые фотоэлектрические станции пиковой мощностью от 5 МВт. Это укладывается в общемировые тенденции и обеспечивается отечественными мерами по стимулированию использования ВИЭ, однако срок действия этих мер истекает в 2024 гг. За это время отечественные производители должны обеспечить объемы производства, качество и цены, позволяющие конкурировать на мировом рынке. Можно отметить и достаточно широкое использование солнечных батарей в локальных маломощных системах постоянного тока, связанных главным образом, с электропитанием различных осветительных и светосигнальных приборов – светофоров, маячных знаков, фонарей [54]. Так, Курчатовским институтом и его зарубежными партнерами был реализован проект по замене достаточно большого количества радиоизотопных источников энергии для электропитания автономных маячных знаков на солнечно-ветровые установки с аккумулярованием

[55]. Во многих российских городах на пешеходных переходах установлены системы предупреждения водителей, также использующие фотоэлектрические модули для электропитания. Начаты работы по созданию автономных солнечно-дизельных установок на российском Дальнем Востоке [56]. Пока не получили широкого распространения в России популярные за рубежом крышные фотоэлектрические установки для предприятий и домохозяйств, поскольку при отсутствии стимулирующих тарифов на продажу энергии в сеть их технико-экономические перспективы весьма туманны [57]. Перспективной нишей использования фотоэлектрических систем являются системы горячего водоснабжения в регионах с высоким уровнем инсоляции и относительно холодным климатом, где их конкурентоспособность с солнечными коллекторами обеспечивается постоянным снижением цен на фотоэлектрические модули и существенно меньшей чувствительностью к температурам окружающей среды [58]. В последние годы в России интенсифицировались работы по созданию летательных аппаратов, использующих энергию Солнца – так называемых атмосферных спутников [59], способных обеспечивать связь и навигацию в определенных районах с существенно меньшими затратами, чем классические космические спутники. Развитие данного направления обеспечивает новую нишу именно для легких и высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей. Зарубежный опыт применения солнечной энергии на летательных аппаратах связан в основном с ФЭП типа ИВС, так как тонкие пластины помимо высокой эффективности обеспечивают еще и малый вес энергоустановки.

Выводы

Существенное повышение КПД кремниевых фотоэлектрических преобразователей возможно, однако почти все существующие подходы связаны с использованием высококачественных монокристаллических пластин n-типа. В России создано производство высокоэффективных преобразователей и модулей на основе НТ-технологии, однако его экспортный потенциал (важный в связи с возможным сворачиванием стимулирующих тарифов в России) ограничен уровнем цен на подобную продукцию. При этом отсутствие собственного производства пластин требуемого качества и поликристаллического кремния ставит контроль цен и качества продукции в зависимость от зарубежного поставщика.

В настоящий момент наиболее широко представоенными на рынке являются фотоэлектрические преобразователи на основе мультикристаллического кремния, которые оптимальны с точки зрения критерия «стоимость-эффективность». При этом разработано много подходов для дальнейшего повышения их конкурентоспособности. В России технология собственно фотоэлектрических преобразователей на основе мультикристаллического кремния не реализована, хотя существуют предприятия, готовые поставлять пластины и собирать модули. При разработке технологии должен быть использован задел МГУ имени М.В. Ломоносова по контактным структурам и изучен зарубежный опыт реализации PERC-технологий. Целью таких работ могло бы стать создание эффективного, но дешевого фотоэлектрического преобразователя, экспортный потенциал которого был бы выше, чем у НТ-технологии.

Будущее тонкопленочных технологий пока выглядит туманным. По ценовым характеристикам и эффективности большинство из них сравнивалось с мультикристаллическими фотоэлектрическими преобразователями, однако использование в них редкоземельных элементов вызывает сомнения в возможности массового тиражирования данных технологий и сохранения при этом конкурентоспособности по ценовым показателям. Кроме мультикристаллического кремния, в будущем конкуренцию им могут составить органические и перовскитоподобные структуры при условии преодоления последними барьеров, связанных с недостаточным сроком службы.

В космическом применении фотоэлектрические преобразователи типа A_3B_5 остаются основной технологией, поскольку помимо высокого КПД обладают лучшей, чем кремниевые материалы, радиационной стойкостью.

Благодарность.

Данная работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии №14.601.21.0014, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60117X0014.

Литература:

1. A. E. Becquerel (1839). «Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires». *Comptes Rendus* 9: 561—567.
2. Stoletow, A. (1888). «Sur une sorte de courants électriques provoqués par les rayons ultraviolets». *Comptes Rendus CVI*: 1149. (Reprinted in (1888) «On a kind of electric current produced by ultra-violet rays». // *Philosophical Magazine Series* 5 26 (160): 317. DOI:10.1080/14786448808628270.
3. Попель О.С., Фортков В.Е., Возобновляемая энергетика в современном мире, Учебное пособие. — М.: МЭИ, 2015. — 450 с.: ил. — ISBN 978-5-383-00959-8.
4. Интернет-ресурс PVinsights. <http://pvinsights.com/>, дата обращения 14.05.2018 г.
5. Nancy M. Haegel, Robert Margolis, Tonio Buonassisi, David Feldman et.al. Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges // *Science* 356 (6334), 141-143.doi: 10.1126/science.aal1288.
6. Green M.A., The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon solar cell evolution // *Progress in Photovoltaics*, 2009, 17(3), 183-189.
7. Alan Goodrich, Peter Hacke, Qi Wang, Bhushan Sopori, Robert Margolis, Ted L. James, Michael Woodhouse, A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics roadmap: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs // *Solar Energy Materials & Solar Cells* 114 (2013) 110–135.
8. Green M.A., The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon solar cell evolution // *Progress in Photovoltaics*, 2009, 17(3), 183-189.
9. A. B. Tarasenko and O. S. Popel, Manufacturing Technologies for Photovoltaics and Possible Means of Their Development in Russia (Review). Part 1: General Approach to the Development of Photoelectric Converters and Basic Silicon Technologies // *Thermal Engineering*, 2015, Vol. 62, No. 11, pp. 825–832.
10. Stefan Braun, Giso Hahn, Robin Nissler, Christoph Pönisch, Dirk Habermann, Multi-busbar Solar Cells and Modules: High Efficiencies and Low Silver Consumption // *Energy Procedia*, Volume 38, 2013, Pages 334-339.
11. K.L. Chopra, P.D. Paulson and V. Dutta, Thin-Film Solar Cells: An Overview, // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004; 12:69-92 (DOI:10.1002/pip.541).
12. Alan Goodrich, Peter Hacke, Qi Wang, Bhushan Sopori, Robert Margolis, Ted L. James, Michael Woodhouse, A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics roadmap: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 114 (2013) 110–135.
13. N. Guillevin, B.J.B. Heurtault, L.J. Geerligs, A.W. Weeber, Development towards 20% efficient Si MWT solar cells for low-cost industrial production, // *Energy Procedia* 8 (2011) 9–16.
14. Tawada Y, Yamagishi H. Mass-production of large size a-Si modules and future plan. // *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2001;66:95–105.
15. S. Taira, Y. Yoshimine, T. Baba, M. Taguchi, H. Kanno, T. Kinoshita, H. Sakata, E. Maruyama, M. Tanaka, Our approaches for achieving HIT solar cells with more than 23% efficiency, in: *Proceedings of the Twenty second EUPVSEC*, 2007, pp. 932–935.
16. Johann Walter, Marco Tranitz, Michael Volk, Christian Ebert, Ulrich Eitner, [Multi-wire Interconnection of Busbar-free Solar Cells](#) // *Energy Procedia*, Volume 55, 2014, Pages 380-388.

17. Bhubaneswari Parida, S. Iniyar, Ranko Goic, A review of solar photovoltaic technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 1625–1636.
18. Untila G., Osipov A., Kost T., Chebotareva A., Zaks M., Sitnikov A., Solodukha O., Pinnov A. // Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 1-5 May 2000, pp1489-1491.
19. Nancy M. Haegel, Robert Margolis, Tonio Buonassisi, David Feldman et al, Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges // Science 356 (6334), 141-143.doi: 10.1126/science.aal1288.
20. Alan Goodrich, Peter Hacke, Qi Wang, Bhushan Sopori, Robert Margolis, Ted L. James, Michael Woodhouse, A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics roadmap: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs // Solar Energy Materials and Solar Cells 114 (2013) 110–135.
21. [Surface and bulk passivation of \$A_3B_5\$ layers by isovalent dopant diffusion from a localized source](#), L.B. Karlina, A.S. Vlasov, E.P. Rakova, B.Y. Ber, D.Yu. Kazanthev, V.M. Andreev // Physica B: Condensed Matter, Volume 404, Issues 23–24, 15 December 2009, pp. 4995-4998.
22. Андреев В.М., Забродский А.Г., Когновицкий С.О., Интегрированная энергоустановка с накопителем энергии на основе водородного цикла // Альтернативная энергетика и экология. 2007, №2 (46), С.99-105.
23. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off, G.J. Bauhuis, P. Mulder, E.J. Haverkamp, J.C.C.M. Huijben, J.J. Schermer // Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1488–1491.
24. V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. A_3B_5 based solar cells and concentrating optical elements for space PV modules // Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 44, Issue 4, Pages 319-332.
25. Wronski CR, Von Roedern B, Kolodziej A. Thin-film Si:H-based solar cells. // Vacuum 2008; 82:1145–50.
26. M.Z. Hussin, S. Shaari, A.M. Omar, Z.M. Zain, Amorphous silicon thin-film: Behavior of light-induced degradation // Renewable and Sustainable Energy Reviews 43 (2015) 388–402.
27. Fonthal G, Tirado-Mejía L, Marín-Hurtado JI, Ariza-Calderón H, Mendoza-Alvarez JG. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. // J. Phys. Chem. Solids (2000);61: 579.
28. Boer K.W. Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency. // Energy Conversion and Management 2011;52:426–30.
29. First Solar Series 6TM PV modules Datasheet, firstsolar.com, info@firstsolar.com, PD-5-401-06 | DEC 2017.
30. Nancy M. Haegel, Robert Margolis, Tonio Buonassisi, David Feldman, Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges // Science 356 (6334), 141-143.doi: 10.1126/science.aal1288.
31. K.L.Chopra, P.D.Paulson and V.Dutta, Thin-Film Solar Cells: An Overview // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:69-92 (DOI:10.1002/pip.541).
32. Новостной портал GIGAOM, дата обращения 21.09.2013, <https://gigaom.com/2013/01/09/13-solar-startups-to-watch-in-2013>.
33. Новостной портал Greentechmedia, дата обращения 16.05.2012, <http://www.greentechmedia.com/articles/read/stion-is-having-a-cigs-solar-sale>.
34. Новостной портал PV-tech, дата обращения 28.02.2014 г., http://www.pv-tech.org/news/stion_claims_prototype_cigs_mini_module_conversion_efficiency_of_23.2%.
35. Nancy M. Haegel, Robert Margolis, Tonio Buonassisi, David Feldman et al. Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges // Science. 356 (6334), 141-143.doi: 10.1126/science.aal1288.
36. А.В. Наумов, Индий — новые области применения (проблемы и перспективы) // Цветные металлы. 2013. № 1, С. 7-10.

37. Effects of annealing conditions on crystallization of the CZTS absorber and photovoltaic properties of Cu(ZnSn)(S,Se)₂ solar cells Duy-Cuong Nguyen, Seigo Ito, Dang Viet Anh Dung // Journal of Alloys and Compounds, Volume 632, 25 May 2015, Pages 676-680.
38. Jorgensen M, Norrman K, Krebs FC. Stability/degradation of polymer solar cells. // Solar Energy Materials and Solar Cells 2008; 92:686–714.
39. Ladislav Kavan, Electrochemistry and dye-sensitized solar cells // Current Opinion in Electrochemistry 2017, 2 pp. 88–96.
40. Eshwar Reddy Cholleti, Md Akhtar Khan, Bio-Synthetic Affordable Nano Solar cell // Materials Today: Proceedings 4 (2017) 7694–7703.
41. Ladislav Kavan, Electrochemistry and dye-sensitized solar cells // Current Opinion in Electrochemistry 2017, 2 pp. 88–96.
42. Mohammad Mahdi Tavakoli, Three-dimensional graphene electrode for depleted heterojunction quantum dot solar cells // Procedia Engineering 141 (2016) 38 – 46.
43. Park N.G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology // Materials Today. 2015. Vol. 18, № 2. P. 65–72.
44. Hwang K. Et al. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells // Adv. Mater. 2015. Vol. 27, № 7. P. 1241–1247, Hodes G., Cahen D. Photovoltaics: Perovskite cells roll forward // Nat. Photonics. 2014. Vol. 8, № 2. P. 87–88.
45. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition web // Nature. 2013. Vol. 501, № 7467. P. 395–398.
46. Yuren Xiang, Fan Zhang, Junjie He, Jiarong Lian, Pengju Zeng, Jun Song, Junle Qu, Light-current-induced acceleration of degradation of methylammonium lead iodide perovskite solar cells // Journal of Power Sources, Volume 384, 30 April 2018, Pages 303-311.
47. Zimmermann I. et al. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering // Nat. Commun. 2017. P. 1–8., Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 6. P. 1989–1997.
48. Pellet N. et al. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar light harvesting // Angew. Chemie - Int. Ed. 2014. Vol. 53, № 12. P. 3151–3157.
49. Постановление Правительства РФ 449 от 28 мая 2013 г. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_146916/. Дата обращения: 28.09.2018 г.
50. Интернет-издание Столица-С. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://stolica-s.ru/news/society/58469>. Дата обращения 05.07.2018 г.
51. Интернет-сайт НИТУ «МИСиС». Электронный ресурс. Режим доступа: <http://science.misis.ru/ru/events/leksiya-vedushchego-uchenogo-aldo-di-karlo-italiya/>. Дата обращения 28.04.2018 г.
52. Интернет-сайт проекта «Геоинформационная система Возобновляемые источники энергии России». Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.gisre.ru/maps/maps-obj/ses>. Дата обращения 14.05.2018 г.
53. Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России / О. С. Попель, С. Е. Фрид, Ю. Г. Коломиец и др. — Изд-во МФТИ Москва, 2010. — 83 с.
54. Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г., Тарасенко А.Б., Климатические аспекты создания фотозлектрических светосигнальных устройств на возобновляемых источниках энергии// Альтернативная энергетика и экология, № 10-11(2015), С. 98-106.
55. Ольховский А. Г., Худыкин А.М., Альтернативные источники электропитания, необходимые для замены выводимых из эксплуатации РИТЭГов, Презентация РНЦ «Курчатовский институт» (2008), <http://www.elin.ru/files/pdf/iBDL/riteg-rus.pdf>.
56. Тарасенко А.Б., Киселева С.В., Попель О.С., Титов В.Ф. О выборе оптимального состава гибридной энергетической установки для изолированного поселка // Альтернативная энергетика и экология, 2(2012), С. 177-182.

57. Бобыль А.В., Киселева С.В., Кочаков В.Д., Орехов Д.Л., Тарасенко А.Б., Терукова Е.Е. Техничко-экономические аспекты сетевой солнечной энергетики в России // Журнал технической физики. Т. 84. № 4 (2014). С. 85-92.

58. Parra D., Walker G.S., Gillott M. Are batteries the optimum PV-coupled energy storage for dwellings? Techno-economic comparison with hot water tanks in the UK // Energy and Buildings. 2016. V. 116. P. 614-621.

59. The First Russian Atmospheric Satellite “Sova” Reaches Stratosphere. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://tvzvezda.ru/news/opk/content/201706291619-vw32.htm>. Дата обращения 08.09.2018.

РОССИЙСКИЕ НАУЧНЫЕ И ИНЖЕНЕРНЫЕ ШКОЛЫ СОЛНЕЧНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Бутузов В.А.¹, д.т.н. профессор

¹ ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т.Трубилина»

Солнечное теплоснабжение является одной из наиболее развитых в мире технологий преобразования солнечной энергии для отопления, горячего водоснабжения и охлаждения. В 2017 г. общая мощность систем солнечного теплоснабжения в мире составила 472 ГВт (675 млн.м²). В России солнечное теплоснабжение пока не получило широкого практического использования, что связано, прежде всего, с относительно низкими тарифами на тепловую и электрическую энергию. В том же году в нашей стране, по экспертным данным, эксплуатировалось только около 25 тыс. м² гелиоустановок. На рисунке 1 фотография самой большой в России гелиоустановки в г. Нариманов Астраханской области площадью 4400 м².



Рисунок 1 – Гелиоустановка в г. Нариманов Астраханской области

С учетом мировых трендов развития возобновляемой энергетики развитие солнечного теплоснабжения в России требует осмысления отечественного опыта. Интересно отметить, что вопросы практического использования солнечной энергии в СССР на государственном уровне обсуждались в 1949 году на Первом Всесоюзном совещании по гелиотехнике в Москве [1]. Особое внимание было уделено активным и пассивным системам солнечного отопления зданий. Проект активной системы был разработан и реализован в 1920 г. физиком В.А.Михельсоном. В тридцатые годы системы пассивного солнечного отопления развивал один из

инициаторов гелиотехники инженер–архитектор Борис Константинович Бодашко (г. Ленинград). В эти же годы доктор технических наук, профессор Борис Петрович Вейнберг (г. Ленинград) проводил исследования ресурсов солнечной энергии на территории СССР и разработку теоретических основ сооружения гелиоустановок. В 1930–1932 годах К.Г.Трофимов (г. Ташкент) разработал и испытал гелиовоздухонагреватель с температурой нагрева до 225 °С. Одним из лидеров развития солнечных коллекторов и гелиоустановок горячего водоснабжения (ГВС) был к.т.н. Борис Валентинович Петухов. В опубликованной им в 1949 г. книге «Солнечные водонагреватели трубчатого типа» (г. Ленинград) [2] он обосновал целесообразность разработки и основные конструктивные решения плоских солнечных коллекторов (СК). На основании 10-летнего опыта (1938–1949 годы) сооружения гелиоустановок ГВС он разработал методологию их проектирования, строительства и эксплуатации.

Таким образом, уже в первой половине прошлого века в нашей стране были выполнены исследования по все видам систем солнечного теплоснабжения, в том числе по потенциалу и методикам расчета солнечной радиации, жидкостным и воздушным солнечным коллекторам, гелиоустановкам горячего водоснабжения, активным и пассивным системам солнечного отопления. По большинству направлений советские исследования и разработки в области солнечного теплоснабжения занимали лидирующие позиции в мире. Вместе с тем практического широкого применения оно в СССР не получило и развивалось в инициативном порядке. Так, к.т.н. Б.В. Петухов разработал и построил десятки гелиоустановок с СК собственной конструкции на погранзаставах СССР.

В восьмидесятые годы двадцатого века вслед за зарубежными разработками, инициированными так называемым мировым «энергетическим кризисом», отечественные разработки в области солнечной энергетики активизировались. Инициатором новых разработок стал Энергетический институт им. Г.М.Кржижановского в Москве (ЭНИН), накопивший опыт в этой области с 1949 года. В 1975 г. в соответствии с поручением Председателя Государственного комитета по науке и технике академика В.А.Кириллина, посетившего ряд европейских научных центров, начавших широкие исследования и разработки в области возобновляемой энергетики, к работам в этом направлении был подключен Институт высоких температур Академии наук СССР (сейчас Объединенный институт высоких температур – ОИВТ РАН) в Москве.

Исследованиями в области солнечного теплоснабжения в восьмидесятые годы в РСФСР стал заниматься также Московский энергетический институт (МЭИ), Московский инженерно–строительный институт (МИСИ), Всесоюзный институт легких сплавов (ВИЛС). Разработки экспериментальных проектов гелиоустановок большой мощности выполнял Центральный научно–исследовательский и проектный институт экспериментального проектирования (ЦНИИЭПИО, г. Москва).

Вторым по значимости научным и инженерным центром развития солнечного теплоснабжения был Киев (Украина). Головной организацией в СССР по проектированию гелиоустановок для жилищного–коммунального хозяйства Госгражданстроем СССР был определен Киевский зональный научно–исследовательский и проектный институт (КиевЗНИИЭП). Исследования в этом направлении выполняли Киевский инженерно–строительный институт, Институт технической теплофизики Академии наук Украины, Институт проблем материаловедения АН УССР, Киевский институт электродинамики,

Третьим центром в СССР был Ташкент, где исследованием занимался Физико–технический институт Академии наук Узбекской ССР, Каршинский госпединститут. Разработку проектов гелиоустановок выполнял Ташкентский зональный научно–исследовательский и проектный институт ТашЗНИИЭП.

В советское время солнечным теплоснабжением занимался Институт солнечной энергии Академии наук Туркменской ССР в г. Ашхабаде. В Грузии исследованием солнечных коллекторов и гелиоустановок занимались объединение «Спецгелиотепломонтаж» (г. Тбилиси) и Грузинский НИИ энергетики и гидротехнических сооружений.

В девяностые годы в России к исследованиям и проектированию гелиоустановок подключились специалисты из г. Краснодара, оборонного комплекса (АО «ВПК «НПО «Машиностроения», Ковровский механический завод), Института морских технологий (г. Владивосток), Ростовтеплоэлектропроекта, Сочинского института курортологии.

Краткий обзор научных концепций и инженерных разработок представлен в работе [3].

В СССР головной научной организацией по солнечному теплоснабжению являлся Энергетический институт (ЭНИН, г. Москва), который был организован в 1930 году и который возглавлял до пятидесятих годов XX века, лидер советской энергетики, личный друг В.И.Ленина – **Глеб Максимилианович Кржижановский** (1872-1959 г.г.).



Деятельностью ЭНИНа в области солнечного теплоснабжения с исчерпывающей полнотой описана доктором технических наук, профессором **Борисом Владимировичем Тарнижевским** (1930-2008 г.г.) в статье «Солнечный круг» из сборника 2000 г. «ЭНИН. Воспоминания старейших сотрудников» [4]. Высокий профессионализм, научный подход и порядочность отличала этого незаурядного человека. Под его руководством были подготовлены десятки кандидатских и докторских диссертаций, в том числе и автора статьи. В ЭНИНе по инициативе Г.М.Кржижановского в 1945 г. была создана лаборатория гелиотехники, которой руководил вначале д.т.н. профессор Ф.Ф.Молеро, а затем долгие годы (до 1964 г.) д.т.н., профессор **Валентин Алексеевич Баум** (1904-1985 г.г.), совмещая обязанности

заведующего лабораторией с работой заместителя директора ЭНИНа.

В.А.Баум подготовил более 100 кандидатов и докторов наук. Он моментально схватывал суть дела и давал важные для аспирантов советы по продолжению или завершению работы. Его ученики с благодарностью вспоминали семинары лаборатории. Они проходили очень интересно и на действительно хорошем уровне. В.А.Баум был весьма широко эрудированным ученым, человеком высокой культуры, большой чуткости и такта. Все эти качества он сохранил до глубокой старости, пользуясь любовью и уважением своих учеников.

В 1964 г. после избрания В.А.Баума действительным членом Академии наук Туркменской ССР он уехал в Ашхабад, где возглавил Физико-технический институт. Его приемником на должности заведующего лабораторией гелиотехники стал 32-х летний **Юрий Николаевич Малевский** (1932-1980 г.г.). В 70-е годы он выдвинул идею создания в СССР экспериментальной солнечной электростанции мощностью 5 МВт башенного типа с термодинамическим циклом преобразования (СЭС-5) в Крыму и возглавил команду из 15 организаций по ее разработке и строительству. Другая идея Ю.Н.Малевского состояла в создании на южном берегу Крыма комплексной экспериментальной базы по солнечному тепло - и холодоснабжению, которая одновременно являлась бы достаточно крупным демонстрационным объектом и центром исследований по данному направлению. В это время лаборатория гелиотехники имела 70 человек.

В 1980 г. после смерти Малевского Ю.Н. лаборатория гелиотехники была разделена на лабораторию солнечных электростанций, которую возглавил сын В.А.Баума - Игорь Валентинович Баум и лабораторию солнечного теплоснабжения под руководством Б.В.Тарнижевского, которая занималась созданием Крымской базы тепло-, хладоснабжения. Доктор технических наук Игорь Валентинович Баум 1946 г.р. до поступления на работу в ЭНИН заведовал лабораторией в НПО «Солнце» Академии наук Туркменской ССР (1970-1983 г.г.) в г. Ашхабаде. В ЭНИНе И.В.Баум заведовал лабораторией СЭС. В период с 1983 по 1987 годы он много сделал для создания первой в СССР термодинамической солнечной электростанции.

Б.В.Тарнижевский – аспирант В.А.Баума и достойный продолжатель его идей. В ЭНИНе Б.В.Тарнижевский проработал большую часть жизни (39 лет), переходя в 1962 году на работу во ВНИИ источников тока (г. Москва), а затем через 13 лет снова возвращаясь в

ЭНИН. В 80-е годы работы по использованию ВИЭ и в первую очередь солнечной энергии достигли в институте наибольшего разворота. В 1987 г. было завершено строительство Крымской экспериментальной базы в районе Алушты. Для ее эксплуатации на месте была создана специальная лаборатория.

В 80-е годы лаборатория солнечного теплоснабжения участвовала в работах по внедрению в массовое промышленное производство, солнечных коллекторов, созданию установок солнечного и горячего водоснабжения, в том числе крупных – с площадью СК более 1000 м² и других масштабных проектов. Как вспоминал Тарнижевский Б.В. [4] в области солнечного теплоснабжения в 80-е годы была незаменима деятельность **Сергея Иосифовича Смирнова**, который участвовал в создании первой в стране солнечно-топливной котельной для одной из гостиниц в Симферополе, ряда других солнечных установок, в разработке расчетных методик для проектирования установок солнечного теплоснабжения. С.И.Смирнов был весьма приметной и популярной в институте личностью. Мощный интеллект в сочетании с добротой и некоторой импульсивностью характера создавал неповторимое обаяние этого человека. Вместе со С.И.Смирновым в его группе работали Ю.Л.Мышко, Б.М.Левинский и другие сотрудники.

Группой по разработке селективных покрытий, которую возглавляла Галина Александровна Гухман была разработана технология химического нанесения селективных поглощающих покрытий на абсорберы солнечных коллекторов, а также технология нанесения термостойкого селективного покрытия на трубчатые приемники концентрированного солнечного излучения. В начале 90-х годов лаборатория солнечного теплоснабжения осуществляла научное и организационное руководство проектом по солнечным коллекторам нового поколения, входившим в программу «Экологически чистая энергетика». К 1993-94 годам в результате проведенных научно-исследовательских работ и опытно-конструкторских работ удалось создать конструкции и организовать производство солнечных коллекторов, не уступающих зарубежным аналогам по теплотехническим и эксплуатационным характеристикам.

Под руководством Б.В.Тарнижевского был разработан проект ГОСТ 28310-89 «Коллекторы солнечные. Общие технические условия». Для оптимизации конструкций плоских солнечных коллекторов (ПСК) Борисом Владимировичем был предложен обобщенный критерий: частное от деления стоимости коллектора на количество тепловой энергии, выработанные им за расчетный срок службы [5]. В последние годы СССР под руководством профессора д.т.н. Б.В. Тарнижевского были разработаны конструкции и технологии 8 солнечных коллекторов: один с панельным абсорбером из нержавеющей стали, два с абсорберами из алюминиевых сплавов, три с абсорберами и прозрачной изоляцией из полимерных материалов, две конструкции воздушных коллекторов. Разрабатывались технологии выращивания листотрубного алюминиевого профиля из расплава, технология изготовления упрочненного стекла, нанесение селективного покрытия [6].

Конструкция СК, разработанная ЭНИН серийно выпускалась Братским заводом отопительного оборудования. Абсорбер – штампосварная стальная панель с селективным гальваническим покрытием «чёрный хром». Корпус штампованный (корыто) стальной, стекло оконное, уплотнение стекла – спецмастика (герлен). Ежегодно (по данным 1989 года) заводом производилось 42300 м² коллекторов. Б.В.Тарнижевским были разработаны методы расчета активных и пассивных систем теплоснабжения зданий представлены в статьях [7, 8]. На стенде ЭНИНа с 1990 по 2000 год были испытаны по методике [9] 26 различных СК, в том числе все, производимые в СССР и в России. Результаты исследований по эффективности гелиоустановок представлены в статье [10].



В 1975 году к работам в области возобновляемой энергетики подключился Институт высоких температур Академии наук (ИВТАН), под руководством члена-корреспондента РАН, доктора технических наук, профессора **Эвальда Эмильевича Шпильрайна** (1926-2009 г.г.). Работа ИВТАНА по возобновляемой энергетике подробно описана д.т.н. О.С.Попелем в статье «ОИВТ РАН. Итоги и перспективы» из юбилейного сборника статей института в 2010 г. [11]. В сжатые сроки совместно с проектными организациями были разработаны и обоснованы концептуальные проекты «солнечных» домов для юга страны, развиты методы математического моделирования систем солнечного теплоснабжения, начато проектирование первого в Российской Федерации научного полигона «Солнце» на берегу Каспийского моря вблизи г. Махачкалы.



В ИВТ РАН была создана сначала научная группа, а затем лаборатория под руководством **Олега Сергеевича Попеля**, в которых совместно с сотрудниками Особого конструкторского бюро ИВТ РАН наряду с обеспечением координации и расчетно-теоретического обоснования разрабатываемых проектов были начаты исследования в области создания электрохимических оптических селективных покрытий солнечных коллекторов, разработки так называемых «солнечных прудов», систем солнечного теплоснабжения в комбинации с тепловыми насосами, солнечных сушильных установок и в других направлениях.

Одним из первых практических результатов коллектива ИВТ РАН стало строительство солнечного дома в пос. Мерцаван Эчмиадзинского района Армении [12]. Этот дом стал первым экспериментальным энергоэффективным «солнечным» домом в

СССР, оснащенным необходимым экспериментальным диагностическим оборудованием, на котором главным конструктором проекта М.С.Калашняном из Института «Армгипросельхоз» с участием сотрудников ИВТ РАН был проведен 6-летний цикл круглогодичных экспериментальных исследований, показавших возможность практически 100 % обеспечения дома горячей водой и покрытия нагрузки отопления на уровне более 50 %.

Другим важным практическим результатом стало внедрение на Братском заводе отопительного оборудования разработанной в ИВТ РАН (М.Д.Фридберг) совместно со специалистами Московского вечернего металлургического института технологии нанесения электрохимических селективных покрытий «черный хром» на стальные панели плоских солнечных коллекторов, производство которых было освоено на этом заводе.

В середине 80-х годов в Дагестане был введен в эксплуатацию полигон ИВТ РАН «Солнце». Расположенный на площади около 12 га полигон включал в себя наряду с лабораторными корпусами группу «солнечных» домов различных типов, оснащенных солнечными коллекторами и тепловыми насосами. Был введен в эксплуатацию один из наиболее крупных в то время в мире имитатор солнечного излучения. Источником излучения служила мощная ксеноновая лампа мощностью 70 кВт, оснащенная специальными оптическими фильтрами, позволяющими регулировать спектр излучения от заатмосферного (AM0) до наземного (AM1,5). Создание имитатора обеспечило возможность проведения ускоренных испытаний стойкости различных материалов и красок, а также испытаний крупноразмерных солнечных коллекторов и фотоэлектрических модулей.

К сожалению, в 90-е годы в связи с резким сокращением бюджетного финансирования исследований и разработок большинство начатых ИВТ РАН проектов в России пришлось за-

морозить. Для сохранения направления работ в области возобновляемой энергетики исследования и разработки лаборатории были переориентированы на научное сотрудничество с ведущими зарубежными центрами. Выполнялись проекты по программам INTAS и TISIS, Европейской рамочной программы в области энергосбережения, тепловых насосов и солнечных адсорбционных холодильных установок, что, с другой стороны, позволило развить научные компетенции в смежных областях науки и техники, освоить и использовать в различных энергетических приложениях современные методы динамического моделирования энергоустановок (к.т.н. С.Е. Фрид).

По инициативе и под руководством О.С.Попеля совместно с МГУ им. Ломоносова (к.ф.м.н. Киселева С.В.) был разработан Атлас ресурсов солнечной энергии на территории Российской Федерации [13], создана Геоинформационная система «Возобновляемые источники энергии России» (www.gisre.ru). Совместно с институтом «Ростовтеплоэлектропроект» (к.т.н. А.А. Чернявский) разработаны, построены и испытаны гелиоустановки с СК Ковровского механического завода для отопления и ГВС объектов Специальной астрофизической обсерватории РАН в Карачаево–Черкессии. ИВТ РАН были разработаны рекомендации для применения гелиоустановок в различных регионах России [14, 15].

Более детально с некоторыми результатами исследований и разработок ОИВТ РАН в области возобновляемой энергетики можно ознакомиться в недавно вышедшей книге О.С.Попеля и В.Е.Фортова «Возобновляемая энергетика в современном мире» [16].

В Московском энергетическом институте [МЭИ] вопросами солнечного теплоснабжения занимались д.т.н. Виссарианов В.И., д.т.н. Казанджан Б.И., к.т.н. Валов М.И. Владимир Иванович Виссарионов (1939–2014 г.г.) заведовал кафедрой «Нетрадиционные возобновляемые источники энергии (1988–2004 г.г.)». Под его руководством проводились работы по расчету ресурсов солнечной энергии, развитию солнечного теплоснабжения [17]. М.И.Валовым совместно с сотрудниками МЭИ в 1983–1987 годах были опубликованы ряд статей по исследованию гелиоустановок. Одной из самых содержательных книг является работа Михаила Иосифовича Валова и Бориса Ивановича Казанджана «Системы солнечного теплоснабжения» [18], в которой исследовались вопросы низкопотенциальных солнечных установок (принципиальные схемы, климатические данные, характеристики СК, конструкции плоских СК), расчет энергетических характеристик, экономическая эффективность использования систем солнечного теплоснабжения. Д.т.н. Б.И.Казанджаном разработана конструкция и освоено производство плоского солнечного коллектора «АЛЬТЭН». Особенностью этого коллектора является то, что абсорбер выполнен из алюминиевого плавникового профиля, внутри которого запрессована медная трубка, а в качестве прозрачной изоляции применён сотовый поликарбонат.

Сотрудником Московского инженерно–строительного института [МИСИ] к.т.н. С.Г.Булкиным были разработаны термонеутральные солнечные коллекторы (абсорберы без прозрачной изоляции и теплоизоляции корпуса). Особенностью работы являлась подача в них теплоносителя на 3–5 °С ниже температуры окружающего воздуха и возможность использования скрытой теплоты конденсации влаги и инееобразования атмосферного воздуха (гелиоабсорбционные панели). Теплоноситель нагретый в этих панелях догревался тепловым насосом (воздух – вода). В МИСИ был сооружен испытательный стенд с термонеутральными солнечными коллекторами и несколько гелиоустановок в Молдавии [19].

Всесоюзный институт легких сплавов (ВИЛС) (г. Москва) разработал и выпускал СК со штамповарным алюминиевым абсорбером, заливной пенополиуретановой теплоизоляцией корпуса. С 1991 года производство СК было передано на Бакинский завод по обработке сплавов цветных металлов. В ВИЛС в 1981 г. были разработаны Методические указания по проектированию энергоактивных зданий. В них впервые в СССР абсорбер был интегрирован в конструкцию здания, что улучшало экономику использования солнечной энергии. Лидерами этого направления были к.т.н. Н.П.Селиванов и к.т.н. В.Н.Смирнов [20].

Центральным научно–исследовательским институтом экспериментального проектирования инженерного оборудования (ЦНИИЭПИО) в г. Москве разработан проект, по которому в г. Ашхабад построена солнечно–топливная котельная мощностью 3,7 МВ, разработан проект солнечно–теплонасосной установки гостиницы «Приветливый берег» в г. Геленджике с площадью СК 690 м². В качестве тепловых насосов применены 3 холодильных машины МКТ 220-2-0, работающие в режиме тепловых насосов с использованием тепла морской воды [21].

Ведущей организацией СССР по проектированию гелиоустановок являлся институт КиевЗНИИЭП, в котором разработано 20 типовых и повторно применяемых проектов: отдельно стоящей установки солнечного горячего водоснабжения с естественной циркуляцией для индивидуального жилого дома; унифицированной установки солнечного горячего водоснабжения общественных зданий производительностью 5, 7, 15, 25, 30, 70 м³/сут.; узлов, деталей и оборудования жилых и общественных зданий массового строительства; установки солнечного горячего водоснабжения сезонного действия производительностью 2,5; 10; 30; 40; 50 м³/сут.; технические решения и методические рекомендации по переоборудованию отопительных котельных в гелиотопливные установки.

Данным институтом были разработаны десятки экспериментальных проектов, в том числе системы солнечного горячего водоснабжения плавательных бассейнов, солнечно–теплонасосная установка горячего водоснабжения. По проекту КиевЗНИИЭП была построена самая большая в СССР гелиоустановка пансионата «Кастрополь» (с. Береговое, ЮБК) в Крыму площадью 1600 м². На опытном заводе института КиевЗНИИЭП производились солнечные коллекторы, абсорберы которых выполнены из змеевиковых плавниковых алюминиевых труб собственного изготовления.



Теоретиками гелиотехники на Украине были д.т.н. **Михаил Давидович Рабинович** 1948 г.р., к.т.н. Алексей Рувимович Ферт, к.т.н. Виктор Федорович Гершкович (1934-2013 г.г.). Они являлись основными разработчиками Норм проектирования установок солнечного горячего водоснабжения [22] и Рекомендаций по их проектированию [23]. М.Д.Рабинович занимался исследованием солнечной радиации, гидравлическими характеристиками СК, гелиоустановок с естественной циркуляцией, солнечными системами теплоснабжения, солнечно–топливными котельными, гелиоустановками большой мощности, гелиотехническими системами [24]. А.Р.Ферт разрабатывал конструкцию стенда–имитатора и проводил испытания СК [25], исследовал регулирование гидравлических гелиоустановок, повышение эффективности гелиоустановок [26, 27].

В Киевском инженерно–строительном институте многосторонними исследованиями гелиоустановок занимался к.т.н. Николай Васильевич Харченко. В работе [28] он сформулировал системный подход к разработке гелиотеплонасосных систем теплоснабжения, предложил критерии оценки их энергетической эффективности, исследовал вопросы оптимизации гелиотопливной системы теплоснабжения, выполнил сравнение различных методов расчета гелиосистем. Одна из его наиболее полных книг по малым (индивидуальным) солнечным гелиоустановкам [29] отличается доступностью и информационностью. В Киевском Институте электродинамики над вопросами математического моделирования режимов работы гелиоустановок, СК, экспериментального исследования энергетических характеристик солнечных коллекторов работали к.т.н. А.Н.Стронский и к.т.н. А.В.Супрун [30]. Над математическим моделированием гелиоустановок в Киеве работал также к.т.н. В.А.Никифоров [31].



Ташкент. Лидером научной инженерной школы гелиотехники Узбекистана является проф. д.т.н. **Раббанакул Рахманович Аветов**, 1942 г.р. проходивший научную стажировку в 1966-1967 годах в Физико-техническом институте АН Туркменистана под руководством академика В.А.Баума Р.П.Аветов развивал идеи учителя в Физико-техническом институте АН Узбекистана, который превратился в международный исследовательский центр. Научные направления исследований Р.П.Аветов сформулировал в докторской диссертации (1990 г., ЭНИН, г. Москва) [32], а результаты обобщены в монографии «Солнечные системы отопления и горячего водоснабжения» [33]. Он развивает, в том

числе, методы эксергетического анализа плоских солнечных коллекторов, создания активных и пассивных систем солнечного отопления, моделирование тепловых процессов в солнечных коллекторах и аккумуляторах. Д.т.н. Аветов Р.П. обеспечил большой авторитет и признание единственному в СССР и в странах СНГ специализированному журналу «Гелиотехника», который в настоящее время издается и на английском языке («Applied Solar Energy»). Разработкой проектов гелиоустановок в Ташкентском зональном НИИ экспериментального проектирования жилых и общественных зданий (ТашЗНИИЭП) занимался к.т.н. Юсуф Каримович Рашидов 1954 г.р.. Институтом «ТашЗНИИЭП» были разработаны 10 типовых проектов жилых домов, гелиодушевых, проект солнечно-топливной котельной, в том числе гелиоустановки на 500 и 100 л/сут., гелиодушевые на 2 и 4 кабины. С 1984 по 1986 год было реализовано 1200 типовых проектов гелиоустановок. В Ташкентской области (пос. Ильичевск) был построен двухквартирный солнечный дом с отоплением и горячим водоснабжением с гелиоустановкой площадью 56 м². В Каршинском госпединституте А.Т.Теймурханов, А.Б.Вардияшвили и другие занимались исследованиями плоских солнечных коллекторов.

Туркменскую научную школу солнечного теплоснабжения создал д.т.н. В.А.Баум, избранный в 1964 г. академиком республики. В Ашхабадском физико-техническом институте он организовал отдел солнечной энергетики и до 1980 г. руководил всем институтом. В 1979 г. на базе отдела солнечной энергетики был создан Институт солнечной энергии, который возглавил ученик В.А.Баума д.т.н. Реджип Байрамович Байрамов (1933-2017 г.г.). В пригороде Ашхабада (пос. Бикрова) был построен научный полигон Института солнечной энергии в составе лабораторий, испытательных стендов, конструкторского бюро, мастерских с численностью работников 70 человек. В.А.Баум до конца жизни (1985 г.) работал в данном институте. Р.Б.Байрамов совместно с д.т.н. Ушаковой Альдой Даниловной исследовал плоские солнечные коллекторы, солнечные системы отопления, солнечные опреснители [34, 35]. В 2014 г. в г. Ашгабате был воссоздан Институт солнечной энергии – НПО «ГУН».

В проектно-производственном объединении «Спецгелиомонтаж» (г. Тбилиси) и Грузинском НИИ энергетики и гидротехнических сооружений под руководством д.т.н. **Нугзара Варламовича Меладзе** 1937 г.р. были разработаны конструкции и освоен серийный выпуск солнечных коллекторов, индивидуальных гелиоустановок горячего водоснабжения, гелиоустановок и солнечно-теплонасосных систем. Были определены условия окупаемости сооружения гелиоустановок в различных регионах Грузии, на испытательном стенде в натурных условиях испытывались различные конструкции солнечных коллекторов [36, 37]. Солнечные коллекторы Спецгелиотепломонтажа имели оптимальную для своего времени конструкцию. Абсорбер штамповарной стальной с лакокрасочным покрытием. Корпус из алюминиевых профилей и оцинкованной стали. Стекло оконное. Теплоизоляция из пенопласта и фольгированного пенополиуретана.

По данным Н.В.Меладзе только на Кавказе к 1990 году было установлено 46903 м² солнечных коллекторов, в том числе санаториях и гостиницах – 42,7 %, на промышленных гелиоустановках – 39,2 %, сельскохозяйственных объектах – 13,8 %, спортивных объектах – 3,6 %, индивидуальных установках – 0,7 %. По данным автора в Краснодарском крае в 1988-1992 г.г.

было установлено 4620 м² СК Спецгелиотепломонтажа [3]. Работа СГТМ осуществлялась в сотрудничестве с учеными из Грузинского НИИ энергетики и гидротехнических сооружений (ГруНИИЭГС). Институтом «ТбилЗНИИЭП» были разработаны 5 типовых проектов гелиоустановок, а также проект солнечно–теплонасосной установки. СГТМ имела в своем составе лабораторию, в которой исследовались солнечные коллекторы, тепловые насосы. Были разработаны стальные, алюминиевые, пластиковые жидкостные абсорберы, воздушные СК со стеклом и без него, СК с концентраторами, различные конструкции термосифонных индивидуальных ГУ. По состоянию на 01.01.1989 г. СГТМ были построены 261 ГУ общей площадью 46 тыс.м² и 85 индивидуальных гелиоустановок ГВС площадью 339 м². На рисунке 2 представлена гелиоустановка по ул. Рашпилевской в г. Краснодаре, успешно работавшая 15 лет с коллекторами Спецгелиотепломонтажа (30 шт., 260 м²).

Развитием солнечного теплоснабжения в СССР и в России со стороны властных структур занимался д.т.н. **Павел Павлович Безруких**, 1936 г.р. В 1986-1992 г.г. он в должности главного специалиста Бюро Совета Министров СССР по топливно-энергетическому комплексу курировал серийное производство солнечных коллекторов на братском заводе отопительного оборудования, в Тбилиси в объединении «Спецгелиомонтаж», на бакинском заводе на обработке цветных сплавов.



Рисунок 2 - Гелиоустановка издательства «Советская Кубань»

По его инициативе и при непосредственном участии была разработана первая в СССР программа развития возобновляемой энергетики на 1987-1990 годы. П.П.Безруких с 1990 г. принимал самое активное участие в разработке и реализации раздела «Нетрадиционная энергетика» Государственной научно-технической программы «Экологически чистая энергетика». Он отмечает главную роль научного руководителя программы д.т.н. Э.Э. Шпиляйна по привлечению к работе ведущих учёных и специалистов СССР по ВИЭ. С 1992 по 2004 годы П.П.Безруких работая в Министерстве топлива и энергетики России и возглавляя отдел, а затем и управление научно-технического прогресса, руководил организацией производства солнечных коллекторов на Ковровском механическом заводе, НПО Машиностроения (г. Реутово, Московская обл.), комплексом научно-технических разработок по солнечному теплоснабже-

нию, реализацией Концепции разработки и использования возможностей малой и нетрадиционной энергетики России, участвовал в разработке первого российского стандарта ГОСТ Р 51595-2000 «Коллекторы солнечные. Общие технические условия» и решении разногласий автора проекта ГОСТ Р д.т.н.Тарнижевского Б.В. и главного конструктора изготовителя коллекторов Лычагина А.А. (Ковровский механический завод). В 2004-2013 годах в Институте энергетической стратегии (г. Москва), а затем при заведовании отделением энергосбережения и возобновляемых источников ЭНИНа П.П.Безруких продолжает разработки, в том числе по солнечному теплоснабжению.

В Краснодарском крае работы по проектированию и строительству гелиоустановок начаты инженером-теплоэнергетиком В.А.Бутузовым 1949 г.р. возглавившим перспективное развитие теплоснабжения производственного объединения «Кубаньтеплокоммунэнерго». С 1980 г. по 1986 годы были разработаны проекты и построены 6 солнечно-топливных котельных общей площадью 1532 м^2 [38]. За эти года были налажены конструктивные отношения с изготовителями СК: Братским заводом, Спецгелиотепломонтажом, КиевЗНИИЭП. В связи с отсутствием в 1986 году в советских климатологических справочниках данных по солнечной радиации (с 1977 по 1986 годы) метеостанций г. Краснодара и г. Геленджика, были получены достоверные результаты для проектирования гелиоустановок [40]. После защиты кандидатской диссертации в 1990 году, работы по развитию гелиотехники были продолжены организованной В.А.Бутузовым Краснодарской лабораторией энергосбережения и нетрадиционных источников энергии Академии коммунального хозяйства (г. Москва) [39]. Были разработаны и усовершенствованы несколько конструкций плоских СК, стенд для натурных испытаний СК. В результате обобщения опыта проектирования и строительства гелиоустановок был разработан Общие требования к проектированию гелиоустановок и ЦТП в коммунально-бытовом хозяйстве.

На основании анализа результатов обработки значений суммарной солнечной радиации для условий Краснодара за 14 лет, Геленджика за 15 лет в 2004 г. предложен новый способ предоставления месячных значений суммарной солнечной радиации с определением их максимальных и минимальных величин, вероятности их наблюдения. Определены расчетные месячные и годовые значения суммарной, прямой и рассеянной солнечной радиации для 54 городов и административных центров Краснодарского края [40]. Установлено, что для объективного сопоставления СК различных производителей помимо сравнения их стоимостей и энергетических характеристик, полученных по стандартной методике на сертифицированных испытательных стендах, необходимо учитывать затраты энергии на их изготовление и эксплуатацию. Оптимальная стоимость конструкции СК определяется в общем случае соотношением стоимости выработанной тепловой энергии и затратами на изготовление, эксплуатацию за расчетный срок службы [41].

Совместно с Ковровским механическим заводом разработана и серийно выпускалась конструкция СК, имевшая оптимальные для российского рынка соотношение стоимости и энергетических затрат. Разработаны проекты и осуществлено строительство типовых гелиоустановок горячего водоснабжения суточной производительностью от 200 литров до 10 м^3 . С 1994 года работы по гелиоустановкам были продолжены в АО «Южно-русская энергетическая компания. С 1987 по 2003 годы выполнена разработка и строительство 42 гелиоустановок, а также завершено проектирование 20 гелиоустановок [42]. Результаты работы Бутузова В.А. были обобщены в докторской диссертации, защищенной в ЭНИНе (г. Москва). С 2006 по 2010 годы ООО «Теплопроектстрой» разрабатывает и строит гелиоустановки котельных малой мощности, при установке в которых СК в летнее время сокращается эксплуатационный персонал, что сокращает срок окупаемости гелиоустановок [43]. В эти годы разрабатываются и строятся самодренлируемые гелиоустановки, при остановке насосов в которых вода сливается из СК в баки, предотвращая перегрев теплоносителя [44].

В 2011 году разработана конструкция, изготовлены опытные экземпляры плоских СК, разработан испытательный стенд для организации производства СК в Ульяновске. С 2009 по 2013 год в АО «Южгеотепло» (г. Краснодар) разрабатывает проект и строит самую большую

гелиоустановку в Краснодарском крае площадью 600 м² в г. Усть-Лабинск (рисунок 3). При этом выполняются исследования по оптимизации компоновки СК с учетом затенения, автоматизации работы, схемные решения [45, 46]. Разработана и построена геотермальная солнечная система теплоснабжения площадью 144 м² в пос. Розовом Краснодарского края [47]. В 2014 г. разработана методика оценки экономической окупаемости гелиоустановок в зависимости от интенсивности солнечной радиации, КПД гелиоустановки, удельной стоимости замещаемой тепловой энергии [48].

Многолетнее творческое сотрудничество В.А.Бутузова с д.т.н., профессором Кубанского государственного аграрного университета **Робертом Александровичем Амерхановым**, 1948 г.р. реализовано в разработке теоретических основ создания гелиоустановок большой мощности и комбинированных геотермально-солнечных систем теплоснабжения [49]. Под его руководством подготовлены десятки кандидатов технических наук, в том числе в области солнечного теплоснабжения. В многочисленных монографиях Р.А.Амерханова, например [50] разработаны вопросы проектирования гелиоустановок сельскохозяйственного назначения

Опытнейшим специалистом по проектированию гелиоустановок является главный инженер проектов института «Ростовтеплоэлектропроект» к.т.н. **Адольф Александрович Чернявский** 1936 г.р. Этим направлением он в инициативном порядке занимался более 30 лет. Разработаны десятки проектов, многие из которых реализованы в России и зарубежных странах. Уникальные системы солнечного отопления и ГВС описаны в разделе института ИВТ АН РАН [11].



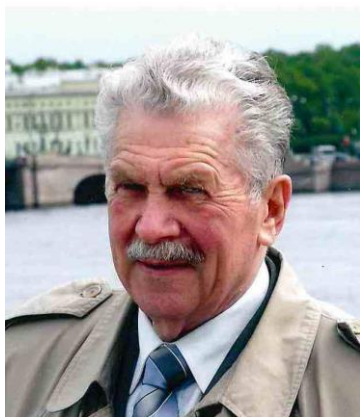
Рисунок 3 – Гелиоустановка больничного комплекса г. Усть-Лабинска

Проекты А.А.Чернявского отличаются проработкой всех разделов, включая детальное экономическое обоснование. На основе солнечных коллекторов Ковровского механического завода разработаны Рекомендации по проектированию солнечных станций теплоснабжения. Под руководством А.А.Чернявского разработаны уникальные проекты фотоэлектрических станций в тепловыми коллекторами в г. Кисловодске (6,2 МВт электрических, 7 МВт тепловых), а также станция в Калмыкии общей установленной мощностью 150 МВт. Выполнены уникальные проекты термодинамических солнечных электростанций установленной электрической мощностью 30 МВт в Узбекистане, 5 МВт в Ростовской области; реализованы проекты гелиоустановок пансионатов на побережье Черного моря, площадью 40-50 м² солнечного

отопления и ГВС объектов специальной астрофизической обсерватории в Карачаево–Черкессии [51]. Для института «Ростовтеплоэлектропроект» характерен масштаб разработок – солнечные станции теплоснабжения жилых поселков, городов. Основные результаты разработок этого института, проводимые совместно с ОИВТ РАН, опубликованы в книге «Автономные системы энергоснабжения» [52].

Развитием гелиоустановок в Сочинском государственном университете (Институт курортного дела и туризма) руководил д.т.н. профессор Садилов Павел Васильевич, заведующий кафедрой инженерной экологии. Инициатор возобновляемой энергетики, мастер парашютного спорта разработал и построил несколько гелиоустановок, в том числе в 1997 г. в пос. Лазаревском (г. Сочи) площадью 400 м², гелиоустановку Института курортологии [53], несколько теплонасосных установок.

В Институте морских технологий Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток) заведующим лаборатории нетрадиционной энергетики к.т.н. Александром Васильевичем Волковым, трагически погибшем в 2014 году, были разработаны и построены десятки гелиоустановок общей площадью 2000 м², стенд для натурных сравнительных испытаний солнечных коллекторов, новые конструкции плоских СК, проверена эффективность вакуумных СК китайских производителей [54].



Выдающийся конструктор и человек **Адо́льф Алекса́ндрович Лыча́гин** (1933-2012 г.г.) являлся автором нескольких типов уникальных зенитных управляемых ракет, в том числе «Стрела-10М». В восьмидесятые годы, он главный конструктор, в инициативном порядке, на военном Ковровском механическом заводе (КМЗ) разработал солнечные коллекторы, которые отличала высокая надежность, оптимальное соотношение цены и энергетической эффективности. Он смог убедить руководство завода освоить серийное производство солнечных коллекторов, и создать заводскую лабораторию по испытанию СК. С 1991 по 2011 года КМЗ произвел около 3000 шт. солнечных коллекторов, каждая из трех модификаций которых, отличалась новыми эксплуатационными

качествами. Руководствуясь «мощностной ценой» коллектора, при которой стоимости разных конструкций СК сравниваются при одинаковой солнечной радиации, А.А.Лычагин создал коллектор с абсорбером из латунной трубчатой решётки со стальными поглощающими рёбрами. Были разработаны и изготовлены воздушные солнечные коллекторы [55]. Высочайшая инженерная квалификация и интуиция сочетались в Адольфе Александровиче с патриотизмом, стремлением развивать экологически чистые технологии, принципиальностью, высоким художественным вкусом. Перенеся два инфаркта он мог специально за тысячу километров приехать в Мадрид, где у музея Прадо два дня изучал великолепные полотна.



АО «ВПК «НПО Машиностроения» (г. Реутов, Московская обл.) занимается производством солнечных коллекторов с 1993 года. Разработка конструкций коллекторов и солнечных водонагревательных установок на предприятии выполняется конструкторским подразделением ЦКБ машиностроения. Руководитель проекта - к.т.н. **Николай Владимирович Дударев**. В первых конструкциях солнечных коллекторов, корпуса и штамповарочные абсорберы изготавливались из нержавеющей стали. На основе коллектора 1,2 м², на предприятии были разработаны и изготавливались солнечные термосифонные водонагревательные установки с баками вместимостью 80 и 120 литров. В 1994 г. была разработана и внедрена в производство технология получения селективного поглощающего покрытия методом вакуумного электродугового напыления, которая в

1999 г. была дополнена магнетронным способом вакуумного напыления. На основе этой технологии было начато производство солнечных коллекторов типа «Сокол». Абсорбер и корпус коллектора изготавливались из алюминиевых профилей. В настоящее время НПО производит солнечные коллекторы «Сокол–Эффект» с листотрубными медными и алюминиевыми абсорберами. Единственный российский солнечный коллектор сертифицирован по европейским нормам институтом SPF из Рапперсвилла в Швейцарии (Institut für Solartechnik Hochschule für Technik Rapperswil).

Научно–производственное предприятие «Конкурент» (с 2000 г. – «Радуга–Ц» г. Жуковский, Московской обл.) с 1992 г. выпускало солнечные коллекторы «Радуга». Главный конструктор Вячеслав Алексеевич Шершнев. Абсорбер штампосварный из листовой нержавеющей стали. Покрытие абсорбера – селективное PVD или черной матовой термостойкой краской. Годовая программа НПП до 4 тыс. шт. Энергетические характеристики коллектора получены при испытании в ЭНИНе. Производилась также термосифонная гелиоустановка «Радуга–2М» в составе двух СК по 1 м² и бака вместимостью 200 л. В баке были плоская греющая панель, в которую поступал теплоноситель от СК, а также дублирующий электронагреватель мощностью 1,6 кВт.

ООО «Новый Полюс» (г. Москва) второй российский производитель разработал собственные конструкции, и в настоящее время производит плоские жидкостные, плоские воздушные, плоские воздушно–жидкостные, трубчатые вакуумные солнечные коллекторы, выполняет проекты и монтаж гелиоустановок. Генеральный директор Алексей Викторович Скоробатюк. Предлагаются 4 модели плоских жидкостных коллекторов типа «ЯSolar». Все жидкостные абсорберы данного производителя выполнены из медного листа с селективным TINOX покрытием и медных трубок. Соединение трубок с листом паянное с обвальцовкой. ООО «Новый Полюс» предлагает также три типа вакуумных трубчатых СК собственного изготовления с медными абсорберами с U-образными трубками.



Выдающийся специалист, энергичный и высокоинтеллектуальный человек **Геннадий Павлович Касаткин** 1941 г.р. горный инженер и проектировщик с многолетним стажем начал заниматься гелиотехникой в 1999 году в г. Улан-Уде (Бурятия). В организованном им Центре энергоэффективных технологий (ЦЭНТ) были разработаны несколько конструкций жидкостных и воздушных коллекторов, построено около 100 гелиоустановок различных типов общей площадью 4200 м² [47]. На основе выполненных им расчетов изготавливались опытные образцы, которые после испытаний в натуральных условиях тиражировались на гелиоустановках Бурятии. Г.П.Касаткиным разработаны несколько новых технологий: сварки пластиковых абсорберов, изготовление корпусов коллекторов. Единственный в России он разработал и построил несколько воздушных гелиоустановок с коллекторами собственной конструкции. Хронологически его разработки солнечных коллекторов начались с 1990 года со сварных листотрубных стальных абсорберов, затем варианты медных и пластиковых коллекторов со сварным, и соединяемые обжимом абсорберами до современных конструкций с европейскими медными селективными листами и трубками. Геннадий Павлович, развивая концепцию энергоактивных зданий построил гелиоустановку, коллекторы которой интегрированы в кровлю здания. В последние годы Геннадий Павлович предал руководящие функции в ЦЭНТ своему сыну Игорю Геннадьевичу, успешно продолжающему традиции фирмы. На рисунке 4 представлена гелиоустановка гостиницы «Байкал» в г. Улан-Уде площадью 150 м².

Выводы

1. Расчетные данные солнечной радиации для проектирования гелиоустановок в СССР основывались на разнообразных методиках обработки массивов измерений метеостанций. В

России эти методики были дополнены сопоставлением с международными спутниковыми компьютерными базами данных. Ведущей организацией в этом направлении, разрабатывавшей Атлас солнечной радиации России является Объединенный институт высоких температур РАН (г. Москва). В результате обработки многолетних значений в Кубанском государственном аграрном университете (г. Краснодар) получены достоверные значения солнечной радиации для всех населенных пунктов Краснодарского края.

2. Советскими и российскими специалистами выполнены исследования плоских жидкостных солнечных коллекторов. Ведущей организацией являлся Энергетический институт (г. Москва). Оптимизацией конструктивных решений занимались Ковровский механический завод и Центр энергоэффективности технологии (г. Улан-Удэ). Натурные испытания солнечных коллекторов по специальной методике выполнялись в ОИВТ РАН (г. Москва).

3. Ведущей проектной школой по проектированию гелиоустановок в СССР был институт КиевЗНИИЭП, которым разработаны руководящие документы и десятки проектов. В настоящее время актуальные российские нормы и рекомендации отсутствуют. Проекты гелиоустановок на современном уровне выполняются в институте «Ростовтеплоэлектропроект», ООО «Энерготехнологии–Сервис» (г. Краснодар).



Рисунок 4 - Гелиоустановка гостиницы «Байкал» в г. Улан-Удэ

4. Техничко–экономическими исследованиями гелиоустановок в СССР занимались ЭНИН (г. Москва), КиевЗНИИЭП, ЦНИИЭПИО (г. Москва). В настоящее время эти работы ведутся в ООО «Энерготехнологии–Сервис» (г. Краснодар).

Литература

1. Сессии, съезды, конференции. Первое Всесоюзное совещания по гелиотехнике. [электронный ресурс] <http://fs.nashaucheba.ru>. Дата обращения 15.05.2018 г.
2. Петухов Б.В. Солнечные водонагреватели трубчатого типа. -М. – Л. Госэнергоиздат. 1949. 78 с.
3. Бутузов В.А Повышение эффективности систем теплоснабжения на основе использования возобновляемых источников энергии. Дис. докт. техн. наук. –М.: ЭНИН. 2004.

4. Тарнижевский Б.В. Солнечный круг. Энергетический институт имени Г.М.Кржижановского / Воспоминания старейших сотрудников // РАО «ЕЭС России». Аладьев И.Т. и др. - М.: ЭНИН им. Г.М.Кржижановского. 2000. 205 с.
5. Тарнижевский Б.В., Мышко Ю.Л., Мойсеенко В.В. Обобщенный критерий оптимизации конструкций плоских солнечных коллекторов // Гелиотехника. 1992. № 4. с.7-12.
6. Тарнижевский Б.В. Солнечные коллекторы нового поколения // Теплоэнергетика. 1992. № 4. с.23-26.
7. Тарнижевский Б.В. Оценка эффективности применения солнечного теплоснабжения в России // Теплоэнергетика. 1996. № 5. с.17-21.
8. Тарнижевский Б.В. Эффективность пассивных систем солнечного теплоснабжения в климатических условиях России // Теплоэнергетика. 2000. № 1. с.28-31.
9. Тарнижевский Б.В., Алексеева Н.Г., Голенченко В.А., Солодовников А.Г. Стенд с имитатором солнечного излучения для испытания солнечных коллекторов // Гелиотехника. 1993. № 1. С.50-54.
10. Тарнижевский Б.В. Оценка эффективности применения солнечного теплоснабжения в России // Возобновляемая энергетика. 1997. № 4. с.21-24.
11. Попель О.С. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии – новый сектор современной энергетики и результаты работы. ИВТ РАН: / ОИВТ РАН. Итоги и перспективы. Сборник статей, посвященный 50-летию ОИВТ РАН. -М.: Издательство ОИВТ РАН. 2010 г. с. 416÷443
12. Калашян М.С., Попель О.С., Шпильрайн Э.Э. Результаты длительной эксплуатации и технико – экономические показатели системы солнечного теплоснабжения индивидуального жилого дома // Теплоэнергетика. 1987. № 9. С. 30-33.
13. Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г., Киселева С.В., Терехова Е.Н. Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России. ОИВТ РАН. 2010. 85 с.
14. Попель О.С., Прокопенко И.В., Мордынский А.В., Фрид С.Е., Рыжиков И.А., Ильин А.С., Лапин Р.С. Опыт разработки солнечных коллекторов из теплостойких пластмасс. // Теплоэнергетика. 2008. № 12. с. 48–51.
15. Коломиец Ю.Г., Попель О.С., Фрид С.Е. Эффективность солнечного излучения для нагрева в различных регионах Российской Федерации // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 6. с. 16–23.
16. Попель О.С., Фортов В.Е. Возобновляемая энергетика в современном мире. –М.: Издательский дом МЭИ. 2015. 450 с.
17. Виссарионов В.И., Дерюгина Г.В., Кузнецова В.А., Малинин Н.К. Солнечная энергетика. Под ред. В.И.Виссарионова. М. Издательство МЭИ. 2008. 311 с.
18. Валов М.И., Казанджан Б.И. Системы солнечного теплоснабжения. Издательство МЭИ. М. 1991. 140 с.
19. Булкин С.Г., Плешка М.С. Гелиоабсорбционные панели систем солнечного отопления и горячего водоснабжения // Гелиотехника. 1987. № 1. С. 33-37.
20. Селиванов Н.П. Энергоактивные солнечные здания. М. Знание. 1982. 54 с.
21. Практика проектирования и эксплуатации систем солнечного тепло– и хладоснабжения. - Л.: Энергоатомиздат. 1987.
22. Нормы проектирования. Раздел «Установки солнечного горячего водоснабжения». ВСН 52-86 / Госгражданстрой СССР. М. 1987. 17 с.
23. Рекомендации по проектированию установок солнечного горячего водоснабжения для жилых и общественных зданий. КиевЗНИИЭП. Киев. 1987. 118 с.
24. Рабинович М.Д. Научно–технические основы использования солнечной энергии в системах теплоснабжения. Дисс. докт. техн. наук. Специальность 05.14.01. Киев. 2001. 287 с.
25. Ферт А.Р., Хаванский В.М., Шнедрик А.А. Стенд–имитатор солнечной энергии для испытаний солнечных коллекторов // Гелиотехника. 1989. № 1. с.75-77.
26. Ферт А.Р. Регулирование гелиосистемы с принудительной циркуляцией теплоносителя // Теплотехника. 1982. № 6. с. 38-40.

27. Ферт А.Р., Щекина И.А. Конструкции и расчет солнечных водонагревателей // Водоснабжение и санитарная техника. 1988. № 4. с. 8-10.
28. Харченко Н.В. Системный подход к разработке гелиотеплонасосных систем теплоснабжения. – Киев. – Деп. в Информэнерго 01.03.88. № 2639ЭН. 158 с.
29. Харченко Н.В. Индивидуальные солнечные установки. М. Энергоатомиздат. 1991. 208 с.
30. Стронский Л.Н., Супрун А.В. Опытнo–аналитический метод определения темпа регулярного переходного процесса и интегральных тепловых потерь гелиоприемных устройств // Гелиотехника. 1987. № 5. с.55-61.
31. Никифоров В.А. Математическое моделирование и экспериментальные исследования гелиосистем теплоснабжения зданий применительно к работам юга УССР (Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук). Киев. 1984. С. 256.
32. Авезов Р.Р. Повышение эффективности использования низкопотенциальных солнечных водонагревателей в системах теплоснабжения. Дис. докт. техн. наук. –М.: ЭНИН. 1990
33. Авезов Р.Р. Солнечные системы отопления и горячего водоснабжения / Р.Р.Авезов, А.Ю.Орлов. Ташкент: ФАИ. 1988. 284 с.
34. Байрамов Р.Б., Ушакова А.Д. Системы солнечного теплоснабжения в энергетическом балансе южных регионов страны. Ашхабад. Ылым. 1987. 315 с.
35. Ушакова А.Д. Разработка, создание и исследование плоских солнечных коллекторов и систем теплоснабжения на их основе для включения в энергобаланс южных регионов страны / Дис. докт. техн. наук. Ашхабад. 1988. 460 с.
36. Системы солнечного тепло- и хладоснабжения. Под редакцией Э.В.Сарнацкого, С.А.Чистовича. -М.: Стройиздат. 1990. 308 с.
37. Визиришвили О.Ш., Меладзе Н.В. Энергосберегающие теплонасосные системы тепло - и хладоснабжения. -М.: Изд. МЭИ. 1994. 156 с.
38. Бутузов В.А. Теплоснабжение коммунальных потребителей с рациональным сочетанием традиционных и нетрадиционных источников энергии: Автореф. дисс. ... канд. техн.наук: 05.23.03. – М., 1989. – 24 с.
39. Бутузов В.А. Анализ опыта разработки и эксплуатации гелиоустановок в Краснодарском крае // Промышленная энергетика. 2000. № 4. с.28-30.
40. Бутузов В.А. Солнечная радиация. Обработка данных измерений. Получение достоверных значений для проектирования гелиоустановок // Известия Академии промышленной экологии. 2002. № 4. с.37-46.
41. Бутузов В.А. Анализ энергетических и экономических показателей гелиоустановок горячего водоснабжения // Промышленная энергетика. 2001. № 10. С.54-61.
42. Бутузов В.А. Повышение эффективности систем теплоснабжения на основе использования возобновляемых источников энергии. Дис. докт. техн. наук. – М.: 2004.
43. Бутузов В.А. Гелиоустановки горячего водоснабжения малой производительности // Промышленная энергетика. 2002. № 7. С.56-58.
44. Бутузов В.А., Брянцева Е.В., Бутузов В.В., Гнатюк И.С. Самодренируемые гелиоустановки: безопасность и надежность // Промышленная энергетика. 2011. № 2. С.44-48.
45. Бутузов В.А. Эксплуатация гелиоустановок: теплоносители гелиоконтуров // Промышленная энергетика. 2012. № 11. С.54-56.
46. Бутузов В.А., Брянцева Е.В., Бутузов В.В., Гнатюк И.С. Автоматизация солнечных тепловых установок // АЭиЭ. 2009. № 12. С.15 - 18.
47. Бутузов В.А., Бутузов В.В. Использование солнечной энергии для производства тепловой энергии. -М.: Теплоэнергетик. 304 с. 2015 г.
48. Бутузов В.А., Брянцева Е.В., Бутузов В.В., Гнатюк И.С. Гелиоустановки: основные факторы экономической окупаемости // Промышленная энергетика. 2013. № 5. С.55-57.
49. Амерханов Р.А., Бутузов В.А., Гарькавый К.А. Вопросы теории и инновационных решений при использовании гелиоэнергетических систем. – М.: 2009. Энергоатомиздат. 502 с.

50. Амерханов Р.А. Оптимизация сельскохозяйственных энергетических установок с использованием возобновляемых видов энергии. -М.: Колос. 2003. 532 с.
51. Гончаров С.В., Чернявский А.А. Перспективы использования солнечной энергии в Российской Федерации // Энергетическая политика. 2000. № 3. С. 7–11.
52. Зайченко В.М., Чернявский А.А. Автономные системы энергоснабжения. –М.: Недра. 2015. 285с
53. Садилов П.В., Петренко В.Н., Логинов С.А., Ильин И.К. Опыт использования ВИЭ в регионе Сочи // Промышленная энергетика. 2009. № 5. С. 50 – 53.
54. Ковалев О.П., Волков А.В., Лощенков В.В. Солнечные водонагревательные установки в Приморском крае // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2006. № 10. С.88-90.
55. Лычагин А.А. Солнечное воздушное теплоснабжение в регионах Сибири и Приморья // Промышленная энергетика. 2009. № 1

ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РФ С КОМБИНИРОВАННЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

Бушуев В.В.¹, Моргунова М.О.¹, Нефедова Л.В.², Соловьев Д.А.¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, taumorgunova@mail.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Географический факультет, 119991, ГСП-1 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 19.

Аннотация:

В докладе рассматриваются вопросы энергетического освоения Арктической зоны РФ в контексте устойчивого развития с комбинированным использованием энергетических ресурсов.

Введение

Освоение природных ресурсов Арктики имеет стратегическое значение для социально-экономического развития России. Все более актуальной задачей становится изучение принципов построения энергетической инфраструктуры в удалённых и малочисленных районах Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ). Цель работы - выявить наиболее целесообразные направления развития инфраструктуры распределенной энергетики на территориях российской Арктики на основе социально-экономических показателей АЗРФ, энергетического потенциала региона и темпов развития технологий распределенной энергетики.

Стратегическое развитие энергетики в Арктической зоне РФ

Арктика является перспективным регионом как с точки зрения освоения различных видов энергетических ресурсов, так и развития инфраструктуры и экономики. Новая редакция Стратегии развития Арктической зоны РФ (август 2017 г., [1]) в целях стимулирования экономической деятельности разделила российское заполярье на восемь экономических опорных зон и на их базе подразумевает создание «территорий с преференциальными условиями ведения предпринимательской деятельности» (особый правовой режим, льготные налоговые и административные условия). Финансирование проектов, таких как строительство объектов инфраструктуры опорных зон, проведение научных исследований и геологоразведочных работ, предполагается осуществлять за счет государственно-частного партнерства, где будет не менее половины государственных инвестиций [2].

Запланированное в «Стратегии» ускоренное развитие региона в качестве одного из основных компонентов требует формирования устойчивой энергетической инфраструктуры. Наиболее эффективным вариантом была бы не только модернизация действующих объектов электрогенерации, но и дальнейшее развитие энергетической инфраструктуры. В условиях неравномерно заселенных территорий АЗРФ и большого числа удаленных локальных потребителей наиболее перспективным вариантом энергоснабжения является развитие распределенной энергетики с использованием местных и возобновляемых источников энергии. Отчасти принцип распределенной (децентрализованной) электрогенерации был использован в советский период при освоении Арктики посредством дизель-генераторов и «северным завозом» топлива. Однако данный метод не является эффективным и не отвечает дальнейшим планам развития АЗРФ. Сейчас в рамках «северного завоза» ежегодно поставляется до 6–8 млн т горюче-смазочных материалов и до 20–25 млн т угля, где доля транспортной составляющей в стоимости топлива достигает 70%.

Современные проблемы энергообеспечения развития АЗРФ

Современные проблемы энергообеспечения АЗРФ включают и ряд других более широких вопросов, нежели фактическое энергоснабжение потребителей – надежность, безопасность и экологичность. Некоторыми из широко обсуждаемых вариантов являются использование атомной энергии (строительство или доставка на места малых атомных электростанций, МАЭС) [3]; ветро-дизельных электростанций (ВДЭС, создание мини-сетей и удаленный контроль и мониторинг) [4]; комбинированных приливных электростанций (ПЭС, проект наплавного блока дополненный комплексом установок на базе возобновляемых энергоресурсов) [5], а также широкое использование местных энергоресурсов [6] (создание систем «smart grid» и локальных мини-сетей с установками на базе возобновляемых энергоресурсов). В качестве углеводородного топлива в АЗРФ перспективно использование сжиженного природного газа (СПГ), из месторождений, расположенных в доступной близости [7]. Замещение поставок угля и дизельного топлива для тепло- и энергоснабжения потребителей в Арктике на СПГ позволит снизить транспортные расходы и повысить надежность энергообеспечения с одновременным снижением экологических рисков и воздействий по всей цепочке поставки. Все эти проекты являются примерами распределенной комбинированной электрогенерации, которые способны решить ряд фундаментальных и практических задач для бесперебойного энергообеспечения локальных потребителей разного уровня в АЗРФ [8].

Заключение

В формирование энергетической структуры АЗРФ необходимо включать все современные типы и варианты энергоснабжения, где основным принципом будет распределенная комбинированная электрогенерация на базе местных и возобновляемых энергоресурсов, включая атомные установки малой (мегаваттной) мощности и плавучие станции, газогенераторные установки на основе СПГ, дизель-генераторы современной конструкции как дублирующие мощности при использовании ВИЭ. При этом необходимы и крупные теплоэлектростанции для более крупных городских образований. Необходимо рассматривать все возможные варианты решения задачи устойчивого энергообеспечения АЗРФ.

Результаты исследования получены в рамках Госзадания (НИОКТР АААА-А16-116051810068-1).

Литература:

1. *Горохова А.* Закон об Арктике: вместо «Арктического кодекса» – ставка на опорные зоны - ИА REGNUM [Электронный ресурс]. URL: <https://regnum.ru/news/2344197.html> (дата обращения: 07.09.2018).
2. *Воронина Е.П.* Формирование опорных зон развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечение их функционирования: применение GAP-анализа // Регионалистика. 2017. Т. 4. № 6.
3. III Международная конференция «Арктика: шельфовые проекты и устойчивое развитие регионов» (АРКТИКА-2018) - материалы докладов.
4. *Елистратов В.В.* Проектирование и внедрение гибридных ветроэлектрических комплексов для автономного энергоснабжения в Арктике [Электронный ресурс]. URL: <https://energy.s-kon.ru/arktika-2018/>.
5. *Усачев И.Н.* Проект наплавного блока приливной электростанции [Электронный ресурс]. URL: <https://energy.s-kon.ru/arktika-2018/>.
6. *Киушкина В.Р.* Энергетическая безопасность изолированных территорий северных районов и арктических зон // Региональная энергетика и энергосбережение. 2018. № 1.
7. *Нефедова Л.В., Соловьев А.А.* Новые вызовы и риски на пути развития распределенной энергогенерации в арктическом регионе России // Энергетическая политика. 2018. № 4. С. 99–108.
8. *Васильев Ю.В.* НТИЦ автономной энергетики Института арктических технологий [Электронный ресурс]. URL: <https://energy.s-kon.ru/arktika-2018/>.

О ПРОЕКТЕ ЗАКОНА РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН "ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В РЕСПУБЛИКЕ ДАГЕСТАН"

Гаджиев Г. А.¹, Мухидинов М. С.², Ниналалов С. А.³

¹ ООО «Ватан», ² Народное собрание Республики Дагестан, ³ ИПГ ДНЦ РАН

Аннотация

К обсуждению предлагается проект Закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан», который был принят во втором чтении Народным Собранием региона в сентябре 2018 года. Рассматриваются варианты влияния вновь принимаемого Закона на энергетику Республики Дагестан.

1. О необходимости принятия закона о нетрадиционной энергетике

Проект закона Республики Дагестан о возобновляемой энергетике ходит по региональным инстанциям достаточно долгое время. Год назад он носил другое название «О государственной политике в сфере использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии» [1].

Проект разработан в целях энергосбережения на основе Федерального закона от 23 ноября 2009 года № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

Использование возобновляемых источников энергии ВИЭ открывает широкие перспективы позитивного влияния на социальные условия жизни, сокращение издержек общества на энергообеспечение и транспорт энергоносителей, улучшение качества окружающей среды и экологических условий жизни человека путем уменьшения объемов сжигания органического топлива. При этом обеспечивается сбережение потенциала невозобновляемых энергоресурсов страны для будущих поколений.

Использование ВИЭ экономически целесообразно во многих районах республики, где имеется соответствующий потенциал этих энергоресурсов, и особенно в районах децентрализованного энергоснабжения. Развитие в данном направлении позволит сократить объемы завоза топлива и существенно повлияет на чистоту окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

Производимая нетрадиционными возобновляемыми источниками электроэнергия позволит увеличить более, чем в два раза, отпуск ее сельскому хозяйству, поднять энергооборуженность и производительность труда, технически перевооружить отрасль, перевести ее на интенсивные технологии, электрифицировать стационарные процессы в растениеводстве, животноводстве и ирригации.

Одной из важных причин неудовлетворительного использования в Дагестане ВИЭ является отсутствие в стране и в регионе соответствующей правовой и нормативной базы, четкой государственной политики и поддержки в этой сфере, сформированных в виде соответствующего законодательного акта.

Весь цивилизованный мир, начиная с конца XX века, нацелен на наращивание доли ВИЭ в энергобалансе. В первую очередь в этом должно быть заинтересовано государство, с переводом объектов бюджетного финансирования на ВИЭ, созданием условий бизнесу, инвесторам, исполнителям.

Проект закона Республики Дагестан предусматривает создание правовой базы по регулированию взаимоотношений, возникающих в процессе деятельности в сфере использования ВИЭ, в целях создания благоприятных предпосылок для мотивации, стимулирования и обеспечения инвестиционной привлекательности, приоритетного использования этих источников энергии в интересах улучшения социальных, экологических условий жизни и сбережения энергоресурсов.

Аналогичные законы приняты в других субъектах Российской Федерации – в Краснодарском крае и Республике Саха-Якутия.

Проект Закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» публикуется в материалах XI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» для его обсуждения всеми заинтересованными лицами, внесения замечаний, предложений и исправлений в формулировки, прежде чем он будет принят Народным собранием Республики Дагестан.

2. Проект закона Республики Дагестан

Проект

ЗАКОН РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан

Настоящий Закон регулирует отношения, возникающие в связи с осуществлением на территории Республики Дагестан государственной политики в сфере использования возобновляемых источников энергии, в целях создания благоприятных организационных и экономических условий для приоритетного использования данных источников энергии в интересах улучшения социально-экономического положения населения, охраны окружающей среды и экономики невозобновляемых источников энергии.

Глава I. Общие положения

Статья 1. Основные понятия, используемые в настоящем Законе

1) возобновляемые источники энергии — энергия солнца, энергия ветра, энергия вод (в том числе энергия сточных вод), за исключением случаев использования такой энергии на

гидроаккумулирующих электроэнергетических станциях, энергия приливов, энергия волн водных объектов, в том числе водоемов, рек, морей, океанов, геотермальная энергия с использованием природных подземных теплоносителей, низкопотенциальная тепловая энергия земли, воздуха, воды с использованием специальных теплоносителей, биомасса, включающая в себя специально выращенные для получения энергии растения, в том числе деревья, а также отходы производства и потребления, за исключением отходов, полученных в процессе использования углеводородного сырья и топлива, биогаз, газ, выделяемый отходами производства и потребления на свалках таких отходов, газ, образующийся на угольных разработках;

2) установки по использованию возобновляемых источников энергии – установки, соответствующие требованиям, установленным следующими Национальными стандартами Российской Федерации: ГОСТ Р 51237-98 «Нетрадиционная энергетика. Ветроэнергетика. Термины и определения», ГОСТ Р 51238-98 «Нетрадиционная энергетика. Гидроэнергетика малая. Термины и определения», ГОСТ Р 51594-2000 «Нетрадиционная энергетика. Солнечная энергетика. Термины и определения», ГОСТ Р-52808-2007 «Нетрадиционные технологии. Энергетика биоотходов. Термины и определения».

Статья 2. Законодательство Республики Дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии.

Законодательство Республики Дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии основывается на Конституции Российской Федерации, Федеральном законе от 23 ноября 2009 года № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» и иных федеральных нормативных правовых актах, Конституции Республики Дагестан и состоит из настоящего Закона, законов Республики Дагестан (от 2 ноября 2012 года № 70 «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности на территории Республики Дагестан», от 7 октября 2008 года № 42 «О государственной поддержке инвестиционной деятельности на территории Республики Дагестан», от 2 февраля 2017 года № 5 «О государственно-частном партнерстве и муниципально-частном партнерстве в Республике Дагестан», от 17 ноября 2009 года № 67 «Об инвестиционном налоговом кредите в Республике Дагестан», от 10 июня 2008 года № 27 «О залоговом фонде в Республике Дагестан», от 17 ноября 2015 года № 94 «Об установлении критериев, которым должны соответствовать объекты социально-культурного и коммунально-бытового назначения, масштабные инвестиционные проекты, для размещения (реализации) которых земельные участки предоставляются в аренду юридическим лицам без проведения торгов») и иных нормативных правовых актов Республики Дагестан.

Статья 3. Основные принципы государственной политики в сфере использования возобновляемых источников энергии.

Государственная политика в сфере использования возобновляемых источников энергии основывается на следующих принципах:

- признание деятельности юридических и физических лиц, связанной с производством энергии установками, использующими возобновляемые источники энергии, деятельностью, обеспечивающей природоохранный эффект и экологическое преимущество данного вида источника энергии;
- экологическое преимущество использования возобновляемых источников энергии для удовлетворения энергетических потребностей Республики Дагестан;
- энергосберегающая направленность использования возобновляемых источников энергии;
- организационно-правовая поддержка и экономическое стимулирование деятельности в сфере использования возобновляемых источников энергии со стороны органов государственной власти Республики Дагестан.

Глава II. Полномочия органов государственной власти республики дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии

Статья 4. Полномочия Народного Собрания Республики Дагестан

Народное Собрание Республики Дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии обладает следующими полномочиями:

- осуществление законодательного регулирования;
- осуществление контроля за соблюдением и исполнением законов Республики Дагестан;
- осуществление иных полномочий в соответствии с законодательством.

Статья 5. Полномочия Правительства Республики Дагестан

Правительство Республики Дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии обладает следующими полномочиями:

- разработка, утверждение и реализация государственных программ Республики Дагестан и ведомственных целевых программ по использованию возобновляемых источников энергии, контроль за их выполнением;
- формирование целевых (финансовых и материальных) ресурсов для реализации государственных программ Республики Дагестан и ведомственных целевых программ по использованию возобновляемых источников энергии и контроль за их использованием;
- формирование и введение в действие финансово-экономических механизмов в сфере использования возобновляемых источников энергии;
- определение уполномоченного органа исполнительной власти Республики Дагестан в сфере использования возобновляемых источников энергии на территории Республики Дагестан.

Глава III. Экономические и организационные механизмы в сфере использования возобновляемых источников энергии

Статья 6. Создание и эксплуатация установок по использованию возобновляемых источников энергии

Установки по использованию возобновляемых источников энергии создаются и эксплуатируются юридическими или физическими лицами как в рамках государственных программ Республики Дагестан и ведомственных целевых программ, так и при реализации самостоятельных проектов в соответствии с законодательством Российской Федерации.

Статья 7. Приоритетные места для использования возобновляемых источников энергии

1. Приоритетными местами для использования возобновляемых источников энергии являются:

- 1) зоны децентрализованного энергоснабжения, где из-за низкой плотности населения сооружение традиционных электростанций и высоковольтных линий электропередач экономически невыгодно или практически неосуществимо;
- 2) зоны централизованного энергоснабжения, где из-за неудовлетворительного состояния сетей либо дефицита мощности или энергии возникают частые отключения потребителей электрической энергии, что приводит к значительному экономическому ущербу и негативным социальным последствиям;
- 3) населенные пункты и места массового отдыха населения, где из-за вредных выбросов в атмосферу промышленных и городских котельных на органическом топливе создается сложная экологическая обстановка;

4) населенные пункты, места временного пребывания людей (сезонных работ и отдыха), где существуют проблемы отопления, электроснабжения и горячего водоснабжения индивидуального жилья и временных строений.

2. Для энергообеспечения производственных и бытовых потребностей в заповедниках и особо охраняемых природных территориях иных категорий, создаваемых в экологически чистых зонах, зонах массового отдыха и лечения населения, возобновляемые источники энергии являются наиболее предпочтительными источниками энергоснабжения.

Статья 8. Финансирование государственных программ Республики Дагестан и ведомственных целевых программ по использованию возобновляемых источников энергии

Финансирование государственных программ Республики Дагестан, ведомственных целевых программ и иных программ в сфере использования возобновляемых источников энергии и в сфере производства оборудования для использования возобновляемых источников энергии осуществляется в порядке, установленном бюджетным законодательством Российской Федерации.

Статья 9. Тарифы на электрическую и тепловую энергию, производимую

с использованием возобновляемых источников энергии

Тарифы на электрическую и тепловую энергию, производимую с использованием возобновляемых источников энергии, устанавливаются в соответствии с законодательством Российской Федерации.

Статья 10. Предоставление льгот при использовании возобновляемых источников энергии

Юридическим и физическим лицам - производителям (пользователям) электрической и тепловой энергии, вырабатываемой с использованием возобновляемых источников энергии, а также юридическим и физическим лицам, финансирующим создание установок по использованию возобновляемых источников энергии и сооружений для производства энергии, вырабатываемой с их использованием, предоставляются льготы в соответствии с законодательством Российской Федерации и законодательством Республики Дагестан.

Статья 11. Меры по развитию возобновляемых источников энергии

Мерами по развитию возобновляемых источников энергии на территории Республики Дагестан являются:

- 1) предоставление земельных участков для строительства объектов возобновляемых источников энергии в установленном законодательством порядке;
- 2) предоставление юридическим, физическим лицам, индивидуальным предпринимателям, осуществляющим проектирование, строительство, производство и эксплуатацию установок по использованию возобновляемых источников энергии, инвестиционных преференций;
- 3) иные не запрещенные законодательством меры.

Глава IV. Ответственность за нарушение положений настоящего закона

Статья 12. Ответственность за нарушение положений настоящего Закона

За нарушение положений настоящего Закона юридические и физические лица несут ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации.

Глава V. Заключительные положения

Статья 13. Вступление в силу настоящего Закона

Настоящий Закон вступает в силу со дня его официального опубликования.

Глава Республики Дагестан

В. Васильев

3. Замечания к проекту

Следует отметить, что в новой версии закона даны более четко все необходимые определения, но сокращены практически все пункты, обязывающие министерства и ведомства оказывать реальную поддержку инвесторам, работающим в области ВИЭ. Закон стал носить гораздо более декларативный характер. Как сообщается в финансово-экономическом обосновании к проекту, «принятие закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» не потребует выделения дополнительных средств из республиканского бюджета Республики Дагестан и не потребует признания утратившими силу и внесения изменений в действующие нормативные правовые акты Республики Дагестан».

Так, из статьи Закона «Финансирование государственных программ Республики Дагестан и ведомственных целевых программ по использованию возобновляемых источников энергии» выпал пункт, предусматривающий направление не менее трех процентов государственных инвестиций в топливно-энергетический комплекс Республики Дагестан на финансирование программ использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии и проектов сооружения установок по использованию нетрадиционных возобновляемых источников энергии при выделении средств из республиканского бюджета в целях государственной поддержки новых высокоэффективных инвестиционных проектов в рамках региональной адресной инвестиционной программы на соответствующий год.

Тем не менее, после вступления в силу данного закона потребуется разработка и принятие дополнительных нормативных актов, обеспечивающих исполнение отдельных положений настоящего закона.

Подкомитет Народного собрания Республики Дагестан предложил в статью 11 Закона включить дополнительно пункт следующего содержания:

«Обязать гарантирующих поставщиков электроэнергии заключать с физическими, юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями осуществляющими строительство и эксплуатацию электроустановок по использованию возобновляемых источников энергии договоры предусматривающие расчеты с использованием реверсивных счетчиков и оплатой за потребленную и переданную в сеть электроэнергию по сальдо-перетокам».

Это соотнобразуется с недавно озвученной инициативой Общественного движения «Общероссийский народный фронт», которое направило в Правительство РФ предложения по созданию дополнительных нормативных требований к новым жилым домам и офисным строениям, которые будут содержать в себе требования по оснащению этих объектов оборудованием для микрогенерации [2].

Другие депутаты пытаются свести на нет и без того формальные преференции, предусмотренные 10-й статьей проекта Закона. Исходной версией предоставляются льготы в соответствии с законодательством Российской Федерации и Республики Дагестан. А предлагаемая поправка заключается в ограничении времени действия этих льгот «в течение срока окупаемости инвестиционного проекта, но не более пяти лет с начала финансирования указанного проекта» [3].

В любом случае, принятие даже выхолощенного Закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» даст определенный

стимул для роста инвестиций в альтернативную энергетику в регионе, и потребует принятия нескольких нормативно-правовых актов, регулирующих деятельность в этой области.

Литература:

1. Гаджиев Г. А., Мухидинов М. С., Ниналалов С. А. О проекте Закона Республики Дагестан «О государственной политике в сфере использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии» // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», т. I, Махачкала, 2017, с. 47-54.
2. <http://www.ipgdncran.ru/news?newsid=201>
3. Таблица поправок к проекту закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» одобренных Комитетом Народного Собрания Республики Дагестан по строительству, ЖКХ, транспорту и связи.

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ – ВАЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СТРАТЕГИИ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ДАГЕСТАНА

Хасбулатов О. Х.

Министр экономики и территориального развития Республики Дагестан

Аннотация

Рассматриваются перспективы альтернативной энергетики в мире и в России. Представлено состояние топливо-энергетического комплекса Республики Дагестан. Выделены основные ресурсы возобновляемой энергетики региона. Географическое положение Дагестана в сочетании с уникальными природными условиями имеет все шансы успешно развивать генерацию электроэнергии на основе возобновляемых источников энергии. Поэтому оценка потенциальных возможностей источников альтернативной энергии является актуальной задачей.

Перспективы возобновляемой энергетики в мире и в России

В июне 2018 года в Москве в МШУ «Сколково» прошел IV Международный конгресс REENCON – XXI «Возобновляемая энергетика — XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» [1], где обсуждались важнейшие вопросы развития возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мире в целом и в России в частности. Российская Федерация с малой скоростью, но включается в мировой тренд развития новой энергетики. Так, в рамках конгресса обсуждались темы: «Декарбонизация - взаимодействие ЕС и России по климату», «Зеленые» города с положительным энергетическим балансом – фантастика или ближайшее будущее?», «Индустрия ВИЭ и ее влияние на экономику», и многие другие вопросы развития альтернативной энергетики.

В мировой энергетике удешевляются все виды ВИЭ, строятся энергоэффективные дома с нулевым энергопотреблением, растет процентная доля ВИЭ в мировой электрогенерации.. Новые технологии и процессы закладывают картину будущей мировой энергетики, так что в перспективе до 2050 года ВИЭ займут четвертую часть мировой энергетики. Сегодня общий вклад ВИЭ в мировую электрогенерацию составляет более 5 % [2], в то время как в России этот показатель составляет менее 1 %. Согласно Государственной программе «Энергоэффективность и развитие энергетики» в Российской Федерации до 2024 года должно быть введено 6,2 ГВт генерирующих мощностей, что позволит увеличить долю ВИЭ в энергобалансе с 0,8% до 2,5%.

Топливно-энергетический комплекс Республики Дагестан

В Дагестане ведётся добыча нефти и газа, нефтепродуктов, используется гидро - и геотермальная энергия. Важной проблемой является низкая обеспеченность республики собственными ресурсами. Так, если в 1990 г. доля местных энергоресурсов в энергобалансе составляла 77,7%, то к настоящему времени она снизилась до 36,2%.

В целом структура топливно-энергетического баланса характеризуется высокой долей природного газа (66,6%) и гидроэнергии (21,3%), и небольшой долей нефтепродуктов (10,1%), твердого и жидкого топлива (0,77%) и незначительной долей ВИЭ (1,2%). Такое соотношение импортируемых и местных энергоресурсов негативно сказывается на состоянии энергетической безопасности республики [3].

Дагестан является энергетически зависимым регионом: республика импортирует 90,6% природного газа, 76,6% нефтепродуктов, полностью импортирует уголь и сжиженный газ. Много раз руководство республики пыталось ввести в регион крупные нефтегазовые компании для того, чтобы начать работы по разведке и добыче нефти и газа на дагестанском участке шельфа Каспийского моря, но эти попытки завершались безрезультатно. Из гидроэнергетических ресурсов республики освоено всего около 10%. Более 94% общего гидроэнергетического потенциала сосредоточено в бассейнах четырех рек — Сулака, Самура, Аварского Койсу и Андийского Койсу.

Ресурсы ВИЭ Дагестана

Суммарный валовой потенциал солнечной, геотермальной, ветровой энергии на территории Республики Дагестан существенно превышает все актуальные и перспективные уровни потребления топливно-энергетических ресурсов региона до 2050 г. и позволяет решить проблемы его энергоснабжения на качественно новом уровне [4].

По потенциалу солнечной энергии Дагестан является несомненным лидером в России со 200-300 солнечными днями в году и годовой энергоотдачей на 1 квадратный метр в 1,3-1,5 тыс. квтч. Активное внедрение солнечных батарей и солнечных коллекторов позволит переводить существующие и строящиеся объекты бюджетной сферы на автономное обеспечение теплом и горячей водой, что позволит сэкономить до 40 % затрат [5].

В Дагестане разработана технология поточного строительства малых ГЭС «Прометей» на основе типового оборудования, изготовленного по усредненным для горного рельефа стандартам. По технологии «Прометей» построены Агульская (600 кВт), Магинская (1,2 МВт) ГЭС, Амсарская (1 МВт), Аракульская (1,3 МВт) и Шиназская (1,3 МВт) малые ГЭС.

В 2011 году в Институте проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской Академии наук (ИПГ ДНЦ РАН) совместно с Филиалом объединенного института высоких температур (ФОИВТ) РАН была разработана республиканская целевая программа «Использование возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан до 2020 года». Предполагается строительство каскадов малых ГЭС в пойме рек Самур, Казикумухское Койсу, Ахтычай, Тлейсерух с пересеченной гористой местностью, и не обремененной строениями и сельхозугодиями, общей установленной мощностью 75,46 МВт [6].

В Дагестане есть все перспективы для эффективного развития ветроэнергетики [7]. ИПГ ДНЦ РАН предложил установить ряд ветрогенераторов на горе Тарки-Тау, что улучшит энергобаланс столицы Дагестана и обезопасит ее от отключений электричества во время пиковых режимов. Кроме того, это даст Махачкале новый, современный образ.

Биогазовые установки, разработанные сотрудниками ФОИВТ РАН, работающие на принципе разложения органических отходов в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий [8], являются одним из перспективных видов ВИЭ в Дагестане, где разводится более 1 млн. голов крупного рогатого скота и до 5 млн. голов мелкого рогатого скота.

Геотермальная энергетика

Дагестан является уникальной геотермальной провинцией России. По термической напряженности недр территория Дагестана превосходит все известные осадочные бассейны

СНГ, за исключением районов современного вулканизма. Дагестан обладает самыми большими разведанными запасами теплоэнергетических вод - 86,2 тыс. м³/сутки. Геотермальная вода используется для отопления жилых домов в городах Кизляр, Махачкала и Избербаш.

Высокие температуры подземных вод позволяют извлекать из них электрическую и тепловую энергию с обратной закачкой отработанного теплоносителя. Кроме того, месторождения термальной воды в Тарумовке, Берикее, Южно-Сухокумске имеют богатый минеральный состав. Они содержат до 200 граммов поваренной соли на литр воды, а также карбонат лития, магнезию жженную и другие ценные компоненты. В Институте проблем геотермии разработана опытная установка по добыче редкоземельных, стратегически важных сырьевых компонентов для ряда отраслей экономики [9].

В Дагестане сложились благоприятные условия для развития геотермальной энергетики на базе использования скважин выработанных нефтяных и газовых месторождений. На этой основе в перспективе к 2030 г. можно осуществить ввод в эксплуатацию не менее 300 МВт электрических мощностей и выработать более 2 млрд. кВтч электроэнергии [10].

ВИЭ в стратегии развития Дагестана до 2035 года

В июле-сентябре 2018 года Правительством Республики Дагестан было организовано 11 стратегических сессий в рамках программы разработки Стратегии социально-экономического развития Республики Дагестан до 2035 года.

Участникам стратегических сессий – ученым, чиновникам, общественным деятелям, сотрудникам муниципалитетов, предпринимателям, – предлагалось обозначить основные задачи, которые необходимо решить для развития той или иной отрасли хозяйства, и проводился классический SWOT-анализ этих задач. Следует отметить, что и при обсуждении задач промышленного развития Дагестана, и на сессии, посвященной развитию городов республики, и на сессии, где говорилось о перспективах топливно-энергетического комплекса, участники обсуждений ставили вопросы о ВИЭ.

На стратегической сессии, посвященной развитию топливно-энергетического комплекса, были названы основные направления развития энергетики:

- формирование республиканской тарифной сетки и ценообразование;
- геологоразведка и разработка шельфов;
- гидроэнергетика и создание каскада малых ГЭС;
- развитие энергосберегающих технологий;
- возобновляемая энергетика.

В результате SWOT-анализа были выделены сильные стороны ВИЭ:

- наличие ресурсов и природных условий;
- наличие удаленных потребителей;
- экологическая эффективность;
- наличие научной базы и технологий;
- долгий срок эксплуатации;
- минимальные риски;
- быстрая возводимость и невысокая капиталоемкость.

В качестве слабых сторон ВИЭ были названы:

- высокая себестоимость солнечной энергии;
- большой срок окупаемости;
- невысокая инвестиционная привлекательность;
- зависимость от природных факторов;
- необходимость обратной закачки геотермальных ресурсов;
- отсутствие законодательной базы.

По мнению участников сессии, реальными возможностями для развития ВИЭ являются:

- Возможность создания локальных энергохозяйств;

- внедрение собственных разработок и технологий;
- создание вертикально интегрированных структур;
- комплексное освоение геотермальных ресурсов;
- возможность привлечения частных инвестиций;
- развитие сопутствующих отраслей народного хозяйства;
- создание новых рабочих мест и снижение миграции населения;
- снижение стоимости ВИЭ на фоне роста цены на традиционные энергоносители.

В качестве угрозы для роста энергогенерации от ВИЭ было названо отсутствие полноценной законодательной базы по использованию и внедрению ВИЭ в России в целом и в Дагестане в частности. Для снижения рисков от внедрения ВИЭ участниками сессии было предложено создать законодательную базу по поддержке ВИЭ и инвестиционного мягкого климата в федеральном и региональном масштабах.

Перспективы ВИЭ в Республике Дагестан

В конце сентября Народное Собрание РД во втором чтении приняло Закон Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан», что говорит о росте у руководства региона интереса к развитию ВИЭ.

ВИЭ на основе солнечной и ветровой энергии имеет достаточно большую перспективу в отдаленных территориях республики как в горах, так и на равнине. Стоимость проведения линий электропередач или подвоза топлива может превышать постоянно снижающуюся стоимость строительства малых генерирующих устройств – солнечных батарей, солнечных коллекторов, ветрогенераторов. Развитие распределенной энергетики в горных районах Дагестана, кроме всего прочего, – выход из тупика неплатежей в электросетях, а в глобальной перспективе – путь достижения энергетической безопасности республики.

Использование солнечных коллекторов для отопления и снабжения горячей водой 5- и 9-этажных жилых домов позволит намного сократить затраты газа – в летнее время – до 80-100 %, в зимнее – до 40 %.

Экономическая привлекательность использования альтернативной энергетики повысится через применение традиционных финансовых инструментов, таких как лизинг, преференции, субсидии, что и будет предусмотрено нормативными актами, которые будут разработаны на основе вновь принятого Закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан».

Литература:

1. Материалы IV Международного Конгресса REENCON-2018. Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность, 5–6 июня 2018, Сколково, 2018.
2. Алхасов А.Б., Алиев Р.М., Бадавов Г.Б., Чернявский А.А. Возможности использования возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы IV Международной конференции и VIII Школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна. 21-24 сентября 2015. Том 1. Махачкала: АЛЕФ, 2015. - с. 78-90.
3. Алхасов А. Б., Бадавов Г. Б., Белан С. И., Ниналалов С. А. Перспективы использования возобновляемой энергетики в горных территориях // Материалы международной научно-практической конференции «Эффективное развитие горных территорий России (Горный форум – 2016)», Махачкала, 26-29 июля 2016 г., с. 317-328.
4. Алхасов А. Б., Бадавов Г. Б., Белан С. И., Ниналалов С. А. Вопросы республиканской целевой программы «Использование возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» // Региональные проблемы преобразования экономики, 2015, № 9 (59), с. 36-42.

5. Алхасов А.Б., Дибиров М.Г., Дибирова М.М. Перспективы использования солнечных тепловых установок в Дагестане // Материалы V Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. 11-12 октября 2012г. Махачкала: Алеф, 2012. - с. 324-329.

6. Республиканская целевая программа "Использование возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан" до 2020 года. Министерство промышленности, энергетики и связи Республики Дагестан, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН. 2011.

7. Кобзаренко Д. Н., Камилова А. М., Газанова Н. Ш., Дадашев А. М. К вопросу о применении непрерывного вейвлет-преобразования в изучении временных рядов ветромониторинга на примере Дагестана // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы» 23-26 октября 2017 г. – Махачкала: «Алеф», 2017. Т. 2. - с. 135-142.

8. Дибиров М. Г., Дибирова М. М. Состояние использования возобновляемых источников энергии в Дагестане // Материалы Научной сессии Института проблем геотермии, посвященной Дню российской науки. «Возобновляемая энергетика; проблемы и перспективы» 7-8 февраля 2014 г. Махачкала: «Алеф», 2014. - с. 35-41.

9. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш. Комплексное освоение попутных высокоминерализованных термальных вод Сухокумской группы газонефтяных скважин Северного Дагестана // Материалы Международного Конгресса REENCON-2016. Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность, 13–14 октября 2016, Сколково, 2016. - с. 266-271.

10. Алхасов А.Б. Перспективы освоения геотермальных ресурсов для выработки электроэнергии // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы V Школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна. 11-12 октября 2012 г. / Под ред. д.т.н. А.Б. Алхасова. Махачкала: АЛЕФ, 2012. с. 13-20.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ГИДРОГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

Алхасов А.Б.¹, Алхасова Д.А.², Рамазанов А.Ш.².

¹ Филиал Объединенного института высоких температур РАН;

² Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация

Проведена оценка современного состояния добычи и использования гидрогеотермальных ресурсов Северокавказского региона, в зависимости от их химического состава и энергетического потенциала предложен ряд технологий по эффективному освоению. Ресурсы низкопотенциальных вод достаточны для решения проблем теплоснабжения и горячего водоснабжения, а также питьевого и технического водоснабжения значительного числа потребителей региона при их разумном освоении с использованием новых комплексных технологий. Комплексные технологические системы включают теплонасосный блок для утилизации низкопотенциального тепла термальных вод и блок химводоочистки, в котором происходит очистка охлажденной воды от загрязнителей с доведением ее качества до кондиции питьевой воды. Для эффективного освоения среднетенциальных термальных вод предложена комбинированная технология, включающая бинарную ГеоЭС и газотурбинную электростанцию. Использование простаивающих скважин на разработанных нефтегазовых месторождениях для добычи термальной воды позволит значительно нарастить объемы их добычи при незначительных затратах на реконструкцию самых скважин. Наиболее перспективными для

освоения являются высокопотенциальные рассольные воды с разработкой технологий комплексного извлечения тепловой энергии и растворенных химических компонентов, предложен ряд технологий.

Перспективным для масштабного освоения геотермальной энергии является густонаселенный Северокавказский регион, где имеется значительное количество потенциальных потребителей тепловой энергии, и в пределах которого простирается Восточно-Предкавказский артезианский бассейн (ВПАБ) площадью более 200 тыс. км², представляющий собой огромную чашу, заполненную мезозойско-кайнозойской осадочной толщей.

На большей части бассейна в его вертикальном разрезе выделяются три яруса низко-, средне- и высокопотенциальных термальных вод, изолированные друг от друга мощными водонепроницаемыми глинистыми породами [1].

В регионе хорошо изучены геотермальные месторождения, залегающие на глубинах от 300 до 3500 м. Температура в глубоких резервуарах достигает 200 °С и выше. Около 500 тыс. человек используют геотермальные ресурсы для теплоснабжения в коммунально-бытовом секторе, сельском хозяйстве и промышленности, доля геотермальной энергии в общем балансе энергопотребления региона составляет менее 1 %. Эксплуатация большинства геотермальных месторождений ведется на низком уровне. Зачастую после потребителя термальные воды сбрасываются с температурой 50 – 60 °С. Полезно используется примерно одна пятая теплового потенциала термальной воды. Объемы добываемых вод значительно уступают утвержденным запасам. Выведенные ресурсы по Северному Кавказу используются по водоресурсному потенциалу на 15 % и теплоэнергетическому потенциалу на 19 %. При полном освоении прогнозных геотермальных ресурсов электро- и теплоснабжение на их основе может составить значительную долю в общем потреблении энергии в регионе [2].

В верхнем ярусе температура низкопотенциальной воды (НПВ) в зависимости от глубины залегания колеблется от 25 до 60 °С, минерализация варьирует в пределах 0,5 – 1,5 г/л. Скважины фонтанируют с избыточным давлением 0,1 – 0,35 МПа. Прогнозные эксплуатационные ресурсы составляют более 16 млн. м³/сут. НПВ перспективны для отопления, хозяйственно-питьевого и горячего водоснабжения, а также использования на различные технологические и сельскохозяйственные цели. Эффективная утилизация тепла таких вод осуществляется в технологических системах с использованием тепловых насосов. Высокая экономическая эффективность низкопотенциальных геотермальных ресурсов достигается при комплексном их освоении с использованием теплового потенциала на энергетические нужды, а самой воды на различные водохозяйственные цели.

Первая скважина на подземные воды была пробурена в 1898 году в Северном Дагестане на Львовских номерах, которая дала фонтан пресной воды. В дальнейшем началось интенсивное наращивание строительства артезианских скважин по всему ВПАБ. За 120 лет в ВПАБ на пресные подземные воды плиоценовых водоносных горизонтов пробурено более 10 тысяч эксплуатационных скважин, дебиты которых колебались от 100 до 5000 м³/сут, пьезометрические уровни превышали 10 – 50 м над поверхностью земли.

За все эти годы освоение артезианского бассейна и использование его богатейших ресурсов происходит с грубыми нарушениями горно-геологических и санитарно-экологических норм. Так, только на северо-дагестанской территории ВПАБ пробурено и эксплуатируется на предельном гидродинамическом фонтанном режиме более 3000 артезианских скважин. Добыча этих скважин к середине 80-х годов прошлого столетия достигла 700 тыс. м³/сут. Не менее 80 % этих вод сбрасываются на окружающие земельные участки, что приводит как к заболачиванию и засолению значительных массивов почв и грунтов и выходу из сельскохозяйственного оборота сотен гектаров плодородных земель ежегодно, так и к истощению запасов пресных вод. Происходит снижение их уровня, уменьшаются дебиты скважин и формируются крупные депрессионные воронки с радиусами влияния в десятки километров, что сопряжено

с ухудшением качества питьевых вод в результате подсоса более минерализованных вод из смежных водоносных горизонтов. Вокруг крупных водозаборов, расположенных вблизи городов Южносухокумск, Прикумск, Кизляр, райцентров Терекли-Мектеб, Бабаюрт и др., сформировались крупные депрессионные воронки, где уровни подземных вод упали на десятки метров. Почти все артезианские скважины Северного Дагестана полностью прошли амортизационный срок, эксплуатируются по 50-70 лет и пришли в ветхое состояние. В результате, соленые воды, содержащие ряд токсичных элементов, в том числе мышьяк, тяжелые металлы, органические кислоты и др., из других горизонтов проникают в продуктивные горизонты пресных питьевых вод. Таким образом, происходит очаговое мышьяковистое и прочее загрязнение водоносных горизонтов пресных питьевых вод плиоценовых отложений. Одновременно происходит деградация прилегающих к скважинам земель, так как добываемая из недр вода тут же сбрасывается круглогодично фонтанирующими артезианскими скважинами на поверхность земли, что приводит к повышению уровня соленых грунтовых вод и процессам вторичного засоления сотен гектаров земель.

Процесс фильтрации соленых вод из ниже- и вышележащих горизонтов в водоносные горизонты пресных вод привел к загрязнению и истощению ресурсов пресных вод на Южносухокумском, Кочубейском, Дербентском, Бабаюртовском месторождениях и ряде других водозаборов, имеет ныне крупноочаговый характер. Очаги загрязнения и истощения часто совпадают и интенсивно расширяются по мере усиления водоотбора, который осуществляется, как правило, без учета количества возобновляемых ресурсов из областей питания. Этот пагубный природно-техногенный процесс является, по-видимому, одной из причин мышьяковистого и другого загрязнения пресных подземных вод артезианского бассейна и будет в дальнейшем усиливаться, если отбор воды не будет приведен в соответствие с водным балансом всего артезианского бассейна или возобновлением их за счет поверхностных вод.

В настоящее время в ВПАБ без соблюдения каких-либо нормативов и зон санитарной охраны, эксплуатируется более 7000 артезианских скважин. При заложении скважин буровыми организациями и заказчиками преследовалась единственная цель: получить артезианскую воду в данном селе, городе, нефтепромысле и т.д., и чем больше, тем лучше. Полностью игнорировались требования экологии, охрана недр и прилегающей природной среды. То же самое продолжается и сейчас. В результате проблема современного и особенно перспективного водоснабжения обширного засушливого густонаселенного региона оказалась перед экологической катастрофой, если не будут предприняты срочные меры.

С целью предотвращения негативных природно-техногенных процессов необходимо объединить усилия научных и производственных организаций, заинтересованных ведомств и реализовать программу «Чистая вода для субъектов Юга России», которая предусматривает весь комплекс проблем от инвентаризации и обследования каждого водозабора до разработки постоянно действующей гидрогеолого-математической модели формирования и управления ресурсами и качеством пресных подземных вод. Производственная часть программы должна включать ликвидацию значительного количества пришедших в негодность артезианских скважин, бурение новых скважин, магазинирование поверхностных вод в истощенные водоносные горизонты, капремонт старых скважин, перевод бесконтрольно самоизливающихся скважин в регулируемый режим, реализацию передовых технологий рационального использования артезианских вод. При этом необходимо особо подчеркнуть, что артезианские воды являются главным, а для подавляющей равнинной части территории Восточного Предкавказья единственным, источником питьевого водоснабжения.

Прогнозные эксплуатационные ресурсы ВПАБ со средней температурой 40 °С составляют 1.5 млн. м³/сут. Эти ресурсы перспективны для комплексного освоения, под которым подразумевается утилизация теплового потенциала на различные теплоэнергетические нужды и дальнейшее использование охлажденной воды на водохозяйственные цели. В настоящее время тепловой потенциал НПВ практически не используется, что связано с их низкой температурой для теплоснабжения и горячего водоснабжения. В то же время, по сравнению с

средне- и высокопотенциальными термальными водами НПВ имеют ряд преимуществ: малые капитальные затраты для их добычи, низкая минерализация и, соответственно, отсутствие или минимум проблем, связанных с солеотложением и коррозией, и наличие в регионе огромного количества готовых к эксплуатации скважин.

Полное и экономически эффективное использование тепла НПВ в различных системах теплоснабжения практически неосуществимо без применения тепловых насосов (ТН). Коэффициент преобразования ТН μ – отношение отдаваемой теплоты к затраченной энергии является важнейшей энергетической характеристикой, определяющей не только технико-экономические показатели, но границы конкурентоспособности ТНУ по отношению к другим источникам энергии, и зависит от разности температур конденсации и испарения низкокипящего рабочего агента. Чем меньше эта разность, тем выше коэффициент μ .

Для сопоставления эффективности ТН и иных генераторов теплоты применяют обобщенный критерий – коэффициент использования первичной энергии K . Для тепловых и атомных электростанций $K_{эл} = 0.27 - 0.35$, для теплоснабжения от котельных $K_{кт} = 0.75 - 0.85$. При рациональном применении ТН обеспечивается экономия первичной энергии, $K_{тн} > 1$. Для ТН с электроприводом коэффициент первичной энергии $K_{тн}$ равен произведению μ на $K_{эл}$. Вследствие низких значений последнего эффективность ТН уравнивается с котельной при $\mu > 2.5$, и поэтому разность температур конденсации и испарения рабочего агента, как правило, не должна превышать $60 - 70$ °С.

Использование низкопотенциальных термальных вод в качестве низкотемпературного источника теплоты позволит поднять температуру конденсации до 100 °С при одновременном обеспечении экономической эффективности ТН ($\mu > 2.5$).

При высоких температурах конденсации возрастают необратимые потери от дросселирования, вызванные заменой детандера дроссельным клапаном. Для их снижения в ТНУ перед конденсатором целесообразно установить охладитель жидкого рабочего агента. В охладителе температура рабочего хладагента снижается до более низкого значения за счет передачи тепла нагреваемой воде. Охлаждение жидкого рабочего агента увеличивает удельный съем тепла в испарителе на единицу расхода рабочего агента, благодаря чему несколько снижается удельный расход электроэнергии на единицу трансформируемого тепла.

Охладитель в ТНУ наиболее эффективен при высоких температурах конденсации. В установке с рабочим агентом R142в при температуре конденсации 100 °С значение $\mu_{ох}$ увеличивается в 1.5 раза. При этом диапазону температур испарения рабочего агента от 0 до 40 °С соответствуют температуры конденсации от 80 до 110 °С, при которых экономически еще эффективна эксплуатация ТНУ. Включение в технологическую схему охладителя позволит поднять соответствующие температуры конденсации от 100 до 130 °С. Для улучшения экономических показателей ТНУ необходимо в охладителе максимально снижать температуру рабочего агента.

ТНУ наиболее эффективны для низкотемпературных систем отопления, так как со снижением температуры конденсации увеличивается значение коэффициента преобразования. Подходящими для таких систем являются панельно-лучистые приборы, совмещенные с ограждающими конструкциями.

Эффективность использования НПВ в теплонасосной установке (ТНУ) зависит от ее конечной температуры, которая должна быть как можно ниже. Этого можно достичь как в одной ТНУ, так и в схеме с последовательным использованием воды в двух и более ТНУ. Достижения низкой конечной температуры термальной воды в одной ТНУ приводит к еще более низкой температуре испарения рабочего агента в ТН, что снижает коэффициент преобразования и эффективность работы ТНУ. При необходимости получения достаточно высоких температур конденсации рабочего агента экономическая эффективность такой установки становится минимальной. Последовательное протекание термальной воды через испарители двух и более ТНУ позволяет осуществить процесс испарения рабочего агента на разных температурных уровнях, что приводит к увеличению суммарного коэффициента преобразования ТНУ

и к экономии электроэнергии, затрачиваемой на привод. В зависимости от параметров первичного теплоносителя (дебита и температуры) и требований потребителей к конечной температуре в теплонасосной системе теплоснабжения (ТСТ) могут быть включены до трех ТНУ.

После утилизации теплового потенциала на теплоэнергетические цели, охлажденную воду нужно использовать на нужды коммунального водоснабжения, для чего необходимо довести качество воды до требований к питьевой воде на различных блоках химической водоочистки, конструктивно-технологические особенности, которых формируются в зависимости от состава и количества загрязнителей в исходной воде.

Многолетние исследования Института проблем геотермии ДНЦ РАН по изучению низкопотенциальных термальных вод региона позволили провести их типизацию и определить загрязнители, наиболее токсичными из которых являются соединения мышьяка. Детально изучен состав растворенных органических компонентов, наиболее опасными из которых являются летучие фенолы и гумусовые кислоты. Обследовано более 350 скважин в равнинной части Северного Дагестана, Определены территории с аномально высокими содержаниями мышьяка в НПВ, вплоть до северной и западной административных границ республики. Мышьяк установлен в составе артезианских вод более чем 300 скважин, и для большинства обследованных НПВ (более 260 скважин) отмечены концентрации заметно превышающие (от 2 до 10 раз) значение предельно допустимых концентраций для мышьяка. Разрабатываются технологии по очистке низкопотенциальных вод от мышьяка и органических загрязнителей с доведением их качества до кондиции питьевой воды [3,4].

Учитывая большое разнообразие НПВ по тепловому потенциалу, химическому составу и наличию различных загрязняющих и токсичных компонентов, назрела необходимость в дальнейшем развитии и расширении исследований с разработкой новых, более эффективных технологий комплексного освоения и охватом новых площадей, в том числе в других субъектах Северокавказского федерального округа. В зависимости от качества НПВ, в блоках химической водоочистки будут предложены различные дегазационные, окислительно-фильтрационные, реагентно-осадительные и ионообменные методы очистки. В технологиях очистки будут использованы озонирование, коагуляция с использованием новых реагентов и фильтрование с использованием в качестве фильтрующих материалов инертных и активных зернистых загрузок. Использование селективных сорбентов предполагается после инертных загрузок.

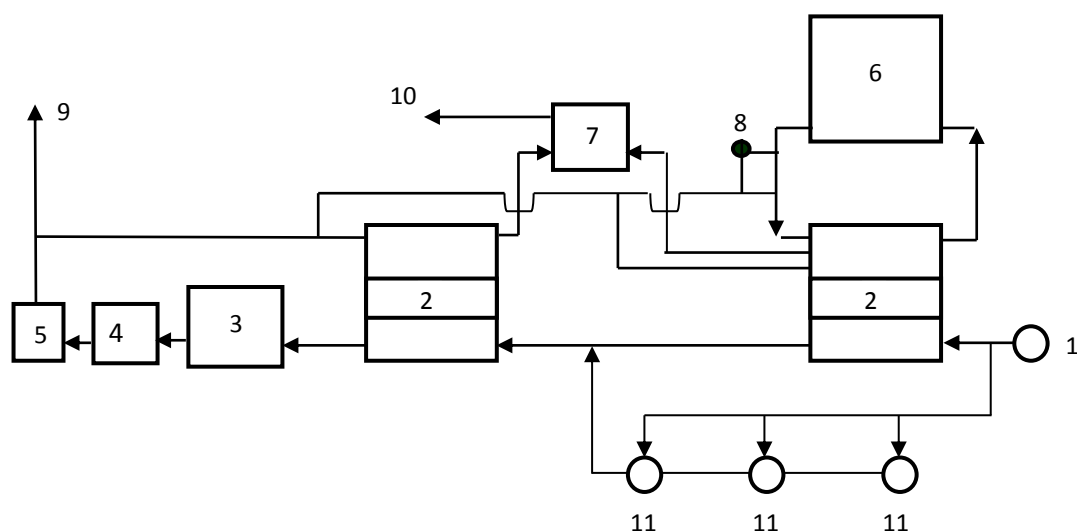


Рис. 1. Технологическая схема геотермальной теплонасосной системы тепло- и водоснабжения.

1 – геотермальная скважина; 2 – тепловой насос; 3 – блок химводоочистки; 4 – резервуар чистой воды; 5 – насосная станция; 6 – потребитель тепла; 7 – теплоизолированный бак-аккумулятор; 8 – регулятор подпитки; 9 – на холодное водоснабжение; 10 – на горячее водоснабжение; 11 – скважины для отбора тепла сухих горных пород.

Большие перспективы будут иметь комбинированные технологии совместного освоения тепловой энергии НПВ и тепла сухих горных пород с последующим доведением НПВ до кондиций «Вода питьевая» и использованием ее на различные водохозяйственные цели. Предлагаемые технологические системы позволят перевести скважины на режим круглогодичной эксплуатации, полностью использовать их водоресурсный потенциал на водохозяйственные цели и максимальным образом утилизировать тепловой потенциал. Одна из таких систем приведена на рис. 1, где НПВ после снижения ее температуры в испарителях ТНУ направляется на блок химводоочистки и далее на холодное и горячее водоснабжение и на подпитку системы отопления.

Первая ТНУ работает на отопление, так как на ней можно получить высокую температуру конденсации при экономически приемлемых условиях эксплуатации. Часть тепловой энергии отбираемой в охладителе при охлаждении конденсата направляется на горячее водоснабжение. Вторая ТНУ, куда термальная вода поступает с низкой температурой, и где оптимальными являются средние температуры конденсации, работает только на обеспечение нужд горячего водоснабжения. В межотопительный период термальная вода из скважины минуя первую ТНУ направляется в скважины-теплообменники по отбору тепла сухих горных пород для восстановления теплового поля в горной породе вокруг скважин, и далее из скважин с более низкой температурой поступает во вторую ТНУ. Накопленное в горной породе тепло в отопительный период используется в отдельной ТСТ.

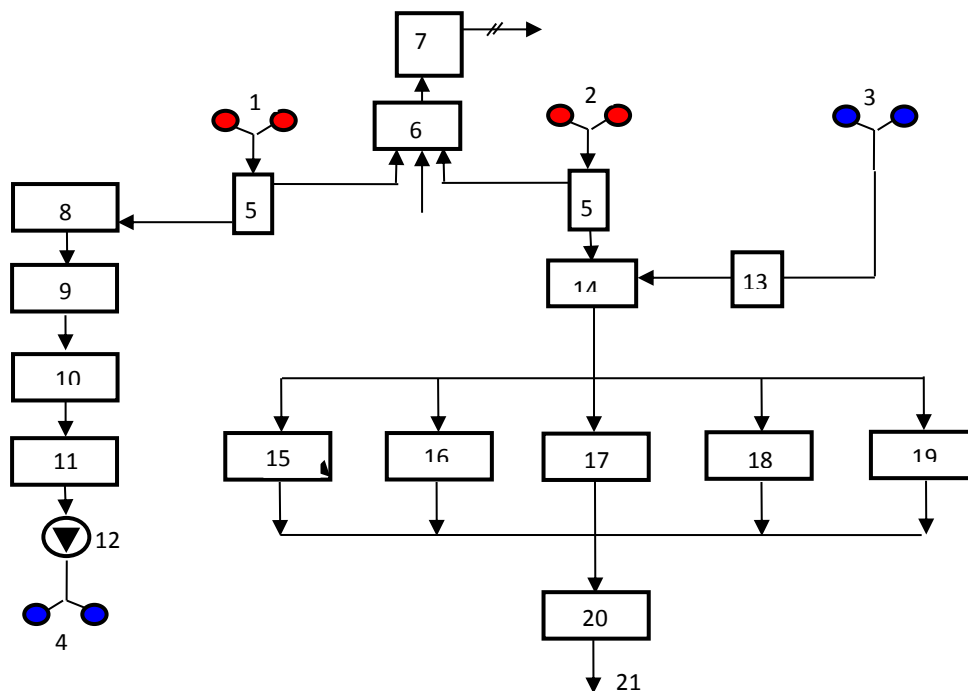


Рис. 2. Схема комплексного использования термальных вод в ЭБК.

1 – скважины № № 2т, 3т ($T = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 192\text{ т/ч}$); 2 – скважины №№ 1т, 4т ($T = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 46\text{ т/ч}$); 3 – скважины №№ 1а, ... 5а ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 263\text{ т/ч}$); 4 – скважины №№ 5т, 6т; 5 – дегазатор; 6 – газораспределительная станция; 7 – газотурбинная установка ($N_{ГТУ} = 1\text{ МВт}$); 8 – отопление жилых зданий; 9 – блочная теплица; 10 – птицефабрика; 11 – обогреваемый грунт; 12 – насосная станция закачки; 13 – аэратор; 14 – смеситель; 15 – блок выращивания молоды осетровых; 16 – блок выращивания товарных осетровых; 17 – блок выращивания микроводорослей; 18 – блок производства х/п дрожжей; 19 – физиотерапевтический блок; 20 – блок фильтров; 21 – сброс в реку.

В приведенной технологии достигается максимальное использование продукции геотермальной скважины, когда одновременно решаются проблемы отопления, горячего и холодного водоснабжения, то есть используется тепловой потенциал термальной воды и собственно сама вода на холодное и горячее водоснабжение. Такие технологические схемы в первую очередь перспективны для малых населенных пунктов, где всегда имеются проблемы отопления и снабжения населения качественной питьевой водой.

В среднем ярусе коллекторы содержат мощную водонапорную систему среднепотенциальных вод (СПВ) с температурой 70 – 130 °С, минерализацией 5 – 35 г/л и дебитами скважин 500 – 5000 м³/сут при избыточных давлениях 0,3 – 1,5 МПа. Потенциальные эксплуатационные ресурсы яруса составляют 1 млн. м³/сут. СПВ осваиваются крайне неэффективно, на геотермальных месторождениях скважины, добывающие такие воды, эксплуатируются только в холодное время года для отопления различных объектов. Эффективное освоение СПВ связано с разработкой передовых технологий двухконтурных систем использования тепла и изучением гидродинамических и тепловых процессов, протекающих в различных элементах систем при эксплуатации.

Полное освоение СПВ возможно при их комплексном каскадно-последовательном использовании на энергетические и водохозяйственные цели. В ИПГ ДНЦ РАН совместно с ОАО «Геотермнефтегаз» разработан проект комплексного использования термальных вод Речнинского геотермального месторождения (Дагестан) в энергобиологическом комплексе (ЭБК). Согласно этому проекту предусматривается организация нескольких взаимосвязанных производств: по выращиванию ранних овощей, культивированию микроводоросли хлорелли, выращиванию молодежи и товарных осетровых. Комплекс также будет включать в себя теплоэнергетический блок, в котором термальная вода будет направляться на обогрев жилых зданий, теплицы, птицефабрики и грунта. Таким образом будет максимально эффективно использоваться тепловой потенциал скважин [3,5]. На рис. 2 приведена принципиальная схема комплексного использования термальных вод Речнинского геотермального месторождения в проекте ЭБК.

В предлагаемой схеме высокотемпературная вода из скважин №№ 2т, 3т поступает в дегазатор, где происходит отделение растворенных газов. Далее вода последовательно направляется на обогрев жилого комплекса, теплицы, птицефабрики и грунта, где происходит максимально эффективное использование теплового потенциала скважин. Отработанная вода после обогрева грунта поступает на насосную станцию для закачки в скважины №№ 5т, 6т. Термальная вода из скважин №№ 1т, 4т также направляется в дегазатор и далее в смеситель, куда из артезианских скважин поступает низкопотенциальная вода, предварительно обогащенная кислородом воздуха в аэраторе. Вода из смесителя поступает в рыбохозяйственный, выращивания микроводорослей, производства хлебопекарных дрожжей и физиотерапевтический блоки. Отработанная вода проходит через фильтры и сбрасывается в реку.

Перспективным направлением использования СПВ является привлечение их для выработки электроэнергии в комбинированных геотермально-парогазовых энергетических системах (ГПЭС), имеющих преимущества и возобновляемых источников и ископаемых топлив [2,6,7]. В ГПЭС термальная вода используется для нагрева низкокипящего рабочего тела, циркулирующего в контуре бинарной ГеоЭС, только до температуры ее испарения. Испарение и перегрев рабочего тела осуществляется за счет тепла выхлопных газов газотурбинной электростанции (ГТЭС). ГПЭС позволяет с высокой эффективностью использовать тепловой потенциал термальные воды и выхлопных газов ГТЭС, а также эксплуатировать геотермальные скважины в непрерывном режиме. Освоение только 20% ресурсов СПВ с применением геотермально-парогазовых технологий позволит довести мощность энергоустановок в регионе до 600 МВт (эл).

Тернаирское геотермальное месторождение на окраине г. Махачкалы наиболее перспективно для строительства на нем ГПЭС. Производительность термоводозабора составляет 20 тыс. м³/сут, средняя устьевая температура термальной воды – 100 °С. Для добычи воды пробурены восемь скважин проектной производительность 2500 м³/сут каждая. В настоящее

время месторождение осваивается крайне неэффективно: эксплуатируются только две скважины, причем в отопительный период, отработанные воды с температурой 60 °С сбрасываются в дренажный канал. Оценочные расчеты показывают, что общая мощность энергоустановок на основе ГПЭС технологии и при полном использовании ресурсного потенциала месторождения может достигать 60 МВт (эл) [8-10].

Необходимо отметить, что ВПАБ относится к газонасыщенному углеводородными газами бассейну термальных вод. Общая газонасыщенность подземных вод бассейна изменяется от 1 до 6 – 7 м³ на 1 м³ воды с отчетливой тенденцией их повышения при увеличении глубины залегания водоносных горизонтов. Использование растворенных углеводородных газов в геотермально-парогазовых технологиях также имеет большие перспективы: улучшение энергетических характеристик энергоустановок позволит решить и экологические проблемы Северокавказского региона.

Одним из путей эффективного вовлечения геотермальных ресурсов в энергетический баланс региона является строительство бинарных ГеоЭС с использованием фонда простаивающих нефтяных и газовых скважин. Капитальные затраты на их реконструкцию для добычи термальной воды значительно ниже затрат на строительство новых скважин. Строительство бинарных ГеоЭС на существующих скважинах повысит энергетическую безопасность и надежность энергоснабжения социально важных объектов, улучшит экологическую обстановку за счет вытеснения органических видов топлива, увеличит долю ВИЭ в энергобалансе региона. В пределах ВПАБ на выработанных нефтегазовых месторождениях имеется более 2000 простаивающих скважин, большинство из которых могут быть успешно использованы для добычи термальной воды. Для 14 выработанных нефтегазовых месторождений проведена оценка строительства бинарных ГеоЭС с ГЦС-технологией. До 30 % генерируемой на таких ГеоЭС электрической мощности затрачивается на циркуляцию теплоносителя в контуре геотермальной циркуляционной системы (ГЦС). Общая полезная мощность ГеоЭС на этих месторождениях достигает более 330 МВт [8]. В дальнейшем необходимо продолжить исследования по усовершенствованию конструкций бинарных ГеоЭС, подбору эффективного теплообменного оборудования, выбору перспективных рабочих агентов нового поколения, разработке новых методов расчета геотермальных энергоустановок и их составных частей.

Наиболее перспективными для освоения являются высокопотенциальные рассольные воды нижнего яруса, сложенного породами мелового, юрского и триасового периодов. К нему приурочены высокоминерализованные термы хлоридно-натриевого и кальциевого состава с минерализацией 60 – 210 г/л и температурами 130 – 220 °С и выше. Газовый фактор в этих водах доходит до 10 м³/м³ и более. Термальные воды являются промышленным гидроминеральным сырьем с высоким содержанием лития, рубидия, цезия, йода, брома, бора, калия, магния и стронция. Потенциальные ресурсы геотермальных вод и рассолов нижнего яруса составляют 2,6 млн. м³/сут. В настоящее время эти ресурсы не используются, хотя на глубинах 3000 – 5500 м выявлено 92 площади с редкометалльными промышленными водами, из которых 55 находятся на территории Дагестана, 29 – в Ставропольском крае и 8 – в Чеченской Республике. К промышленным водам относятся подземные воды, содержащие полезные компоненты или их соединения в количествах, обеспечивающих их рентабельную добычу и переработку.

В современной экономике, ориентированной на высокотехнологичные производства, все более широко применяются редкие элементы, такие как литий, стронций, рубидий и цезий. В высокотемпературных рассолах ВПАБ эти элементы содержатся в промышленных концентрациях и в количествах, достаточных для обеспечения различных отраслей экономики России на дальнюю перспективу.

Показатели минерализации рассолов и содержание в них редких элементов на некоторых площадях ВПАБ с промышленными водами приведены в табл. 1. Наиболее подготовленными к промышленному комплексному освоению являются геотермальные рассолы Берикейского и Тарумовского месторождений и высокоминерализованные воды Южносухокумской

группы газонефтяных скважин Северного Дагестана, В табл. 2 приведено количество продукции, которую можно получить из 1 м³ рассолов этих месторождений.

Предложен ряд технологий с комплексным использованием высокотемпературных рассолов для выработки электроэнергии, теплоснабжения и извлечения ценных растворенных компонентов [11-14]. Под комплексным освоением высокотемпературных рассолов подразумевается использование их теплового потенциала на различные теплоэнергетические нужды и последующее извлечение химических компонентов из охлажденного геотермального рассола. Наиболее перспективно использовать тепловой потенциал для получения электроэнергии, применяя технологии бинарных ГеоЭС на низкикипящих рабочих агентах.

Таблица 1.

Содержание редких элементов в термальных рассолах ВПАБ

№ скв.	Площадь	Интервал перфорации, м	Содержание редких элементов, мг/л				Минерализация, г/л
			Li	Rb	Cs	Sr	
Республика Дагестан							
18	Русский Хутор	3179-3185	37.5	2.25	0.43	750	125
44		3473-3483	44.9	4.4	3.2	1035	121
4	Сухокумск	3255-3257	44.3	3.36	0.61	756	104.8
4	Восточно-Сухокумск	3367-3371	63.7	5.46	0.18	559	133.8
		3691-3695	72.4	3.99		137	
14	Южно-Сухокумск	3291-3295	53.6	3.59	0.69	1169	132
20		3392-3398	50	2.1	0.7	550	127
2	Октябрьская	3383-3390	44	4.3	0.7	243	109
4	Таловская	3443-3455	53.8	5.5	0.9	596	112.4
1	Эмировская	3590-3603	75.4	4.24	1.5		134.4
1	Кумухская	4778-4811	53.9	1.7	0.55		110.5
2	Юбилейная	3909-3911	93	5.54	0.86		125
2	Северо-Кочубеевская	3436-3446	86.8	5.4	0.91	540	119
1	Комсомольская	5078-5084	166	10.4	3	1607	203
1	Тарумовская	5429	210	9.3	5.6	1400	210
6	Дахадаевская	3636-3642	70.3	4.1	0.4	741	131
14	Солончаковая	3640-3646	122.5	5	0.94	625	124
1	Ногайская	3580-3585	66.7	4.6		739	136.4
21	Майская	3627-3635	80	6.03	1.88	790	129.1
6	Равнинная	3716-3720	63.7			529	132
8	Капиевская	3830-3840	55	3.2	2.1	700	130.3
20	Берикей		42	3.4	0.85	520	70
Ставропольский край							
116	Зимняя Ставка		20	0.1	0.489		106
96	Озек- Суат		21.3	1.7	0.1	312	79
27	Ачикулак		26.3	3.02	0.57		
Чеченская Республика							
167	Карабулак-Ачалуки		21	31.2	7.7		
11	Датыхская		160	18.3	3.3		

Рассолы ВПАБ как сырье для химической и редкометалльной отраслей промышленности привлекательны в связи с их неисчерпаемыми запасами и относительно невысокой стоимостью извлечения из них практически всех ценных химических элементов. При комплексном

освоении геотермальных рассолов также существенно снижаются затраты на решение экологических проблем.

При освоении геотермального рассола в геотехнологическом комплексе с получением электроэнергии и извлечением химических компонентов отпадает необходимость в обратной закачке отработанного и опресненного геотермального ресурса, что приведет к дополнительному приращению мощности ГеоЭС благодаря исключению энергетических затрат на его циркуляцию. Опресненная вода на выходе из геотехнологического комплекса может использоваться для различных хозяйственных целей. Это очень важно для аридного Северокавказского региона, где остро ощущается дефицит в пресной воде, особенно в его равнинной части в пределах ВПАБ.

Таблица 2.

Количество продукции (кг) из 1 м³ рассолов

Продукт	Месторождение		
	Тарумовское	Южносухокумское	Берикейское
Карбонат лития (Li_2CO_3)	1.0	0.2	0.2
Магнезия жженая (MgO)	1.3	1.1	0.4
Карбонат кальция (CaCO_3)	23.7	18.2	2.6
Соль пищевая (NaCl)	133.1	77.4	58.2

Комплексное освоение высокотемпературных рассолов только одного Тарумовского месторождения позволит решить проблему импортозамещения, полностью обеспечить потребности России в карбонате лития и пищевой соли.

Выводы

1. Многолетние исследования по изучению низкопотенциальных термальных вод свидетельствуют об остроте проблемы снабжения качественной питьевой водой густонаселенного Северокавказского региона, где в большинстве населенных пунктов единственным источником водоснабжения являются подземные артезианские воды, содержащие различные загрязнители.

2. Строительство геотермально-парогазовых установок позволит эффективно использовать среднепотенциальные термальные воды для выработки электроэнергии, добиться более глубокого срабатывания температуры термальной воды, что важно для улучшения экономических показателей геотермального производства, и наиболее эффективно утилизировать тепло выхлопных газов ГТЭС.

3. Одним из путей эффективного вовлечения геотермальных ресурсов в энергетический баланс Северокавказского региона является строительство бинарных ГеоЭС с использованием простаивающих нефтяных и газовых скважин. Капитальные затраты на их реконструкцию для добычи термальной воды значительно ниже затрат на строительство новых скважин. Строительство бинарных ГеоЭС на существующих скважинах повысит энергетическую безопасность и надежность энергоснабжения социально важных объектов, улучшит экологическую обстановку благодаря вытеснению органических видов топлива, увеличит долю ВИЭ в энергобалансе региона.

4. Благодаря комплексному освоению высокотемпературных рассолов ВПАБ будут решены значительные проблемы электроснабжения региона, а также проблемы импортозамещения, полностью обеспечены потребности России в пищевой и технической соли, карбонате лития и солях других редких элементов.

Литература:

1. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М.: Наука, 2001. 260 с.
2. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
3. Освоение низкопотенциального геотермального тепла / А.Б. Алхасов, М.Г. Алишаев, Д.А. Алхасова, А.Г. Каймаразов, М.М. Рамазанов. М.: Физматлит, 2012. 280 с.
4. Алхасов А.Б. Технологии комплексного освоения геотермальных ресурсов Северокавказского региона // Теплоэнергетика, 2018, № 3, с. 31-35. DOI: 10.1134/S0040363618030025.
5. Алиев Р.М., Алхасов А.Б., Ибрапилов М.И., Бадавов Г.Б. Геотермальные проекты Республики Дагестан, как объект привлечения инвестиций / Труды Межд. конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Т.1. Махачкала, 2005. С.118-130.
6. Алхасова Д.А., Алхасов Б.А. Использование среднепотенциальных геотермальных ресурсов для выработки электроэнергии // Материалы 2 Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2010. с. 233 – 238.
7. Алхасов Б.А. Использование низкотемпературных термальных вод для выработки электроэнергии // Материалы V Межд. конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и X Школы молодых ученых «актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени чл.- корр. РАН Э.Э. Шпильрайна. Т 2. 2017. Махачкала. С. 54-67.
8. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Оценка эффективности создания бинарных геотермальных энергоустановок с использованием отработанных нефтяных и газовых скважин на Юге России // Теплоэнергетика, 2018, № 2. С. 24-32. DOI: 10.1134/S0040363618020017.
9. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Перспективные технологии освоения геотермальных ресурсов // Известия РАН. Энергетика, № 5, 2014, с. 144-157.
10. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Современное состояние и перспективы освоения геотермальных ресурсов Северокавказского региона // Теплоэнергетика, 2014, № 6. С. 28-34. DOI: 10.1134/S0040363614030023.
11. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А. Перспективы комплексного освоения высокопараметрических геотермальных рассолов // Теплоэнергетика. 2015. № 6. С. 11-17. DOI: 10.1134/S0040363615060016.
12. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А. Перспективы освоения высокотемпературных высокоминерализованных ресурсов Тарумовского геотермального месторождения// Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 25-30. DOI: 10.1134/S0040363616060011.
13. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А. Технологии освоения высокоминерализованных геотермальных ресурсов // Теплоэнергетика. 2017. № 9. С. 17-24. DOI: 10.1134/S0040363617090016.
14. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Теплообменники для утилизации тепла высокотемпературных геотермальных рассолов // Теплоэнергетика, 2018, № 3. С. 36 - 41. DOI: 10.1134/S0040363618030037.

ТРЁХМЕРНОЕ ПОРШНЕВОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ В МОЩНОЙ ЗАЛЕЖИ

Алишаев М.Г.

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

Аннотация:

Рассмотрена трехмерная задача поршневого вытеснения в двух вариантах: от скважины к контуру и от контура к скважине в мощном горизонтальном однородном круговом пласте. При вытеснении образуются две зоны, разделённые движущимся фронтом. Фильтрация обеих фаз предполагается послойной и осесимметричной, квазиустановившееся распределение давления вдоль вертикали определяется кусочно-линейной функцией. Показывается, что может быть получено точное аналитическое решение, условия на поверхности контакта фаз удовлетворяются, причём движение фронта вытеснения (время прорыва и время добычи смеси обеих фаз) зависит от направления вытеснения.

Вытеснение пластовых жидкостей (нефти или рассолов с растворёнными в них ценными минералами) нагнетанием в залежь морской или речной воды представляет проблему, имеющую многочисленные приложения и требующую всестороннего изучения. На процесс вытеснения влияют многие факторы, как геологические, так и физические, в том числе и свойства жидкостей. В научной литературе предложены различные модели, с учётом ряда факторов, влияющих на процесс вытеснения [1-4]. Недостаточно изученным в теоретическом плане остаётся влияние разности плотностей флюидов на процесс вытеснения, в частности, на охват толщины пласта и профиль фронта вытеснения. Для маломощных (тонких) пластов толщиной порядка нескольких метров влиянием разности плотностей пренебрегают. Для пластов большой толщины, таких как гидротермальные артезианские бассейны в Дагестане, нефтяное месторождение Хасси-Мессауд в Алжире (пласты до 80 м), влияние на охват вытеснением нефти водой по толщине пласта остаётся недостаточно изученной проблемой [5-8].

Современные физические представления о поршневом вытеснении водой нефти отличаются от ранее предложенных теоретических моделей [1,3]. Полное вытеснение нефти не достижимо, и после промывки пласта десятикратным поровым объёмом воды остаётся ещё в пласте неподвижная нефть, называемая остаточной. Доля её зависит от геологического строения пласта и составляет примерно 15-35% от порового объёма. И в девственном нефтяном пласте содержится неподвижная вода, когда то вытесненная пришедшей в залежь нефтью, называемая связанной водой. В долях от порового объёма она составляет обычно от 6% и выше, до 15-30% [2]. Насыщенность связанной водой обозначают s_1 , а максимальную водонасыщенность через s_2 , так что $1-s_2$ и есть остаточная нефть. Проницаемость пласта со связанной водой будем называть проницаемостью по нефти, и обозначать через k_o (oil), а проницаемость в водной зоне с вытесненной нефтью будем называть проницаемостью по воде и обозначать k_w (water). Аналогично, вводим обозначения динамических вязкостей нефти μ_o и воды μ_w , а также их плотностей ρ_o и ρ_w . Таким образом, кроме пористости m , в задачу поршневого вытеснения включаются s_1 , s_2 , k_o , k_w , μ_o , μ_w .

Поршневое вытеснение в горизонтальном пласте предполагаем послойным: скорости обеих фаз направлены горизонтально [8]. Основанием служит тот факт, что составляющие скорости в вертикальном направлении обращаются в нуль у кровли и подошвы, они должны быть в пределах толщины пласта незначительны. Известно также, что значительно чаще в реальных пластах встречаются случаи, когда поперек пласта проницаемость его кратно меньше проницаемости в продольном направлении. Точное решение строится в предположении слоистости течения, т.е. отсутствия вертикальной скорости фильтрации в процессе вытеснения.

Это допущение более естественное, нежели принятое в [1] предположение и равенстве проницаемости поперёк пласта бесконечности. В нашей постановке проницаемость поперёк пласта считается равной нулю, задаются постоянные значения давлений у кровли пласта на контурах нагнетания и добычи. Постановка задачи отличается от таковой в [1] ещё тем, что в режиме вытеснения фильтрационное течение в каждой из зон движения фаз считается установившимся, а пластовое давление – удовлетворяющим уравнению Лапласа. Движение фронта вытеснения рассчитывается согласно точному решению уравнения Лапласа.

Получение простых результатов стало возможным в рамках принятого предположения о слоистом характере вытеснения и квазистационарности процесса перераспределения давления. Для пластового давления принимается, что оно является решением уравнения Лапласа. Влияние разности плотностей в осесимметричном случае оказалось более значительным, чем в случае галереи [8]. Результаты интересны, как с познавательной точки зрения, так и практического применения. И при более точном моделировании с учётом относительных фазовых проницаемостей, полученные оценки, вероятнее всего, сохранятся в большинстве случаев.

Вытеснение от скважины к контуру в круговом пласте.

Такие же результаты, как и для галереи [8], могут быть получены и для осесимметричного вытеснения. В самом деле, при тех же предположениях о слоистом характере вытеснения в пласте удельный расход q на высоте y определяется формулой Дюпюи, обобщённой на случай поршневого вытеснения

$$q(y, t) = \frac{2\pi [\Delta p + (\rho_w - \rho_o) g (h - y)]}{\frac{\mu_w}{k_w} \ln \frac{r(y, t)}{R_c} + \frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{R_k}{r(y, t)}}. \quad (1)$$

Здесь $r(y, t)$ определяет положение движущегося фронта вдоль радиального направления, R_c, R_k – соответственно радиус скважины и радиус контура пласта. Условие баланса объёма жидкости удельного слоя y представится в виде

$$2\pi\phi r(y, t) dr = q(y, t) dt \quad (2)$$

Высота слоя y здесь выступает как параметр. Подставив выражение (1) в эту формулу, видим, что переменные разделяются и уравнение интегрируется и для осесимметричного случая. В качестве начального значения для фронта вытеснения для всех возможных y следует брать $r(y, 0) = R_c$. Прорыв воды по слою y наступит, когда $r(y, t) = R_k$.

Интегрируя (13) с учётом начального условия, получим равенство

$$\begin{aligned} r^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_o}{k_o} - \frac{\mu_w}{k_w} \right) + \frac{\mu_w}{k_w} \ln \frac{r}{R_c} + \frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{R_k}{r} \right) - R_c^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_o}{k_o} - \frac{\mu_w}{k_w} \right) + \frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{R_k}{R_c} \right) \\ = \frac{2t}{\phi} [\Delta p + (\rho_w - \rho_o) g (h - y)] \end{aligned} \quad (3)$$

Положение фронта r выражается через время неявно. Обычно $R_c \ll R_k$, что приводит к незначительному вкладу второго слагаемого в левой части. Движение фронта визуально можно получить, если явно выразить время как функцию координат (r, y) и изобразить изолинии полученной функции. В безразмерных координатах будем иметь

$$\xi = \frac{r}{R_k}, \quad \eta = \frac{y}{h}, \quad \tau = \frac{t}{t_o}, \quad t_o = \frac{\phi \mu_o R_k^2}{2(\rho_w - \rho_o) k_o g h}, \quad \Delta = \frac{\Delta p}{(\rho_w - \rho_o) g h},$$

$$\mu = \frac{\mu_w k_o}{\mu_o k_w}, \quad \varepsilon = \frac{R_c}{R_k}, \quad \tau(\xi, \eta) = \frac{\xi^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \mu \ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi} \right) - \varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon} \right)}{\Delta + 1 - \eta} \quad (4)$$

На рис. 1 даны положения фронта вытеснения через равные промежутки времени. Видно, что в начальные моменты времени фронт проходит быстро и со временем значительно замедляется. Его профили имеют выпуклый характер. Расчётные значения были приняты следующими: радиус контура пласта 200 м; радиус скважины 0.1 м; вязкость воды и нефти 0.4 и 2 мПа·с; проницаемости по воде и нефти $0.2 \cdot 10^{-12}$ и $0.5 \cdot 10^{-12}$ м². Из (15) легко получить формулу для времени прорыва по подошве и кровле пласта, положив $\eta=0$ и $\eta=1$. Качество вытеснения такое же, как и для галереи. Параметры μ и ε приняли соответственно значения 0.5 и 0.0005. Для разных значений Δ получены положения фронта вытеснения созданием массивов данных для безразмерного времени τ .

Из рис. 1 видно, что при малых градиентах давления водонефтяной контакт имеет более пологий вид. С ростом Δ наклон фронта вытеснения становится всё ближе к вертикали, движение фронта по кровле всё меньше отстаёт от его движения вдоль подошвы. При $\Delta > 10$ фронт почти вертикален.

От положения водонефтяного контакта зависит и добываемый объём нефти. При постоянном перепаде давления, которого мы приняли, фильтрационные сопротивления зон различны, изменение размеров зон приводит к изменению дебита. До прорыва вод извлекается чистая нефть, после прорыва вод по подошве извлекается нефть с водой, пока фронт воды не подойдёт к контуру вдоль кровли пласта, после чего добывается одна вода. Задача состоит в том, чтобы до прорыва вод определить меняющийся дебит нефти, после прорыва найти дебит нефти, дебит воды и обводнённость продукции.

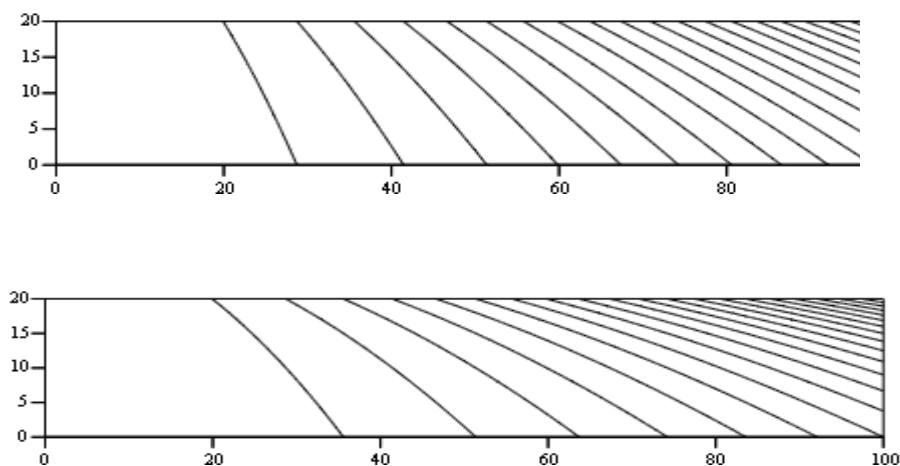


Рис.1. Положения фронта вытеснения через равные промежутки времени. Параметр $\mu=0.5$. Параметр $\Delta=1$ для верхнего рисунка, для нижнего рисунка он равен 0.5. Деления вдоль горизонтали и вертикали по 2 м.

Сначала из (4) определяем времена прорыва воды по подошве и кровле пласта, подставив соответственно вместо координат значения $\xi=1$, для подошвы $\eta=0$, а для кровли $\eta=1$. Получим

$$\tau_n = \frac{\left(\frac{1-\mu}{2} + \mu \ln \frac{1}{\varepsilon}\right) - \varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon}\right)}{\Delta + 1}, \quad \frac{\tau_\kappa}{\tau_n} = \frac{\Delta + 1}{\Delta}. \quad (5)$$

Времена эти от параметров задачи Δ , μ и ε , числители в выражениях одинаковы, причем члены с квадратами ε могут быть отброшены при проведении расчётов вручную. Для случая галереи аналогичные времена определялись формулами (5). Отношение длительности водного периода к длительности всего процесса вытеснения (качество охвата вытеснением) в осесимметричном случае составит

$$\frac{\tau_\kappa - \tau_n}{\tau_\kappa} = \frac{1}{\Delta + 1}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что отношение длительности водного периода к длительности безводного периода будет одинаково, если одинаков параметр Δ .

Получим точную формулу зависимости от времени τ текущего объёма добываемой нефти в безводный период $0 < \tau < \tau_n$. Положение фронта вытеснения на момент времени τ определяется из (4), которую представим в виде

$$f(\xi) = (\Delta + 1 - \eta)\tau, \quad f(\xi) = \xi^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \mu \ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi} \right) - \varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (7)$$

Для каждого фиксированного в интервале $0 < \tau < \tau_n$ значения времени, и выбранных значений η в интервале $0 < \eta < 1$, соответствующее значение ξ находится итерационной процедурой или просто обращением к процедуре решения уравнения в пакете Mathcad. Таким путем могут быть вычислены массивы точек на фронте вытеснения для ряда моментов времени. При $\eta=0$ получим значение ξ_n для подошвы, а при $\eta=1$ получим положение фронта вытеснения на кровле ξ_κ . Это крайние точки фронта вытеснения. Чтобы получить фронт вытеснения для заданного τ , находим корни уравнения (7) для выбранного массива точек η_i , расположенных равномерно в интервале $0 < \eta < 1$. На рис. 2 показано движение точек фронта вытеснения по подошве пласта и её кровле до прорыва воды.

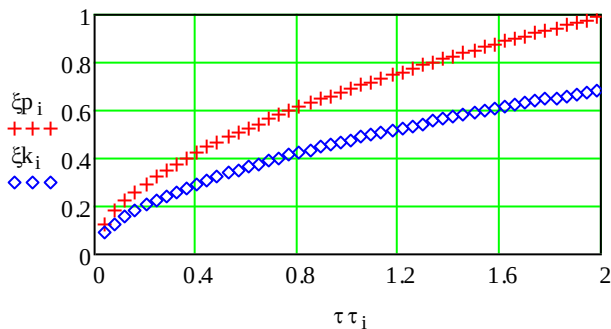


Рис. 2. Движение фронта вытеснения по подошве (верхняя линия) и кровле (нижняя линия) пласта от начала нагнетания до прорыва по подошве. Принятые значения параметров: $\Delta=1$; $\mu=0.5$; $\varepsilon=0.0005$; $N=50$. Время прорыва вод по подошве τ_n разделено на N равных частей.

Интегрированием (1) по y и последующим переходом к безразмерному виду имеем для текущей добычи пластовой нефти до прорыва воды квадратуру

$$Q_o(\tau) = q_0 h \int_0^1 \frac{\Delta + 1 - \eta}{\mu \ln \frac{\xi(\eta, \tau)}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi(\eta, \tau)}} d\eta, \quad q_0 = \frac{2\pi k_o}{\mu_o} (\rho_w - \rho_o) gh \quad (8)$$

Здесь q_0 характерное значение дебита для нефтяного пласта на метр его мощности. Для вычисления интеграла удобно от переменной интегрирования η перейти к новой переменной ξ , представляющей собой положение фронта вытеснения при рассматриваемом моменте времени. Такой переход позволяет выполнить формула (7), если явно выразить η через горизонтальную координату ξ фронта вытеснения, и сделать ξ переменной интегрирования. При этом преобразовании вносится особенность в начальный момент при $\tau \rightarrow 0$, когда фронт становится вертикальным. После выкладок, получим выражение

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} \int_{\xi_k}^{\xi_n} f(\xi) 2\xi d\xi. \quad (9)$$

Интегрирование удаётся провести по частям. Для дебита нефти имеем

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{8\tau^2} \left\{ \begin{aligned} &3(1-\mu)(\xi_n^4 - \xi_k^4) + 4\xi_n^4 \left(\mu \ln \frac{\xi_n}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi_n} \right) - 4\xi_k^4 \left(\mu \ln \frac{\xi_k}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi_k} \right) - \\ &- 8\varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon} \right) (\xi_n^2 - \xi_k^2) \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

Эта формула имеет особенность в начальный момент времени типа 0/0, но вычисления в пакете Mathcad по (9) и (10) показали полное совпадение результатов.

Для начального момента дебит нефти вычисляется непосредственно по (8), ибо для фронта вытеснения $\xi = \varepsilon$ и знаменатель имеет значение $\ln(1/\varepsilon)$. Начальное значение дебита нефти составляет

$$Q_o(0) = q_0 h \int_0^1 \frac{\Delta + 1 - \eta}{\ln(1/\varepsilon)} d\eta = \frac{q_0 h}{\ln(1/\varepsilon)} \cdot \left(\Delta + \frac{1}{2} \right). \quad (11)$$

На рис. 9.5 представлен отнесённый к начальному значению безразмерный дебит для параметров $\Delta=1$, $\varepsilon=0.0005$ и $\mu=0.5$. Крутой рост в начальный момент связан с прохождением призабойной зоны скважины, на которую приходится основное фильтрационное сопротивление. Временные шаги равномерные, первый шаг графика соответствует сотой доли времени прорыва по подошве, и дебит растёт от 1 до 1.5.

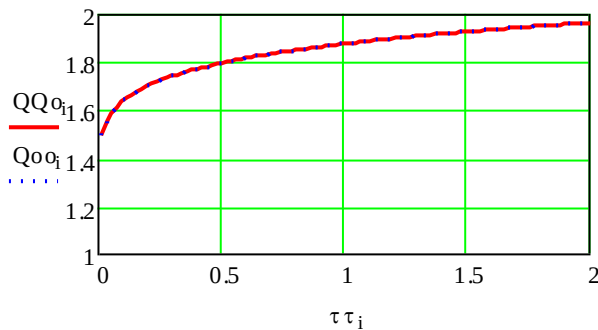


Рис 3. График изменения отношения дебита нефти к его значению в начальный момент для параметра $\mu=0.5$. Сплошная линия Q/Q_0 построена по (10), пунктирная линия Q_0 построена по (9) численной квадратурой.

При $\mu=1$ дебит нефти до прорыва воды остаётся постоянным. Это связано с тем, что в формуле (8) знаменатель принимает постоянное значение. При $\mu>1$ дебит нефти со временем снижается, в начале процесса также резко, почти скачкообразно. Для значений μ , близких к 1, изменение дебита нефти к моменту прорыва воды почти обратно пропорционально значению μ .

Процесс обводнения длится от прорыва вод по подошве до полного вытеснения нефти в кровельной части, т.е. в интервале $\tau_n < \tau < \tau_k$. Обводнённую толщину пласта $\eta_1(\tau)$ на выходе получим из (4) при $\xi = 1$, причём $\eta_1(\tau_n) = 0$, $\eta_1(\tau_k) = 1$. Для периода обводнения имеем зависимость роста безразмерной толщины заводнения на контуре кругового пласта

$$\eta_1(\tau) = 1 + \Delta - \frac{(1-\mu)(1-\varepsilon^2) + (\mu-\varepsilon^2) \ln \frac{1}{\varepsilon^2}}{2\tau}. \quad (12)$$

Это значит, что $\eta_1(\tau)$ представляется куском гиперболы как функция времени. Например, при $\Delta = 1$, $\mu = 0.5$, $\varepsilon = 0.0005$ формула приобретает вид $\eta_1(\tau) = 2 - 8.1/2\tau$. В заводнённой части толщины при $0 < \eta < \eta_1(\tau)$ добывается только вода. Удельный расход воды (12) не зависит от высоты η в этом интервале из-за отсутствия разности плотностей на входе и выходе. Выражение удельного расхода воды в безразмерном виде легко находится умножением удельного расхода при $\eta = \eta_1(\tau)$ на толщину воды $\eta_1(\tau)$,

$$q_w(\eta, \tau) = q_0 \cdot \frac{\Delta + 1 - \eta}{\mu \ln(1/\varepsilon)}, \quad q_0 = \frac{2\pi k_o (\rho_w - \rho_o) gh}{\mu_o}. \quad (13)$$

Для текущего объёма добываемой воды в водный период при $\tau_n < \tau < \tau_k$ получим

$$Q_w(\tau) = \eta_1(\tau) q(\eta_1, \tau) = q_0 h \cdot \frac{[\Delta + 1 - \eta_1(\tau)] \eta_1(\tau)}{\mu \ln(1/\varepsilon)}. \quad (14)$$

Верхняя часть пласта $\eta_1(\tau) < \eta < 1$ отдаёт чистую нефть, текущий объём нефти зависит от положения фронта вытеснения. Интегрируем (8) по переменной η от значения η_1 до 1, чтобы получить текущий объём нефти

$$Q_o(\tau) = q_0 h \int_{\eta_1(\tau)}^1 \frac{\Delta + 1 - \eta}{\mu \ln \frac{\xi(\eta, \tau)}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi(\eta, \tau)}} d\eta. \quad (15)$$

В формуле (15) под $\xi(\eta, \tau)$ подразумевается радиальная координата фронта вытеснения для моментов времени $\tau_n < \tau < \tau_k$ и высот слоя $\eta_1 < \eta < 1$. Для фиксированного времени, и монотонной зависимости ξ от η на фронте вытеснения, вместо интегрирования по η может быть введено интегрирование по переменной ξ , как оно было сделано для безводного дебита нефти. Пределы интегрирования переменной ξ будут уже другие: $\xi = 1$ соответствует $\eta = \eta_1(\tau)$, $\xi = \xi_k$ соответствует $\eta = 1$, т.е. движению фронта по кровле пласта

$$f(\xi_k) = \tau \cdot \Delta \quad (16)$$

Здесь функция f определена формулой (7). Найденное значение из (16) для положения фронта вытеснения ξ_k надо подставить в (8), получить удельную добычу нефти $q_o(\eta, \tau)$ как функцию η для данного времени, и, проинтегрировав от $\eta = \eta_1$ до $\eta = 1$, получить полную текущую добычу нефти $Q_o(\tau)$. В итоге имеем выражение, почти такое же, как и (9),

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} \int_{\xi_k}^1 f(\xi) 2\xi d\xi, \quad (17)$$

с той лишь разницей, что верхний предел есть 1. Оно интегрируемо, получим аналог (10)

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{8\tau^2} \left\{ \begin{aligned} &3(1-\mu)(1-\xi_k^4) + 4\mu \ln \frac{1}{\varepsilon} - 4\xi_k^4 \left(\mu \ln \frac{\xi_k}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi_k} \right) - \\ &- 8\varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon} \right) (1-\xi_k^2) \end{aligned} \right\}. \quad (18)$$

Для проведения вычислений была составлена соответствующая программа в пакете Mathcad. В качестве примера приводим круговой пласт с $R_k = 200$ м, толщиной $h = 40$ м, вязкость воды и нефти $\mu_w = 0.4$ и $\mu_o = 2$ мПа·с, проницаемости по воде и нефти $0.2 \cdot 10^{-12}$ и $0.5 \cdot 10^{-12}$ м², пористость $m = 0.2$, вытесняемая подвижная пористость $\phi = 0.1$. Радиус скважины был принят равным $R_c = 0.1$ м, так что $\varepsilon = 0.0005$, член с ε^2 в (21) можно и отбросить. Разность плотностей воды и нефти принята 360 кг/м³. Параметр Δ варьировался, рассматривались варианты $\Delta = 1$ и $\Delta = 0.5$.

Обводнение произошло при $\tau_n = 2.025$ и закончилось при $\tau_k = 4.05$. Кривая обводнения рассчитывалась для времён от τ_n до τ_k делением этого промежутка на $N = 100$ частей, что потребовало введение массивов для положения крайних точек фронта вытеснения: на выходе $\eta_1(\tau_i)$ и на кровле $\xi_k(\tau_i)$. Первый массив вычисляется по формуле (18), вычисление второго массива требует построения итерационного процесса или обращения к процедуре нахождения корня уравнения (27) в виде $\xi_{ki} = \text{root}(f(\xi) - \tau_i \cdot \Delta, \xi, \varepsilon, 1)$.

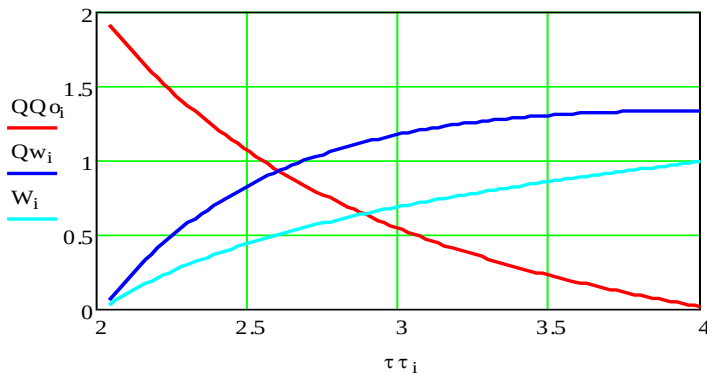


Рис. 4. Кривые снижения добычи нефти Q_o , роста добычи воды Q_w , и роста обводнённости продукции W в осесимметричной задаче вытеснения: $\Delta=1$; $\mu=0.5$; $\varepsilon=0.0005$.

По формулам (14) и (15) вычислялись массивы текущих объёмов воды и нефти, по ним

далее определялся массив текущей обводнённости по формуле

$$W(\tau) = \frac{Q_w(\tau)}{Q_w(\tau) + Q_o(\tau)}, \quad \tau_n < \tau < \tau_k. \quad (19)$$

На рис. 4 приведены графики, созданные в пакете Mathcad. Этот рисунок показывает, как будет происходить процесс обводнения кругового контура с центром в нагнетательной скважине. Видно, что кривые роста воды и обводнённости носят выпуклый характер. Оно характерно для параметра $\mu < 1$. Они превращаются в прямые линии при $\mu = 1$. Случай $\mu > 1$ меняет выпуклость кривых на вогнутость. После обводнения дебит воды меньше дебита нефти в момент обводнения по подошве, что объясняется исчезновением гравитационной составляющей вытеснения. Снижение параметра Δ растягивает время эксплуатации и процесс обводнения. При $\Delta = 0$ процесс обводнения длится бесконечно долго.

Интересно рассмотреть и противоположный случай, как будет происходить процесс обводнения в случае, когда вытеснение происходит от контура к добычной скважине с вертикальным интервалом притока. Для галереи без разницы, картина вытеснения обратима. Но для кругового пласта ситуация меняется, осевая симметрия, скорее всего, изменит процесс вытеснения, приведённый на рисунках выше.

Вытеснение в круговом пласте от контура к скважине

Изменим приведённое выше изложение применительно к противоположному процессу вытеснения водой нефти. Удельный расход q на высоте y определится изменённой формулой (1), которая теперь запишется почти в том же виде, только вязкости меняются местами, а падение давления происходит от контура к скважине, и перепад давления постоянен по величине до прорыва воды на уровне y

$$q(y, t) = \frac{2\pi [\Delta p + (\rho_w - \rho_o) g (h - y)]}{\frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{r(y, t)}{R_c} + \frac{\mu_w}{k_w} \ln \frac{R_k}{r(y, t)}}. \quad (20)$$

Здесь $r(y, t)$ определяет положение движущегося фронта вдоль радиального направления, однако в начальный момент $r(y, 0) = R_k$, а равенство $r(y, t) = R_c$ определяет обводнение на уровне координаты y . Условие баланса объёма жидкости на фронте для единицы толщины на уровне y представится в том же виде (2): $-2\pi \phi r(y, t) dr = q(y, t) dt$. Подставив выражение (20) в (2), видим, что уравнение также интегрируется.

Интегрируя по r с учётом нового начального условия от R_k , получим аналог (3) для случая послойного стягивания контура воды к скважине

$$R_k^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_w}{k_w} - \frac{\mu_o}{k_o} \right) + \frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{R_k}{R_c} \right) - r^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_w}{k_w} - \frac{\mu_o}{k_o} \right) + \frac{\mu_o}{k_o} \ln \frac{r}{R_c} + \frac{\mu_w}{k_w} \ln \frac{R_k}{r} \right) = \frac{2t}{\phi} [\Delta p + \Delta \rho g (h - y)] \quad (21)$$

Из сравнения видно, что не только вязкости поменялись местами. Первое слагаемое содержит радиус контура, который намного больше радиуса скважины. Положение фронта выражается через время неявно. Движение фронта визуальнее получим, выразив время как функцию радиуса r и высоты над подошвой пласта y , и изобразив изолинии полученной функции. Безразмерные координаты, время и параметры вводим согласно (4). Для безразмерного времени движения фронта тогда получим новое выражение

$$\tau(\xi, \eta) = \frac{\left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) - \left(\ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \mu \ln \frac{1}{\xi} - \frac{1-\mu}{2} \right) \xi^2}{\Delta + 1 - \eta} \quad (22)$$

Найденное выражение несколько отличается от (4), где рассматривается движение фронта от скважины к контуру. Время прорыва воды здесь определяется подстановкой в (22) значения $\xi = \varepsilon$. Прорыв по подошве определится при $\eta = 0$, по кровле – при $\eta = 1$. Для этих времён прорыва воды по подошве τ_n и полного обводнения скважины τ_k получаем

$$\tau_n = \frac{\left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) - \left(\mu \ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) \varepsilon^2}{\Delta + 1}, \quad \frac{\tau_k}{\tau_n} = \frac{\Delta + 1}{\Delta}. \quad (23)$$

Из сравнения формул (5) и (23) видно, что качество вытеснения сохраняется, отношение водного периода к безводному периоду определяется только параметром Δ . Что же касается времён вытеснения, то они определяются функциями параметров μ и ε в числителях (16) и (34) и различны для вытеснения в противоположных направлениях. Они соответствуют временам прорыва по подошве при отсутствии перепада давления. В направлении от скважины к контуру $f_1(\mu, \varepsilon)$ и обратно $f_2(\mu, \varepsilon)$ определяются формулами

$$f_1(\mu, \varepsilon) = \left(\frac{1-\mu}{2} + \mu \ln \frac{1}{\varepsilon} \right) - \varepsilon^2 \left(\frac{1-\mu}{2} + \ln \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (24)$$

$$f_2(\mu, \varepsilon) = \left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) - \varepsilon^2 \left(\mu \ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right).$$

На рис. 5 приведены графики этих функций при $\varepsilon = 0.0005$ и $0.2 < \mu < 5$. Как видно, при вытеснении нефти от контура к скважине процесс менее восприимчив к параметру μ .

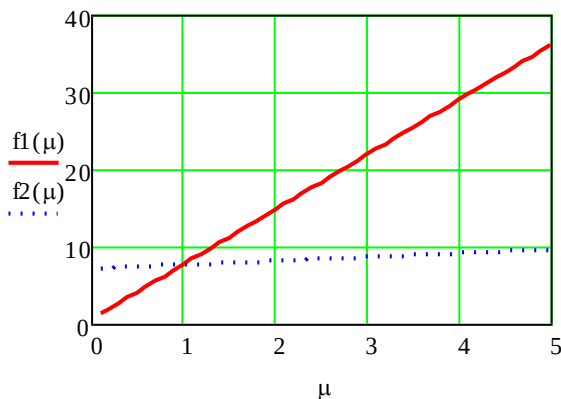


Рис. 5. Безразмерное время прорыва вод вдоль подошвы пласта при $\Delta = 0$ в отсутствие динамического перепада давления, под действием сил гравитации. Сплошная линия соответствует вытеснению от скважины к контуру. Линейный характер функций от μ видно по формулам (35).

ляют

Изолинии зависимости (22) определяют положение фронта вытеснения на фиксированный момент времени. На рис. 6 даны положения фронта вытеснения через равные промежутки времени. Видно, что в начальные моменты времени фронт медленно, и со временем значительно быстрее. Профили фронта имеют вогнутый характер.

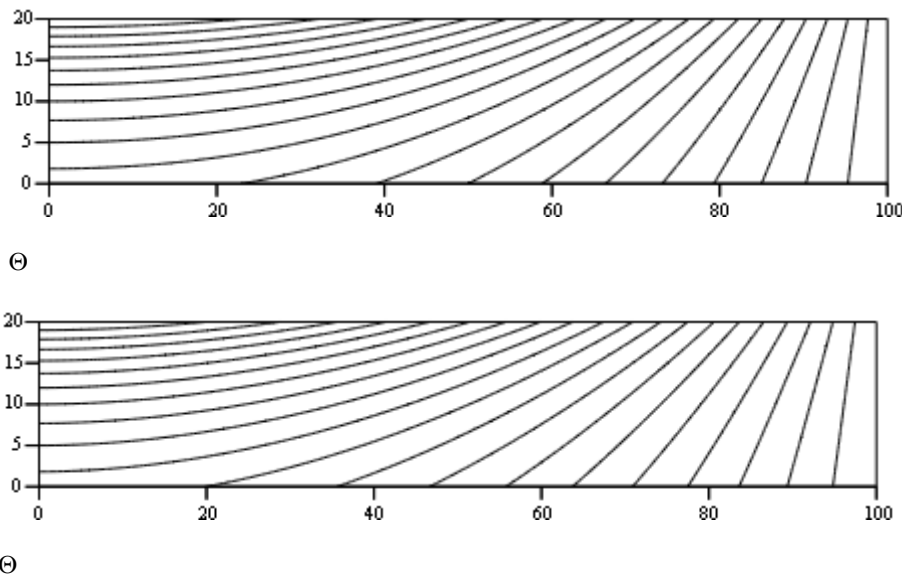


Рис 6. Последовательные положения фронта вытеснения от контура к скважине. В обоих случаях $\Delta=1$, $\varepsilon=0.0005$. Верхний рисунок для $\mu=0.5$, нижний для случая $\mu=2$.

Получим точную формулу зависимости от времени τ текущего объёма добываемой нефти в безводный период $0 < \tau < \tau_n$. Положение фронта вытеснения от контура к скважине на момент времени τ определяется из (22), которую представим в виде

$$f(\xi) = (\Delta + 1 - \eta)\tau, \quad f(\xi) = \left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) - \left(\ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \mu \ln \frac{1}{\xi} - \frac{1-\mu}{2} \right) \xi^2. \quad (25)$$

До прорыва по подошве, в интервале времен $0 < \tau < \tau_n$, для выбранных значений η в интервале $0 < \eta < 1$, соответствующее значение ξ находится обращением к процедуре решения уравнения в пакете Mathcad. При $\eta=0$ получим значение ξ_n для подошвы, а при $\eta=1$ получим положение фронта вытеснения на кровле ξ_k . Это крайние точки фронта вытеснения. Чтобы получить движение этих крайних точек во времени, находим корни уравнений $f(\xi) - (\Delta + 1) \cdot \tau = 0$ (для подошвы) и $f(\xi) - \Delta \cdot \tau = 0$ (для кровли) в моменты времени, расположенные равномерно в интервале $0 < \tau < \tau_n$. На рис. 7 показано движение точек фронта вытеснения по подошве пласта и её кровле до прорыва воды.

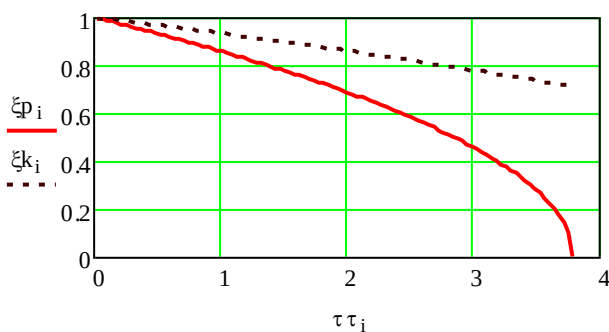


Рис. 7. Движение фронта вытеснения по подошве (нижняя линия) и кровле (верхняя линия) пласта от начала нагнетания до прорыва воды по подошве. Принятые значения параметров: $\Delta=1$; $\mu=0.5$; $\varepsilon=0.0005$; $N=100$. Время прорыва вод по подошве τ_n разделено на N равных частей.

Интегрированием (20) по η и последующим переходом к безразмерному виду имеем для текущей добычи пластовой нефти до прорыва воды выражение

$$Q_o(\tau) = q_0 h \int_0^1 \frac{\Delta + 1 - \eta}{\ln \frac{\xi(\eta, \tau)}{\varepsilon} + \mu \ln \frac{1}{\xi(\eta, \tau)}} d\eta, \quad q_0 = \frac{2\pi k_o}{\mu_o} (\rho_w - \rho_o) gh \quad (26)$$

Здесь q_0 характерное значение дебита для нефтяного пласта, отнесённый на метр его мощности. Оно такое же, как и в формуле (8), лишь параметр μ в интеграле при втором слагаемом. Интеграл вычисляется, если от переменной интегрирования η перейти к переменной ξ ,

представляющей собой положение фронта вытеснения при рассматриваемом моменте времени. Такой переход позволяет выполнить формула (25), если явно выразить η через горизонтальную координату ξ фронта вытеснения, и сделать ξ переменной интегрирования. При этом преобразовании вносится особенность в начальный момент при $\tau \rightarrow 0$, когда фронт вертикален. После выкладок, аналогичных случаю вытеснения от скважины к контуру (9), получим ту же формулу, где функция $f(\xi)$ определяется (25),

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} \int_{\xi_k}^{\xi_n} f(\xi) 2\xi d\xi. \quad (27)$$

Интегрирование проводится по частям. Для безводного дебита нефти имеем

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} [F(\xi_k) - F(\xi_n)], \quad (28)$$

$$F(\xi) = \left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) \xi^2 - \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \mu \ln \frac{1}{\xi} \right) \xi^4 + \frac{3}{8} (1-\mu) \xi^4.$$

Здесь определённый интеграл (27) представлен как разность первообразной для подынтегральной функции на подошве и кровле, причём $\xi_n < \xi_k$. Для начального момента дебит нефти вычисляется непосредственно по (8), ибо для фронта вытеснения $\xi = \varepsilon$ и знаменатель имеет значение $\ln(1/\varepsilon)$. Начальное значение дебита нефти снова можно считать по формуле (11)

$$Q_o(0) = \frac{q_0 h}{\ln(1/\varepsilon)} \cdot \left(\Delta + \frac{1}{2} \right).$$

На рис. 8 представлен график первообразной, которая является монотонно растущей функцией, причём в начальный момент весьма медленно. Поскольку вытеснение сначала затрагивает далёкие от призабойной области зоны, где давление мало меняется, то и влияние на безводный дебит нефти при таком вытеснении оказывается слабым.

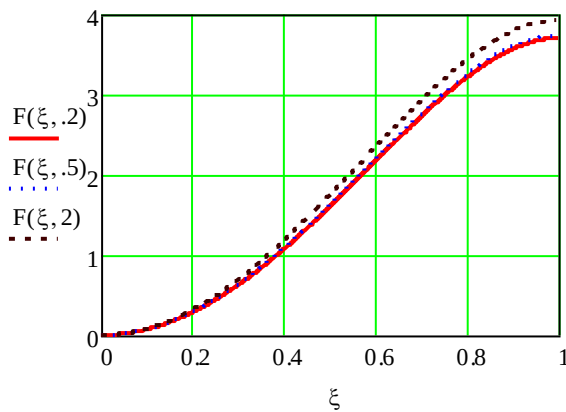


Рис 8. График первообразной $F(\xi)$ для различных значений $\mu=0.2, 0.5$ и 2 согласно формуле (27). Параметр μ слабо влияет на поведение $F(\xi)$.

При $\mu=1$ дебит нефти до прорыва воды остаётся постоянным. Это связано с тем, что в формуле (37) в этом случае знаменатель принимает постоянное значение. При $\mu>1$ дебит нефти со временем снижается из-за увеличения водной области и большего фильтрационного сопротивления в ней. При $\mu<1$ водная зона

имеет меньшее фильтрационное сопротивление, расширение зоны воды приводит к увеличению дебита. Но при вытеснении от контура к скважине до прорыва воды дебит меняется мало, так как основная часть фильтрационного сопротивления сосредоточена в воронке депрессии. В первом случае нагнетания воды в скважину дебит в начальный момент резко меняется в зависимости от значений μ в ту или иную сторону. Сосчитанные по формулам (27) и (28) значения дебитов почти совпадали и близки к константе.

Процесс обводнения скважины длится от прорыва вод по подошве до прорыва воды в кровельной части, т.е. в интервале времён $\tau_n < \tau < \tau_k$. Найдём обводнённую толщину пласта $\eta_1(\tau)$ в скважине. Его получим из (36) при $\xi = \varepsilon$, причём $\eta_1(\tau_n) = 0$, $\eta_1(\tau_k) = 1$. Для роста безразмерной толщины заводнения на контуре кругового пласта получим

$$\eta_1(\tau) = \Delta + 1 - \frac{f(\varepsilon)}{\tau} = \Delta + 1 - \frac{(1-\mu\varepsilon^2) \ln \frac{1}{\varepsilon^2} - (1-\mu)(1-\varepsilon^2)}{2\tau}. \quad (29)$$

Это значит, что $\eta_1(\tau)$ представляется куском гиперболы как функция времени. При $\Delta = 1$, $\mu = 0.5$, $\varepsilon = 0.0005$ формула приобретает вид $\eta_1(\tau) = 2 - 14.7/2\tau$. В заводнённой части толщины при $0 < \eta < \eta_1(\tau)$ добывается только вода. Удельный расход воды не зависит от высоты η в этом интервале из-за отсутствия разности плотностей на входе и выходе. Выражение удельного расхода воды в безразмерном виде находится умножением удельного расхода при $\eta = \eta_1(\tau)$ на толщину воды $\eta_1(\tau)$,

$$q_w(\eta, \tau) = q_0 \cdot \frac{\Delta + 1 - \eta}{\mu \ln(1/\varepsilon)}, \quad q_0 = \frac{2\pi k_o (\rho_w - \rho_o) gh}{\mu_o}. \quad (30)$$

Для текущего объёма добываемой воды в водный период при $\tau_n < \tau < \tau_k$ получим

$$Q_w(\tau) = \eta_1(\tau) q(\eta_1, \tau) = q_0 h \cdot \frac{[\Delta + 1 - \eta_1(\tau)] \eta_1(\tau)}{\mu \ln(1/\varepsilon)}. \quad (31)$$

Верхняя часть пласта $\eta_1(\tau) < \eta < 1$ отдаёт чистую нефть, текущий объём нефти зависит от положения фронта вытеснения. Интегрируем (31) по безразмерной переменной η от значения η_1 до 1, чтобы получить текущий объём нефти

$$Q_o(\tau) = q_0 h \int_{\eta_1(\tau)}^1 \frac{\Delta + 1 - \eta}{\mu \ln \frac{\xi(\eta, \tau)}{\varepsilon} + \ln \frac{1}{\xi(\eta, \tau)}} d\eta. \quad (32)$$

В формуле (32) под $\xi(\eta, \tau)$ подразумевается радиальная координата фронта вытеснения для моментов времени $\tau_n < \tau < \tau_k$ и высот слоя $\eta_1 < \eta < 1$. Для фиксированного времени и монотонной зависимости положения фронта $\xi(\eta)$, вместо интегрирования по η , можно ввести интегрирование по переменной ξ , как оно было сделано для безводного дебита нефти. Пределы интегрирования переменной ξ будут уже другие: $\xi = 1$ соответствует $\eta = \eta_1(\tau)$, $\xi = \xi_k$ соответствует $\eta = 1$, т.е. движению фронта по кровле пласта. Найденное значение для положения фронта вытеснения ξ для интервала $\eta_1 < \eta < 1$ надо подставить в (32) и, проинтегрировав от $\eta = \eta_1$ до $\eta = 1$, получим полную текущую добычу нефти $Q_o(\tau)$. В итоге имеем выражение, почти такое же, как и (27),

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} \int_{\xi_k}^1 f(\xi) 2\xi d\xi, \quad (33)$$

с той лишь разницей, что верхний предел есть 1. Оно интегрируемо, получим аналог (10)

$$Q_o(\tau) = \frac{q_0 h}{\tau^2} [F(\xi_k) - F(\varepsilon)], \quad (34)$$

$$F(\xi) = \left(\ln \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1-\mu}{2} \right) \xi^2 - \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi}{\varepsilon} + \mu \ln \frac{1}{\xi} \right) \xi^4 + \frac{3}{8} (1-\mu) \xi^4$$

В качестве примера приводим круговой пласт с радиусом контура $R_k = 200$ м, толщиной $h = 40$ м, вязкость воды и нефти $\mu_w = 0.4$ и $\mu_o = 2$ мПа·с, проницаемость по воде и по нефти $0.2 \cdot 10^{-12}$ и $0.5 \cdot 10^{-12}$ м², пористость $m = 0.2$, вытесняемая подвижная пористость $\phi = 0.1$. Радиус скважины был принят равным $R_c = 0.1$ м, так что $\varepsilon = 0.0005$, член с ε^2 в (40) можно и отбросить. Разность плотностей воды и нефти принята 360 кг/м³. Параметр Δ не варьировался, рассматривался вариант $\Delta = 1$.

Обводнение произошло при $\tau_n = 3.8$ и закончилось при $\tau_k = 7.6$. Кривая обводнения рассчитывалась для времён от τ_n до τ_k делением этого промежутка на $N = 100$ частей, что потребовало введение массивов для положения крайних точек фронта вытеснения: на выходе $\eta_1(\tau_i)$ и на кровле $\xi_k(\tau_i)$. Первый массив вычисляется по формуле (29), вычисление же второго массива выполнялось обращением к процедуре нахождения корня уравнения в виде $\xi_k i = \text{root}(f(\xi) - \tau_i \cdot \Delta, \xi, \varepsilon, 1)$.

По формулам (41) и (45) вычислялись массивы текущих объёмов воды и нефти, по ним далее определялся массив текущей обводнённости по формуле

$$W(\tau) = \frac{Q_w(\tau)}{Q_w(\tau) + Q_o(\tau)}, \quad \tau_n < \tau < \tau_k. \quad (35)$$

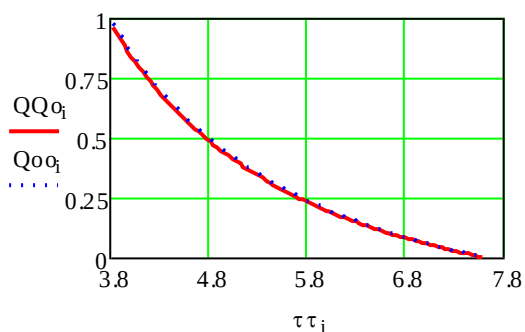
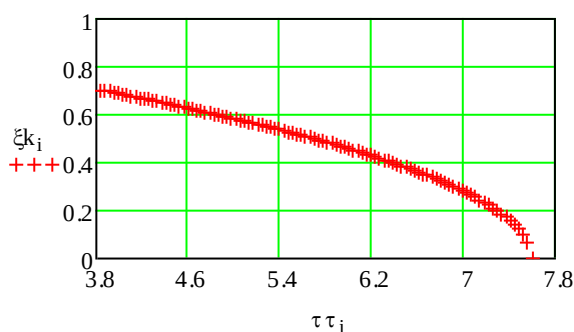


Рис. 9. Движение фронта вытеснения по кровле после прорыва воды по подошве.

На рис. 9.11 приведены графики, созданные в пакете Mathcad, для движения фронта вытеснения на кровле от времени и дебита нефти, отнесённого к начальному его значению, при указанных выше параметрах. Дебит нефти считался и в квадратурном варианте, обращением к численному интегрированию. Результаты совпадают, как и должно быть.

Полное обводнение наступает при $\tau=7.6$. Вблизи скважины движение фронта ускоренное. На второй части показано совпадение аналитической формулы с результатом численного интегрирования: сплошная линия получена по (33), пунктирная – обращением к процедуре интегрирования (32).

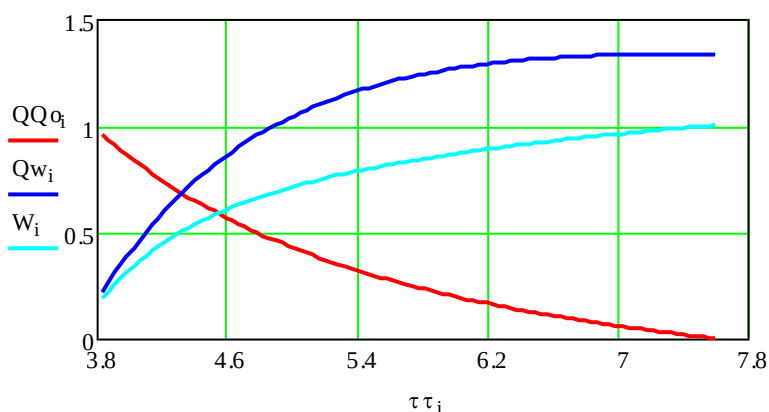


Рис. 10. Кривые снижения добычи нефти QQ_o , роста добычи воды Qw , и роста обводнённости продукции W в осесимметричной задаче вытеснения: $\Delta=1$; $\mu=0.5$; $\varepsilon=0.0005$.

Рис. 10 показывает, как будет происходить процесс обводнения в скважине. Видно, что кривые роста воды и обводнённости носят выпуклый характер, причём

после обводнения дебит воды круто возрастает. Снижение параметра Δ растягивает время эксплуатации и процесс обводнения. При $\Delta=0$ процесс обводнения длится бесконечно долго.

Подытожим результаты следующим заключением: в рамках теории поршневого вытеснения разно-плотных жидкостей предложены аналитические формулы определения охвата толщины пласта вытесняемой фазой, имеющей другую плотность и другую вязкость. Установлена форма линии (поверхности) контакта фаз в зависимости от параметров течения и свойств фаз, найдены времена прорыва по подошве и кровле, получены кривые обводнения для осесимметричного кругового однородного пласта при вытеснении от скважины к контуру и в противоположном направлении.

Литература:

1. Чарный И.А. Подземная гидрогазодинамика. М.: Гостоптехиздат., 1963. –397 с.
2. Эфрос Д. А. Исследования фильтрации неоднородных систем. Л.: Гостоптехиздат., 1963. 351 с.
3. Голубева О.В. Курс механики сплошных сред: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1972. 368 с.

4. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1982. 208 с.
5. Басниев К.С., Кочина И. Н., Максимов В. М. Подземная гидравлика. М.: Недра, 1986. 303 с.
6. Алишаев М.Г., Белянин Г.Н. О влиянии гравитационной сегрегации на эффективность заводнения массивных залежей с трещиноватым коллектором. Нефтяное хозяйство, №6, 1999. С. 21-23.
7. Алишаев М.Г., Гриценко А.Н., Фомкин А.В. Гравитационное оседание и растекание воды, закачиваемой в залежь фундамента месторождения Белый Тигр. Нефтяное хозяйство, № 6, 2005. С. 14-17.
8. Алишаев М.Г., Влияние разности плотностей и отношения вязкостей на охват толщины пласта вытеснением. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов// Материалы IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и VIII Школы молодых учёных «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна. 21-24 сентября 2015 г. Махачкала, АЛЕФ, 2015. Том 1. С.91-99.

ПЛОТНОСТЬ АШАЛЬЧИНСКОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Сагдеев Д. И.¹, Исянов Ч.Х.¹, Габитов И.Р.¹, Хайрутдинов В. Ф.¹, Абдулагатов И. М.^{2,3}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет; Казань, Россия; 420015, ул. К.Маркса, 68; e-mail: sagdeev@mail.ru

²ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ilmutdina@gmail.com

³Дагестанский государственный университет; Махачкала, Россия; 367000, ул. Гаджиева, 43-а; e-mail: ilmutdina@gmail.com

Аннотация.

Приведены результаты исследования плотности Ашальчинской сверхвысоковязкой нефти Республики Татарстан в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении. Рассмотрены некоторые особенности конструкция гидростатического плотномера для измерения плотности сверхвысоковязких нефтей.

Введение. Плотность, наряду с другими коэффициентами (вязкости, диффузии и теплопроводности) явлений переноса, является важнейшей структурно-механической характеристикой материала, определяющей его технологические, эксплуатационные и потребительские свойства. Плотность является практически важной теплофизической характеристикой свойств в технологических процессах при нефтедобыче, в нефтехимии, биохимии, пищевой, косметической, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

Плотность и вязкость сверхвязких нефтей и природных битумов (в научный оборот эти два понятия вошли под общим термином «битумы») в пластовых условиях превышает 10 тыс. мПа·с. Основное отличие битумов от маловязких «традиционных» нефтей заключается в незначительном содержании легких фракций (0-2 мас.%) и в повышенном содержании (25-75 мас.%) асфальтено-смолистых компонентов, что является причиной их высокой плотности (0.965-1.22 г/см³) и практически неподвижного состояния в пласте [1]. Данное обстоятельство, как правило, усугубляется низкой начальной температурой (8-12 °С) в залежах, которые расположены на относительно небольших глубинах (80-300 м). Плотность как важная термодинамическая величина необходима также для теоретических расчетов, включая околоритическую область [2,3].

Неудовлетворительное состояние отечественного приборостроения и фантастические цены на высокоточное зарубежное оборудование, недоступные даже для промышленных предприятий, вынуждают ученых заниматься вопросами импортозамещения – самим разрабатывать и изготавливать необходимые для научной работы приборы и экспериментальные установки по исследованию плотности высоковязких нефтей и других жидкостей в различных отраслях промышленности [4,5].

Целью данной работы является изготовление плотномера ВТ-КХТИ, работающего по методу гидростатического взвешивания, для исследования плотности высоковязких нефтей и нефтепродуктов в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении.

Краткая характеристика исследуемой сверхвязкой нефти. Исследование плотности Ашальчинской нефти проводилось с образцом основные свойства которого представлены в табл. 1.

Измерение плотности проводилось пикнометром марки ПЖ-2-10-КШ7/16 ГОСТ 22524-77. Для взвешивания пикнометров были использованы электронные весы неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD» Повторяемость (стандартное отклонение) данного типа электронных весов 0,1 мг в интервале измерения массы от 0 до 200 г. Измерение динамической вязкости проводилось вискозиметром Брукфильда ротационным марки DV-II+PRO модели LVD-II+PRO. Измерение коэффициента преломления проводилось рефрактометром - плотномером RM-40.

Таблица 1.

**Основные свойства Ашальчинской нефти при атмосферном давлении
при температуре $T=298.15$ К**

Наименование образца	Плотность, ρ_{20}^4 , кг/м ³	Динамическая вяз- кость, η_{20} , мПа·с	Показатель пре- ломления n_D^{20}
Ашальчинская (сверхвязкая, СВН)	956.51	2974	1.5469

Идентификация образцов нефтей РТ была произведена методом ЯМР-¹H [31]. Были исследованы структуры различных образцов, полученных из различных месторождений. Спектры сняты на спектрометре ЯМР — высокого разрешения BS-567A "Тесла". Резонансная частота протонов 100 МГц.

На рис. 1. приведен спектр ЯМР-¹H (протонного магнитного резонанса) исследованного образца Ашальчинской (сверхвязкая, СВН) нефти татарстанского месторождения.

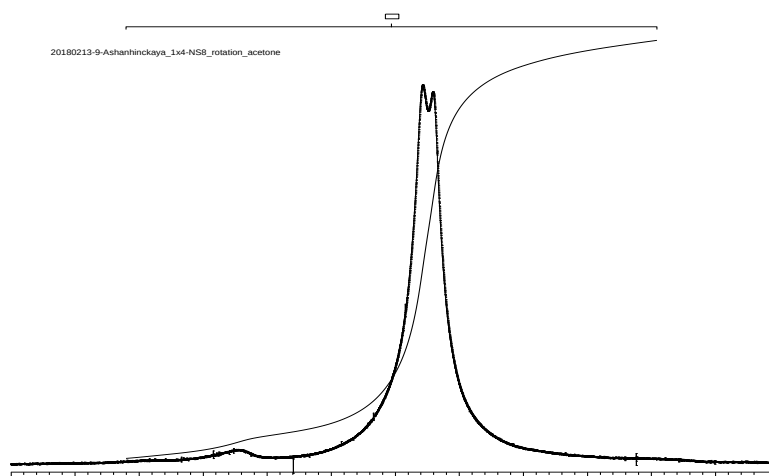


Рис.1. Спектры ЯМР-¹H (протонного магнитного резонанса) для образца Ашальчинской (сверхвязкая, СВН) нефти.

Из многочисленных методов исследования плотности [6] наиболее разработанными являются: пьезометры постоянного и переменного объемов, метод гидростатического взвешивания [7,8]. В работе [9] приведено описание совмещенной экспериментальной установки, реализующей методы падающего груза и гидростатического взвешивания, предназначенной для измерения коэффициентов динамической вязкости и плотности жидкостей в диапазоне изменения температур от 293 К до 473 К и давлений от 0.098 МПа до 250 МПа.

2. Экспериментальная часть. Модернизирован и откалиброван плотномер ВТ-КХТИ [10], работающий по методу гидростатического взвешивания, на базе электронных весов неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD», которые оснащены встроенной гирей, позволяющей производить калибровку одним нажатием клавиши. Данная усовершенствованная конструкция гидростатического плотномера позволяет производить измерение плотности жидкостей в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении с минимальным временем эксперимента. Общий вид гидростатического плотномера представлен на рис.2.

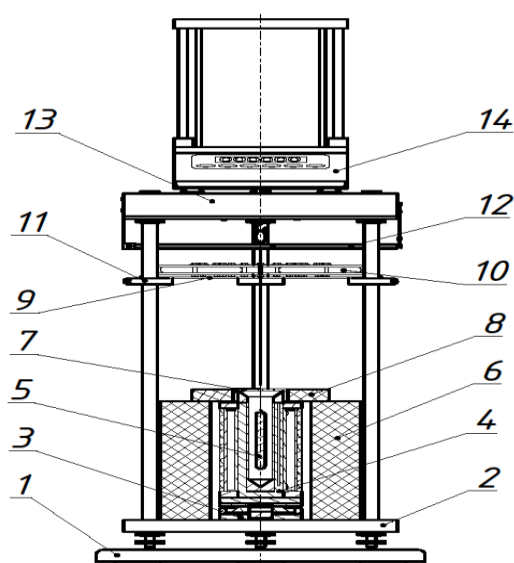


Рис. 2. Общий вид плотномера ВТ-КХТИ

1 – поддон; 2 – штатив; 3 – центрирующая система; 4 – термостатирующая система; 5 – система измерения – кольцо, нить и поплавков из титанового сплава марки ВТ-6; 6 – кожух асбестовый; 7 – стакан с воронкой; 8 – кольцевые асбестовые диски; 9 – текстолитовый опорный диск; 10 – холодильник-экран от тепловых потоков на весы; 11 – опорное кольцо; 12 – система настройки на «ноль» электронных весов; 13 – стол; 14 – электронные весы марки «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD»

На массивном поддоне (1) располагается штатив (2) с регулируемыми ножками, на котором установлена центрирующая система (3), позволяющая перемещать термостатирующую систему (4) в горизонтальной плоскости. На столе (13), снабженном тремя стойками с тремя опорными кольцами (11) для фиксации экрана от тепловых потоков (9), расположен холодильник-экран предохраняющий электронные весы (14) от тепловых потоков. К нижнему крючку весов подвешивается система измерения плотности (5), состоящая из кольца, нити и поплавка из титанового сплава марки ВТ-6. Размеры поплавка: диаметр - 10 мм, длина - 100 мм. В верхней части поплавков имеет ушко для подвешивания на предварительно отоженной константановой проволоке диаметром 0,15 мм и длиной 300 мм. Проволока подвешивается к крючку

электронных весов марки «HR-250AZG» через переходник, который в свою очередь соединяется с системой настройки на «ноль» электронных весов (12). Данная система представляет собой пластину, по центру которой просверлено отверстие диаметром 10 мм. Кольцо диаметром 25 мм, расположенное выше и соединенное константановой нитью с титановым поплавком выходит из зацепления при подъеме пластины, а это позволяет настроить на «ноль» электронные весы. Поплавок помещается в стакане (7) с внутренним диаметром 25 мм с воронкой в верхней части, для исключения перелива исследуемой жидкости. Стакан вставляется в медный блок, помещаемый в теплообменник, через каналы которого прокачивается термостатирующая жидкость. Теплообменник покрыт асбестовой теплоизоляцией. Для предохранения от тепловых потерь предусмотрен кожух асбестовый (6) с боков и два полукольцевых асбестовых диска (8).

Термостатирование осуществлялось полиметилсилоксановой жидкостью марки ПМС-20, которая поступала из циркуляционного термостата LOIP LT-211 с точностью поддержания температуры ± 0.1 К. Для контроля температуры в медном блоке при проведении эксперимента были использованы медь-константановые термопары, помещенные в отверстие в медном блоке термостатирующей системы. Холодные спаи термопар помещались в сосуд Дьюара, заполненный смесью дистиллированной воды со льдом.

Градуировка температуры внутри автоклава и термопар проводилась по термометру лабораторному электронному ЛТ-300, который для диапазона измеряемых температур от -50°C до 200°C имеет допускаемую абсолютную погрешность измерения температуры $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Оценка погрешности результатов аппроксимации результатов измерения температуры внутри измерительного стакана можно описать уравнением

$$t_a = 1,43500 + 8,94654 \cdot 10^{-1} \cdot t_t + 2,14324 \cdot 10^{-4} \cdot t_t^2, \quad (1)$$

где t_a - температура внутри измерительного стакана; t_t - температура циркуляционного термостата LOIP LT-211. Абсолютная погрешность температуры внутри измерительного стакана оценивается $\pm 0.42^{\circ}\text{C}$.

Результаты измерений температуры термометром лабораторным электронным ЛТ-300 выводятся на цифровой жидкокристаллический индикатор. Термометр также может быть подключен к компьютеру через интерфейс.

2.1. Расчетное выражения для метода гидростатического взвешивания

Вывод расчетного выражения для метода гидростатического взвешивания приведен в ранее использованной нами методике для измерения плотности жидкостей [10]. Окончательно выражение для вычисления плотности исследуемой жидкости $\rho_{ж_t}$ при различных температурах можно записать

$$\rho_{ж_t} = \frac{m - m_1 - \rho_v \cdot (0,9 \cdot V_n + V_k)}{(V_t + 0,1 \cdot V_n)}. \quad (2)$$

2.2. Оценка погрешности измерений по плотности нефти Ашальчинского месторождения

Оценка погрешности измерения плотности ($\rho_{ж_t}$) нефти Ашальчинского месторождения была проведена в соответствии с ГОСТ 8.736-2011 [11] для прямых измерений в условиях многократных наблюдений, полученных для неблагоприятных условий проведения эксперимента, а также МИ 2083-90 ГСИ для оценивания погрешностей косвенных измерений [12,13]. Результаты по оценке погрешности позволяют сделать вывод, что расчетная погрешность эксперимента при исследовании плотности образца нефти Ашальчинского месторождения методом гидростатического взвешивания при 95% доверительной вероятности составляет $\pm 0.0155\%$.

2.3. Результаты измерений плотности Ашальчинской нефти

На экспериментальной установке было проведено исследование плотности Ашальчинской нефти (сверхвязкой, СВН) Республики Татарстан в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении. Для большей достоверности полученных результатов также были проведены измерения плотности вышеперечисленных образца нефти пикнометром марки ПЖ-2-10-КШ7/16 ГОСТ 22524-77 при атмосферном давлении в интервале изменения температур от 293 К до 363 К. Для взвешивания пикнометров были использованы электронные весы неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD» при отключении подвесной системы гидростатического плотномера. Повторяемость (стандартное отклонение) данного типа электронных весов 0.1 мг в интервале измерения массы от 0 до 200 г. Результаты измерений представлены на рис. 3 и табл.2.

Как видно из рис. 3, данные о плотности, полученные методом гидростатического взвешивания, находятся ниже данных, полученных методом пикнометра менее 0.9%, что вызвано, возможно, удалением влаги при нагреве образца нефти. Метод пикнометра уменьшает удаление влаги из-за присутствия пробки на пикнометре.

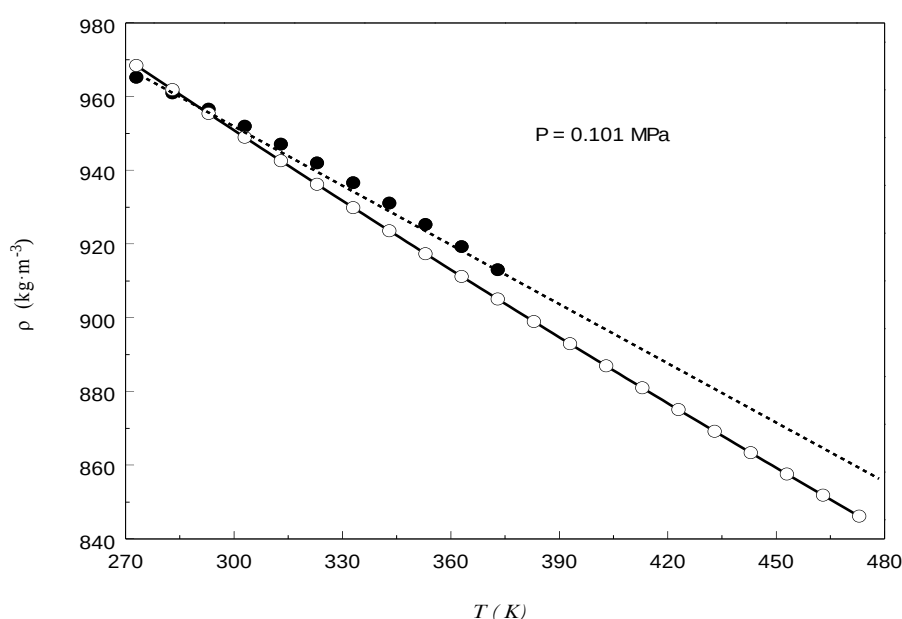


Рис. 3. Зависимость плотности образца Ашальчинской нефти (сверхвысоковязкой) от температуры. ● - метод пикнометра; ○ - метод гидростатического взвешивания

Результаты измерений плотности нефти были обработаны полиномом второй степени, коэффициенты которого приведены в табл.3. Расхождения между экспериментальными и расчетными значениями плотности нефти в среднем не превышают $\pm 1\%$, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений.

Таблица 2.

Результаты экспериментальных исследований плотности Ашальчинской нефти

п/п	Температура, К	Плотность, кг/м ³		Погрешность, %
		МП	МГВ	
1	273.15	965.11	968.36	-0.336
2	283.15	960.92	961.82	-0.093
3	293.15	956.51	955.32	0.123
4	303.15	951.87	948.87	0.315
5	313.15	946.99	942.47	0.480
6	323.15	941.89	936.11	0.617
7	333.15	936.56	929.79	0.727

8	343.15	931.00	923.52	0.809
9	353.15	925.21	917.29	0.862
10	363.15	919.19	911.11	0.886
11	373.15	912.94	904.98	0.879
12	383.15	—	898.88	—
13	393.15	—	892.84	—
14	403.15	—	886.83	—
15	413.15	—	880.88	—
16	423.15	—	874.96	—
17	433.15	—	869.10	—
18	443.15	—	863.27	—
19	453.15	—	857.50	—
20	463.15	—	851.76	—
21	473.15	—	846.07	—

МП — метод пикнометра, МГВ — метод гидростатического взвешивания

Для точного описания измеренной плотности образца Ашальчинской нефти при атмосферном давлении использована квадратичная функция (3) значения коэффициентов которой представлены в табл.3.

$$\rho(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (3)$$

Таблица 3.

Значения коэффициентов уравнения (3) для Ашальчинской нефти

a_0	a_1	a_2	R^2
Метод пикнометра (МП)			
$9.90602 \cdot 10^2$	$2.20230 \cdot 10^{-1}$	$-1.14798 \cdot 10^{-3}$	$9.89437 \cdot 10^{-1}$
Метод гидростатического взвешивания (МГВ)			
$1.16435 \cdot 10^3$	$-7.78761 \cdot 10^{-1}$	$2.24214 \cdot 10^{-4}$	$9.99903 \cdot 10^{-1}$

Выводы. Проведены измерения плотности Ашальчинской сверхвысоковязкой нефти Республики Татарстан в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-19-00478).

Литература:

1. Гольдберг И.С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР / Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов: тр. ВНИГРИ. Л., 1979. С. 52-96.
2. Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Мухамедзянов Г.Х. Обобщенное уравнение для плотности жидкостей на псевдокритической изобаре. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №2, с. 233-237.
3. Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Воробьев Е.С., Мухамедзянов Г.Х., Абдулагатов И.М. Модифицированное уравнение состояния смесей моно-, ди- и триэтиленгликолей с учетом их состава. Вестник Казанского технологического университета, 2014, т.17, вып. 19, с. 233-237.
4. Кивилис С.С. Плотномеры. — М.: Энергия, 1980. — 280 с.
5. Измерение массы, объема и плотности. Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А.Н. М., Издательство стандартов, 1972, 624 с.
6. Парфенов В.И. Классификация методов измерения плотности жидкостей. — Приборы и системы управления, 1977, №5, с.38-39.
7. Голубев И.Ф. Определение удельного веса жидкостей и газов при высоких давлениях методом гидростатического взвешивания. — Труды/ГИАП, 1957, вып.7, с.47-61.

8. Голубев И.Ф., Добровольский О.А. Измерение плотности азота и водорода при низких температурах и высоких давлениях методом гидростатического взвешивания. – Газовая промышленность, 1964, № 5, с.43-47.

9. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Mukhamedzyanov G. Kh., Abdulagatov I.M. Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293 K to 473 K and at atmospheric pressure. J. Chem. Thermodynamics, 2011, v.43, №12, p.1824-1843.

10. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Alyev V.A., Musin R.Z., Abdulagatov I.M. Density of working liquids for diffusion vacuum pumps. J. Chem. Eng. Data, 2018, v.63, p.1698-1705.

11. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – Введ. с 01.01.77. 10 с.

12. ГОСТ МИ 2083-90 ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей. – Введ. с 01.01.92. 10 с.

13. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; ISO: Geneva, Switzerland, 1993, (ISBN 92-67-10188-9).

Секция 1. РОЛЬ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ (ВИЭ) В ТОПЛИВО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ БАЛАНСЕ

ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ДАГЕСТАНА

Алхасов А.Б.¹, Алиев Р.М.², Бадавов Г.Б.¹

¹ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия, 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: lotos155@yandex.ru

²ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный технический университет;
Махачкала, Россия, 367015, пр-т И.Шамиля, 70а; e-mail: geopromooo@yandex.ru

Аннотация

В докладе дается краткое описание ресурсной базы геотермальных источников и проводимых в этой области научных исследований и разработок с целью продвижения полученных результатов в реальный сектор экономики Дагестана, и удовлетворения всё возрастающих потребностей республики в электрической и тепловой энергии. Излагается накопленный опыт, и приводятся цифровые данные, позволяющие администрациям и инвесторам иметь представление о геотермальном потенциале Республики Дагестан. Отмечается, что наиболее успешно геотермальные системы развиваются в г. Махачкале, главным образом, благодаря постоянному вниманию и поддержке со стороны мэрии столицы. Стратегической задачей отрасли, как и прежде, остается расширение использования геотермальных вод в гг. Махачкала, Кизляр, Избербаш, Кизлярском, Тарумовском и Ногайском районах, и обеспечение социально-экономической привлекательности геотермальных проектов. Указывается на необходимость внедрения в эту сферу современных бинарных, газотурбинных, агро- и биотехнологий, что явится стимулом для государственной поддержки высокодоходных геотермальных проектов.

Введение.

В XXI веке в мировом энергетическом балансе ожидаются принципиальные изменения: по мере истощения запасов нефти, газа и угля на первое место выйдут геотермальные, ветровые и другие виды "чистой" энергии.

Проблемы развития альтернативной энергетики теперь все чаще становятся предметом обсуждения на самом высоком уровне. По данным [1] в 176 странах мира заявлены цели использования ВИЭ. Мощности ВИЭ приблизились к отметке 1 млрд. кВт, а выработка – к 1,5 трлн. кВтч. В секторе возобновляемой энергетики открыто 10 млн. новых рабочих мест. В 2016 г. в возобновляемую энергетику было инвестировано \$241,6 млрд. Доля ВИЭ (включая большие ГЭС) в рамках глобального производства электроэнергии достигла 25%.

Хотя глобальный экономический потенциал ВИЭ (20 млрд. тут) в 2 раза превышает объем добычи всех видов ТЭР (10 млрд. тут), доля ВИЭ в мировом потреблении энергоресурсов в 2016 г. составляет пока 2,8%, против 0,8% в 2000 г.

Технический потенциал ВИЭ в России составляет порядка 4,6 млрд. тут в год, что в 5 раз превышает объем потребления всех видов ТЭР (929 млн. тут), а экономически эффективный потенциал равен 270 млн. тут в год или 30 % от внутреннего потребления.

Среди перечисленных источников, если не принимать во внимание вклад малой гидроэнергетики, 61% энергии, полученной в мире от ВИЭ, приходится на долю ветра, 32,3% - на

долю солнца и только 6,7% - на долю геотермии [2]. Вклад малых ГЭС в возобновляемую энергетику также значителен – 300 млрд. кВтч (табл. 1).

Геотермальная электроэнергетика успешно развивается более чем в 25 странах. Установленные мощности электростанций сегодня составляют 13,5 млн. кВт, производство электроэнергии 78 млрд. кВтч, а производство тепла – 68 млн. Гкал. Лидерами по приросту электрических мощностей являются США, тепловых - Китай, США и Исландия.

Таблица 1.

Индикаторы возобновляемой энергетики мира

Источник: Renewables 2017. Global status report

	Един. измер.	2003 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.
Страны с заявленными целями	#	48	109	118	138	144	164	173	176
Количество новых рабочих мест	млн. чел.	1,7			5,745		7,674	8,079	9,824
Общая мощность ВИЭ (с ГЭС)	млн. кВт	800	1250	1355	1470	1578	1712	1856	2017
Общая мощность ВИЭ (без ГЭС)	млн. кВт	85	315	395	480	560	657	785	921
Гидроэнергетика, всего, в т. ч.:	млн. кВт	715	935	960	990	1018	1055	1071	1096
Пр-во электроэнергии	млрд. кВтч								4100
• Большая гидроэнергетика	млн. кВт	654	848	885	915				1018
Пр-во электроэнергии	млрд. кВтч								
• Малые ГЭС	млн. кВт	61	87	75	75				78
Пр-во электроэнергии	млрд. кВтч		300						
Инвестиции в ВИЭ	млрд. \$	45	227	279	244	232	270	312,2	241,6
Общая мощность ВИЭ	млн. кВт	157	371	430	505	635	732	860	998
Общее пр-во электроэнергии	млрд. кВтч								1877
1. Малые ГЭС (≤ 25 МВт)	млн. кВт	61	87	75	75	75	75	75	78
1.1. Пр-во электроэнергии	млрд. кВтч		300						
1.2. Число часов использования	ч/год		3448						
2. ГеоТЭС	млн. кВт	8,9	8,9	8,9	8,9	12,1	12,8	13	13,5
2.1. Пр-во электроэнергии	млрд. кВтч						74		78

2.2. Число часов использования	ч/год						5782		5777
2.3. Пр-во тепловой энергии	млн. Гкал						62,7	68	68
3. СЭС с ФЭП	млн. кВт	2,6	40	71	100	138	177	228	303
3.1. Пр-во электро-энергии	млрд. кВтч				110		200		375
3.2. Число часов использования	ч/год				1100		1130		1237
4. СЭС с концентраторами	млн. кВт	0,4	1,1	1,6	2,5	3,4	4,4	4,7	4,8
5. ВЭС	млн. кВт	48	198	238	283	319	370	433	487
5.1. Пр-во электро-энергии	млрд. кВтч				534,3	620			
5.2. Число часов использования	ч/год				1888	1943			
5.3. Офшорные ВЭС	млн. кВт		3,2	4,1	5,4	7,9	8,1	12,2	14,4
6. БиоТЭС	млн. кВт	<36	36	36	36	88	93	106	112
6.1. Пр-во электро-энергии	млрд. кВтч	227	313	335	350	396	433	464	504
6.2. Число часов использования	ч/год	6305				4500	4656	4377	4500
7. Мощности гелио-установок	млн. кВт	86	195	223	255	373	406	435	456
7.1. Пр-во тепловой энергии	млн. Гкал			166					322
7.2. Число часов использования	ч/год			868					821
8. Производство этанола	млрд. л	28,5	85	84,2	83,1	87,8	94	98,3	98,6
9. Производство биодизеля	млрд. л	2,4	18,5	22,4	22,5	26,3	29,7	30,1	30,8

Что касается России, то проблемами использования глубинного тепла земли здесь занимаются в 50 научных организациях. Выявленные запасы геотермальных вод в 10-15 раз превышают запасы органического топлива.

Однако практически неисчерпаемые ресурсы геотермальной энергии еще не играют существенной роли в энергетическом балансе страны, а ее доля в производстве электричества составляет 0,044% или 400 млн. кВтч, а в производстве теплоэнергии - 0,06% или около 1 млн. Гкал.

1. Уникальная геотермальная провинция. Дагестан является уникальной геотермальной провинцией России, где широко распространены локальные термоаномальные зоны с высокими пластовыми давлениями и температурами. По термической напряженности недр

Дагестан превосходит все известные в СНГ осадочные бассейны, за исключением зон современного вулканизма (Камчатка). Температуры на глубинах 3-6 км здесь зафиксированы 140-210°C, что на 80-100°C выше, чем в Азербайджане, Астраханской и Ростовской областях, на 40-60°C выше, чем в соседней Туркмении, Казахстане и Ставропольском крае, на 90-120°C выше, чем в Татарии и на Южном Урале.

Здесь выявлены максимальные дебиты скважин (7700 м³/сутки) и высокие пластовые температуры (190 °C) и давления (600 атм.), и самые высокие на Северном Кавказе запасы слабоминерализованных и теплоэнергетических вод (45-100°C). Разнообразен и химический состав вод: от пресных до крепких рассолов с минерализацией 220 г/л, содержащих ценные элементы (литий, рубидий, цезий, йод, калий, магний, стронций). Такие высокие температуры объясняются не наличием здесь современных или неостывших вулканических зон, а наличием в осадочной толще мощных региональных высокопроницаемых пластов, наклонно погружающихся на большие глубины. При этом наиболее высокие температуры отмечаются на площадях Тарумовка, Кизляр, Тарки и Тернаир. На юге Дагестана, где водоносные комплексы распространены в верхней зоне, температуры на 40-50 °C ниже, чем в северном Дагестане.

Практические работы по освоению геотермальной энергии в Дагестане были начаты с принятием известных постановлений Совета Министров СССР: "О развитии работ по использованию в народном хозяйстве глубинного тепла Земли" (№ 445 от 19.04.1963 г.), "Об использовании геотермальных вод и других нетрадиционных источников тепла в сельскохозяйственном производстве" (№ 880 от 23.09.1982 г.), ЦК КПСС и Совета Министров СССР "О коренном улучшении использования сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов в 1986-1990 годах и в период до 2000 года" (№ 608 от 23.05.1986 г.), Министерства геологии СССР "Об ускорении практического использования глубинного тепла Земли для нужд народного хозяйства" (№ 26-1 от 11.11.1990 г.), Министерства газовой промышленности СССР "Об организации Кавказского промыслового управления по использованию глубинного тепла земли в г. Махачкале" (№ 80 от 2.11.1965 г.).

Были созданы: Лаборатория геотермических исследований (1963) при Министерстве энергетики и электрификации СССР, Кавказское промысловое управление по использованию глубинного тепла земли (1966) при Министерстве газовой промышленности СССР, Координационный совет по возобновляемым источникам энергии (1967) при Госплане ДАССР, Институт проблем геотермии (1980) при Дагестанском филиале АН СССР, НПО "Союзбургеотермия" (1982) при Министерстве газовой промышленности СССР, разработаны Генеральная схема освоения ресурсов термальных вод СССР (1985) и Генеральная схема освоения геотермальных ресурсов СССР на период до 2010 года (1990).

В результате к 1988 г. в Дагестане было открыто 12 месторождений, пробурено более 100 скважин при ежегодной проходке 16 тыс. м, добыча термальных вод достигла максимальной отметки - 9,4 млн. куб. м.

К этому времени под научным руководством Дагестанского филиала ЭНИН им. Г.М. Кржижановского были завершены работы по проектированию Тарумовской ГеоТЭС на 10 МВт, что в целом означало завершение работ по созданию в республике материально-технической базы геотермии [3-5].

Дагестан располагает богатыми разведанными геотермальными ресурсами. Его территория хорошо исследована, и сегодня известны все имеющиеся здесь месторождения геотермальных вод и их запасы, которые могут обеспечить значительный теплоэнергетический потенциал (табл. 2).

Сегодня по запасам геотермальных вод среди федеральных округов и субъектов РФ Дагестан занимает первое место (86,2 тыс. куб. м/сутки).

Данная оценка экономического потенциала производилась в начале 1990-х годов и только для караган-чокракских отложений. Поэтому в настоящее время, с учетом ресурсов апшеронских, меловых, юрских и триасовых отложений, снижения стоимости оборудования и роста цен на органическое топливо, необходима переоценка экономического потенциала.

Таблица 2.

Потенциальные запасы теплоэнергетических вод Республики Дагестан
(по данным ВСЕГИНГЕО)

№ пп.	Технология эксплуатации	Запасы		Экономия топлива млн. тут/год	Примечание
		по воде, млн. м ³ /сутки	по теплу, млн. Гкал/год		
1	Фонтанная	0,086	2,0	0,4	Экономический потенциал
2	Насосная	0,513	11,7	2,34	Технический потенциал
3	С ППД	3	50	10	Валовой потенциал

На рис. 1 представлена динамика производства геотермальной энергии за длительный период (1966-2017 гг.). Из нее видны крупные сдвиги, происходившие в добыче и использовании геотермальных вод. Так, в период с 1966 по 1988 г., добыча геотермальных вод выросла с 375 тыс. м³ до 9417 тыс. м³ при среднем ежегодном темпе роста 15,8%. При этом, производство тепловой энергии выросло с 11 до 282 тыс. Гкал, что соответствует приросту на 2500%.

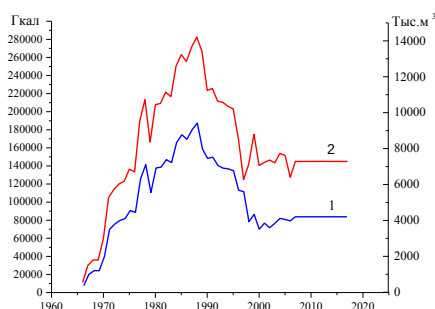


Рис. 1. Динамика производства геотермальной энергии в Республике Дагестан: 1 — добыча термальной воды; 2 - добыча тепловой энергии в геотермальной воде

Однако, в связи со сплошной газификацией республики и прекращением финансирования геологоразведочных работ из федерального бюджета, эти темпы резко замедлились и в 2017 г. в ООО "Геоэкопром" было добыто всего 4200 тыс. м³ термальной воды или 145 тыс. Гкал в тепловой энергии.

2. Ресурсы и технологии. Прогнозные запасы геотермальных вод Дагестана составляют громадные величины: при фонтанной эксплуатации 278 тыс. м³/сутки и 400 тыс. м³/сутки - при эксплуатации в режиме с поддержанием пластового давления. В настоящее время используется около 15 тыс. м³/сутки.

Как видно из рис. 2, теплоэнергетические воды имеются почти на всей территории равнинного Дагестана, причём основные их запасы сосредоточены на 4-х площадях: Избербаш, Махачкала, Тернаир, Кизляр (табл. 3). Используется 13 тыс. м³/сутки или 15 % от запасов. В резерве остаются еще 73,2 тыс. м³/сутки, использование которых позволит получить дополнительно 10 млн. Гкал в год.

Работы в области практической геотермии осуществляет компания ООО "Геоэкопром" - единственное в России предприятие, полностью сохранившее свой технический, технологический и организационный потенциал. На балансе компании 225 скважин, 3 промысловых участка и 5 тепловых станций.

В настоящее время существуют пять основных направлений и технологий, по которым будет развиваться геотермия в XXI веке. Это - теплоснабжение, выработка электроэнергии,

извлечение ценных компонентов, бальнеология, розлив минеральной воды и производство продуктов питания.

Если говорить о *теплонасосных технологиях*, то сегодня имеются все необходимые предпосылки для его развития на базе практически неисчерпаемых ресурсов термальных вод равнинной и приморской зон Дагестана.

Прогнозные ресурсы пресных и слабоминерализованных термальных вод апшеронского яруса составляют 9,5 млн. м³/сутки, из которых 1,5 млн. м³/сутки имеют температуру 40°C, что при использовании тепловых насосов эквивалентно получению 16 млн. Гкал или 3,2 млн. т у.т. в год.

Ресурсы термальных вод миоценового комплекса с температурой до 100°C составляют около 1 млн. м³/сутки, а при режиме воспроизводства ресурсов путем поддержания пластового давления - на порядок больше.

Основным направлением их использования является теплоснабжение на базе *теплообменников с титановым покрытием*. Термальные воды миоцена выносятся на поверхность также большое количество попутных газов, которые могут быть утилизированы в *микротурбинных генераторах*, что дает возможность получить в дополнение к теплу "бесплатную" электро-энергию.

Общий тепловой потенциал геотермальных рассолов, приуроченных к мезозойскому комплексу, оценивается в 240 млн. Гкал/год или 50 млн. т у.т. Это на порядок превосходит потребности экономики Дагестана в тепловой энергии.

3. Перспективы создания геотермальных электростанций. В Северо-Кавказском федеральном округе Дагестан выделяется значительными прогнозными ресурсами геотермальных вод для получения электроэнергии. Термальные воды из отложений среднего миоцена (85-105°C) обладают термодинамическим потенциалом достаточным для работы *бинарных установок с низкотемпературными рабочими телами*.

Основное преимущество бинарных установок заключается в том, что они могут длительное время (30-50 лет) автономно работать, используя геотермальные воды сравнительно невысокой температуры от 70 до 100°C.

По оценкам ОАО "ЭНИН им. Г.М. Кржижановского" [7, 8] и Института проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН [9-11] потенциальные ресурсы геотермальных рассолов (140-230°C) мезозоя (меловые, юрские и триасовые отложения) составляют 3 млн. м³/сутки, что позволяет построить на их базе *геотермальные электростанции с конденсационными энергоблоками* мощностью до 300 МВт и годовой выработкой 2250 млн. кВтч.

В таблице 4 приведены данные фиксированной температуры для 20 нефтяных скважин на разных площадях Северного Дагестана, которая отвечает условиям сооружения конкурентоспособных ГеоТЭС. В качестве коллектора для создания циркуляционных систем предлагаются трещинно-кавернозные карбонатные отложения нефтекумской свиты пермотриаса, вскрытые на глубинах 4100-4800 м. Мощность этого коллектора в Дагестане достигает 50-170 м, температура 175 °C, проницаемость выше 1 дарси, избыточное давление 65 бар, минерализация рассола 118 г/л. Проведенные в аналогичном коллекторе на Каясулинской площади солянокислотные обработки призабойной зоны повысили приток и закачку рассола с 400 до 5000 м³/сутки [4, 5].

По рекомендации ДагЭНИНа введена поправка ~ 10 °C на выстойку скважины

В настоящее время общая мощность геотермальных термораспределительных станций в Дагестане составляет 28 Гкал/ч, а объем реализации геотермального тепла 100 тыс. Гкал, при стоимости 500 руб./Гкал. Эксплуатация геотермальных месторождений экономит ежегодно 20 тыс. т у.т.



Таблица 3.

Исходные данные для расчета технико-экономических показателей геотермальных месторождений

Наименование месторождения по площади	Прогнозные запасы, м³/сутки	Н, м	Т _у , °С	Количество скважин									Дебит закачки, м³/сутки	Давление закачки, МПа	Производительность, м³/сутки
				всего			в т. ч. существующих			в т. ч. новых					
				всего	в том числе		всего	в том числе		всего	в том числе				
					эксплуатационных	нагнетательных		эксплуатационных	нагнетательных		эксплуатационных	нагнетательных			
Кизляр	75300	3000	107	40	23	17	17	17	-	23	6	17	2500	3,0	42500
Тернаир	21500	2000	105	20	10	10	18	9	9	2	1	1	2000	3,0	20000
Махачкала	55000	1300	55	21	21	-	21	21	-	-	-	-	-	-	-
Северо-Кизлярская	5000	3000	105	4	2	2	4	2	2	-	-	-	3100	2,5	6200
Речнинская	5900	2800	105	10	6	4	6	4	2	4	2	2	1900	3,0	7600
Калиновская	5400	2160	90	5	3	2	3	3	-	2	-	2	2400	3,0	4800
Избербаш	19200	1200	55	12	12	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-
Кордоновка	4150	2300	100	6	4	2	4	4	-	2	-	2	2600	2,5	5200
Крайновка	5000	2700	90	2	2	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
Терекли-Мектеб	5500	1850	85	6	4	2	4	4	-	2	-	2	1300	3,0	2600
Червленые Буруны	3300	1250	80	5	3	2	2	2	-	3	1	2	700	1,6	1400
Каякент	1500	900	55	4	4	-	4	4	-	-	-	-	-	-	-
Бабаюрт	9230	2300	105	5	3	2	2	2	-	3	1	2	2300	1,7	4600
Юрковка	14980	2200	90	10	6	4	6	6	-	4	-	4	2500	2,5	10000
Комсомольский	5100	2500	90	2	1	1	1	1	-	1	-	1	1700	2,5	1700
Болгарский хутор	15340	2650	90	7	4	3	4	4	-	3	-	3	3000	3,0	9000
Большая Арешевка	14600	2700	90	6	3	3	3	3	-	3	-	3	3000	2,3	9000
Итого:	278000			165	111	54	113	100	13	52	11	41			124600

Источники:

1. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. Теплоэнергетические воды. - М.: ФГУНПП "Росгеолфонд", 2008. - 68 с.
2. Белан С. И., Панич Л. Н., Перцев В. П. Перспективы использования геотермальных вод Юга России с целью замещения природного газа // Газовая промышленность. 2007. № 6. С. 27-29.

Таблица 4.

Каталог скважин Дагестана с температурами на забое выше 140°C

Площадь	№ скважины	Глубина, м	Температура, °C
Махачкала	224	3588	159,2
Перекрёстная	2	3692	160
Степная	4	3700	163
Северо-Граничная	1	3840	164
Мартовская	18	3660	164,5
Солончаковая	10	3997	168
Южно-Сухокумская	38	3750	168
Таловская	3	3900	168
Восточно-Сухокумская	3	4005	170
Дахадаевская	4	4194	170
Тарумовская	1	4194	180
Тюбинская	2	4269	175
Стальская	1	3935	176
Равнинная	4	4013	170
Майская	5	4023	170
Капиевская	3	3966	171
Русский Хутор	63	3239	172
Избербаш	247	4100	173
Граничная	4	3690	189
Кочубеевская	1	4700	206

Отопительные сезоны последних лет особенно в периоды коллапса жилищно-коммунального комплекса убедительно продемонстрировали все преимущества геотермального теплоснабжения и, прежде всего его надежность, живучесть и управляемость в сочетании с резервными возможностями. Ни один, обслуживаемый геотермальными источниками объект не остался тогда без тепла и горячей воды, несмотря на очень жесткие погодные условия и сопутствующие технологические и технические проблемы (сбои в подаче электричества, подпиточной воды и т. д.).

2. Перспективы развития. Несмотря на спад производства и низкий спрос на геотермальную продукцию геотермия Дагестана имеет еще много нереализованных возможностей. Одно из эффективных направлений развития - это *ввод в эксплуатацию ранее разведанных месторождений*, которые в настоящее время простаивают из-за отсутствия потребителя.

На Тернаирской площади с запасами 18 тыс. м³/сутки, ранее обеспечивавшей тепличный комбинат, площадью 6 га, простаивает 9 скважин. Аналогичная ситуация на Речнинском (6), Кизлярском (4) и других месторождениях, где в течение многих лет простаивает 60 пробуренных скважин с высокой степенью готовности к эксплуатации.

Ниже дано описание геотермальных проектов, разработанных применительно к Речнинскому, Кизлярскому, Тернаирскому и Избербашскому месторождению.

В настоящее время наиболее известным и социально привлекательным геотермальным проектом Республики Дагестан является *Энергобиологический комплекс на базе геотермальных месторождений Дагестана*. Работы в этом направлении ведутся уже много лет. В 2006 году проект выиграл грант Глобального экологического фонда (\$20 млн.) и включен в число приоритетных в Российскую программу развития возобновляемых источников энергии (РПРВИЭ).

Вторым амбициозным геотермальным проектом является *Превращение Кизляра в "бездымный" город на Юге*. Для этого есть все необходимые условия: уникальное многопластовое месторождение с запасами 75 тыс. м³/сутки и подготовленный фонд скважин. Необходимость реконструкции вызвана высоким спросом на тепло и крайне низким качеством теплоснабжения от существующих теплостанций, построенных более 40 лет назад.

Третьим важным проектом является *Экологически чистое теплоснабжение Махачкалы*. Для его осуществления требуется модернизация действующих в настоящее время в Махачкале-1 станций теплоснабжения, что позволит существенно расширить использование геотермальных вод в северном и северо-западном районах столицы.

Актуальным проектом является *Увеличение теплового потенциала геотермальных вод для целей отопления в г. Избербаше путем строительства котельной и теплового насоса*, реализация которого позволит увеличить поставки тепла в центральные районы г. Избербаша. На рис. 3 показана принципиальная схема установки теплового насоса на площадке термораспределительной станции.

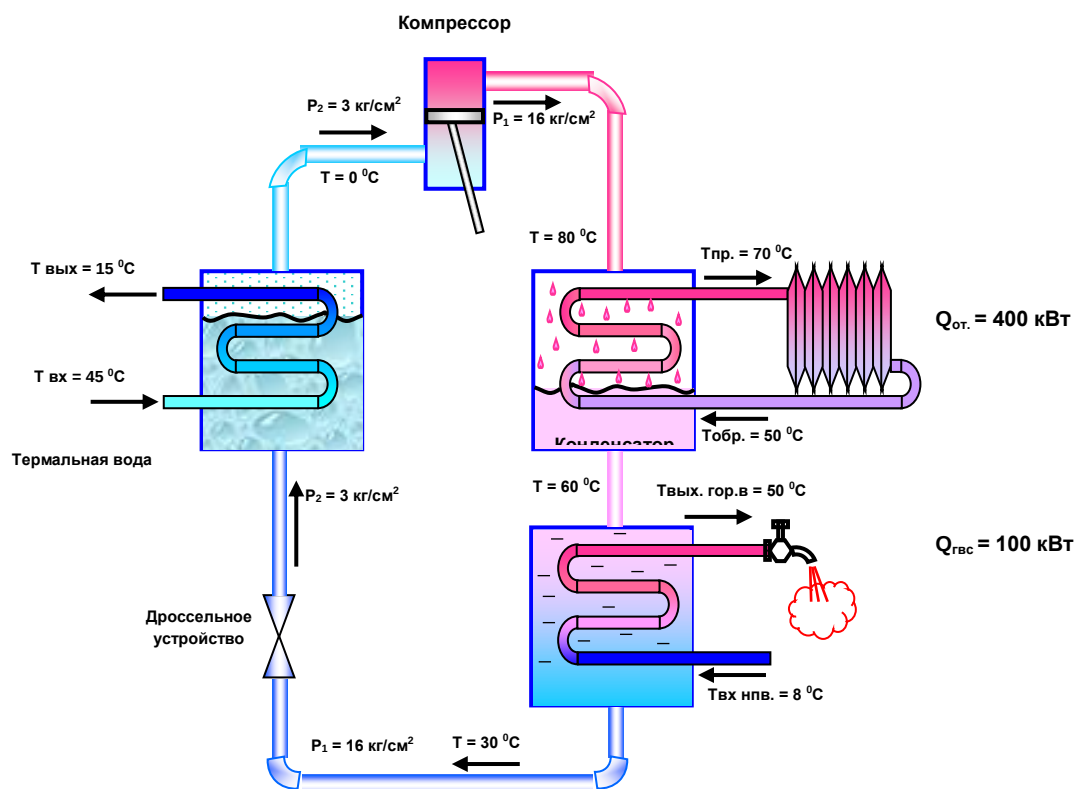


Рис. 3. Принципиальная схема установки теплового насоса

Все названные здесь проекты представлены в Министерство экономики РД и затем направлены в Рабочую группу для включения в Стратегию социально-экономического развития Республики Дагестан до 2020 года.

Выводы. Геотермальная энергия - наиболее надежный и широкоосвоенный вид ВИЭ - единственный, получивший в Дагестане широкое распространение.

Ресурсы геотермальных вод Дагестана составляют громадные величины: при фонтанной эксплуатации 278 тыс. м³/сутки и 400 тыс. м³/сутки - при эксплуатации в режиме с поддержанием пластового давления. Сегодня используется 15 тыс. м³/сутки.

В Дагестане с населением 3 млн. человек сжигание дальнепривозного газа, угля и дров является низкоэффективным, ложится тяжелым бременем на бюджет республики. В этих условиях рост потребности в тепловой энергии при увеличении доли геотермальных вод будет способствовать оптимизации расходов бюджета, снижению загрязнения окружающей среды и улучшению здоровья населения.

С 1966 г. из недр Дагестана добыто 260 млн. м³ термальной воды, отпущено населению 10 млн. Гкал тепловой энергии, что позволило сэкономить 2 млн. т у.т., и исключить накопление в атмосфере 4,1 млн. т углекислого газа - главного виновника парникового эффекта, предотвратить суммарные выбросы вредных веществ в атмосферу в объеме 6,8 тыс. т, а также сократить тепловые выбросы на 6,5 млн. ГДж и сберечь в атмосфере более 1,7 млрд. куб. м кислорода.

Развитию геотермии в республике препятствует отсутствие государственной поддержки отрасли, а также слабая осведомленность руководителей о трудностях добычи геотермальных вод, в результате чего у общественности сформировалось устойчивое представление о глубинном тепле земли, как о "даровом" источнике.

Литература:

1. Renewables 2017. Global status report
2. Энергетическая статистика [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Москва, 2018. URL: <http://www.eeseaec.org/contact-us> (дата обращения: 29.09.2018).
3. Бадавов Г.Б. Достижения и перспективы развития геотермального производства в Республике Дагестан // Малая энергетика. 2013. № 1-2. С. 98-101.
4. Васильев В.А., Ильенко В.В. Результаты комплекса НИОКР по созданию двухконтурной Ставропольской ГеоТЭС // Теплоэнергетика. 1994. № 2. С. 23-27.
5. Rasul M. Aliev, Magomed I. Israpilov, Gasan B. Badavov: Geothermal Resources of Republic Daghestan, Proceedings World Geothermal Congress, 2010, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010, paper no. 2849.
6. Аладьев И.Т., Васильев В.А., Гольцова Е.И. Прогнозные показатели использования тепла Земли для выработки электроэнергии // Геотехнологические аспекты геотермальной энергетики: Всесоюз. геотерм. конф. Махачкала, 1984. С. 53-57.
7. Алиев Р.М., Бадавов Г.Б., Власов В.С. Состояние и перспективы развития геотермальной энергетики в Дагестане // Сб. матер. семинара "ГеоФонд-2003: Проект Всемирного Банка и ГЭФ по развитию геотермальной энергетики в странах Европы и Центральной Азии: участие стран СНГ. Москва, ОАО "ЭНИН", 2004. С. 135-154.
8. Алиев Р.М., Васильев В.А., Исрапилов М.И., Бадавов Г.Б. Перспективы крупномасштабного использования геотермальной энергии в Республике Дагестан // Известия РАН. Энергетика. 2010. № 5. С. 125-131.
9. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 376 с.
10. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Электроэнергетическое освоение геотермальных ресурсов Северокавказского региона // Теплоэнергетика. 2011. № 2. С. 59-66.
11. Алхасов А.Б. Перспективы освоения геотермальных ресурсов для выработки электроэнергии // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов / Материалы V Школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна. 11-12 октября 2012 г. / Под ред. д.т.н. А.Б. Алхасова - Махачкала: АЛЕФ (ИП Овчинников), 2012. С. 13-20.

УДК 620.91

КОМБИНИРОВАННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, СОЧЕТАЮЩИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМУЮ И ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ

Идрисов И. М.

ФОИВТ РАН, г. Махачкала

Аннотация

В статье рассмотрены вопросы целесообразности использования альтернативной электроэнергии возобновляемых источников в сочетании с водородной энергетикой, обоснован выбор водорода в качестве накопителя энергии, способы его получения, приведены расчетные данные для хранения водорода в зависимости от параметров и сравнительные данные накопителей энергии, рассмотрена целесообразность использования водородной энергии при больших потребностях тепловой и электрической энергии и в труднодоступных местах с отсутствием традиционной энергии.

Перевод экономики на энергоэффективный путь развития является важнейшим фактором обеспечения конкурентоспособности товаров и услуг, повышения жизненного уровня населения страны. Обеспечение энергоэффективности осуществляется по двум основным направлениям. Энергосбережение – рациональное расходование топливно-энергетических ресурсов и использование новых методов получения энергии, в первую очередь распределенной энергетике на возобновляемых и местных топливно-энергетических ресурсов, к которым относятся биомасса и отходы различных видов: древесные, сельскохозяйственные, ТБО, отходы жизнедеятельности и т.д.

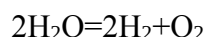
На сегодняшний день экономически целесообразно использовать альтернативную электроэнергию в труднодоступных местах (острова, пограничные заставы, метеорологические станции, мобильные сети, кошары и т.д.) и в местах с нестабильной подачей электроэнергии.

Основные проблемы, при использовании автономных ВИЭ, это нестабильность выработки энергии, как вследствие этого - приходится аккумулировать энергию. При малых мощностях до 100кВт это можно решить аккумуляторами батареями. При увеличении мощности, обычные аккумуляторные станции экономически не целесообразно использовать. Для накопления 1МВт час электроэнергии необходимо 650 аккумуляторов 12в 200Ач, масса конструкции с аккумуляторными батареями получается более 50тонн, для этого нужно помещение и на аккумуляторной станции должно быть стабильное температура и микроклимат. Нужны новые виды аккумуляторов. При использовании водорода в качестве накопителя 1МВт час электроэнергии необходимо 30 кг водорода, или 4м³ газообразного водорода при давлении 100 атм.

Выбор водорода в качестве энергоносителя (накопителя энергии) обусловлен рядом преимуществ:

- экологическая безопасность, поскольку продуктом его сгорания является вода;
- неограниченные запасы, если в качестве исходного соединения для получения водорода рассматривать воду (содержание воды в гидросфере $1,39 \cdot 10^{18}$ т).
- исключительно высокая энтальпия, равная - 143,06 МДж/кг (для обычного углеводородного топлива — 29,3 МДж/кг).

Существуют различные способы получения водорода и кислорода, которые условно можно разделить на промышленные и лабораторные. Один из наиболее простых и популярных методов получения и кислорода, и водорода – разложение воды на водород и кислород. Уравнение данной химической реакции имеет вид:



Рассчитаем на 1000г воды её количество вещества:

$$M(\text{H}_2\text{O})=Ar(\text{H}) + Ar(\text{O})=2 \times 1 + 16 = 18 \text{ грамм/моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O})=1000/18=55,6 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции, вода, водород и кислород находятся в следующих моль-ных соотношениях:

$$n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{H}_2)=2:2=1:1 \quad n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{O}_2)=2:1$$

Это означает, что количество вещества продуктов реакции будет равно:

$$n(\text{H}_2)= n(\text{H}_2\text{O})= 55,6 \text{ моль} \quad n(\text{O}_2)= 0,5 \times n(\text{H}_2\text{O})= 27,8 \text{ моль}$$

Тогда, объемы выделившихся в ходе реакции разложения воды газов будут равняться:

$$V(\text{H}_2)=55,6 \times 22,4 = 1244 \text{ литров, или } 111 \text{ гр}$$

$$V(\text{O}_2)=27,8 \times 22,4 = 622 \text{ литров, или } 889 \text{ гр}$$

Получается, при разложении одного литра воды получаем 1244литра водорода и 622 литра кислорода.

В таблице №1 приведены расчетные данные в необходимых накопительных емкостях для хранения H_2 , O_2 и воды в зависимости от давления и необходимой мощности.

Табл.№ 1

Сравнительная таблица некоторых накопителей энергии

Мощность МВт ч	P=50атм			P=100атм		P=150атм	
	H_2O	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
	M^3	M^3	M^3	M^3	M^3	M^3	M^3
1	0,3	7,5	3,7	3,7	1,9	2,5	1,2
2	0,6	15	7	7	3,7	5,0	2,5
3	0,9	22	11	11	6	7	4
5	1,5	37	19	19	9	12	6
10	3	75	37	37	19	25	12
15	4,5	112	56	56	28	37	19
20	6	149	75	74	37	50	25
25	7,5	186	93	93	46	62	31
50	15	373	186	185	93	124	62
100	30	746	373	370	185	249	124

В таблице №2 приведены значения параметров накопителей энергии.

Но вначале заметим, что удельные энергоемкости позволяют сравнивать накопители с обычным топливом.

Основной характеристикой топлива является его теплота сгорания, т.е. количество теплоты, выделяющееся при полном его сгорании. Различают теплоту сгорания удельную (МДж/кг) и объемную (МДж/м³). Переводя МДж в кВт-часы получаем:

Приведенные в этой таблице цифры очень приблизительны, в расчетах не учтено множество факторов, например, коэффициент полезного действия того генератора, который использует сохраненную энергию, объемы и веса необходимого оборудования и так далее. Тем не менее, эти цифры позволяют, дать первоначальную оценку потенциальной энергоемкости различных видов накопителей энергии. И, как следует из приведенной таблицы, наиболее эффективным видом накопителя представляется водород. Если для получения водорода используется (избыточная) энергия из возобновляемых источников, то именно водородный накопитель может оказаться самым перспективным.

Табл. №2

Накопитель энергии	Характеристика накопителя	Запасенная энергия кВт ч	Удельная энерг-еская емкость Вт*час/кг	Макс. время работы на нагрузку 100Вт (минут)	Объемная удельная энерг-гоёмкость Вт час/дм3	Срок службы лет
Конденсаторный	Батарея емкостью 1Ф, напряжением 250 В, масса 120 кг	0,00868	0.072	5.2	0,0868	до 20
Свинцово-кислотный аккумулятор	Емкость 190А·час, выходное напряжение 12 В, масса 70 кг	1,083	15,47	650	60-75	3 ... 5
Пневматический	Стальной резервуар объемом 1м3 массой 250 кг со сжатым воздухом под давл 50 атмосфер	0,556	22,2	3330	0,556	более 20
Тепло аккумулятор	Объем воды 1000л, нагретой до 80 °С,	58,33	58,33	34998	58,33	до 20
Баллон с водородом	Объем 50л., плотность 0,09 кг/м³, степень сжатия 10:1 (масса 0,045 кг)	1,5	33580	906,66	671600	более 20
Баллон с пропан-бутаном	Объем газа 50 л, плотность 0,717 кг/м³, степень сжатия 10:1 (масса 0,36 кг)	3,6	10000	2160	200000	более 20
Канистра с дизельным топливом	Объем 50 л. (=40кг)	473,6	11840	284160	236800	более 20

Ниже приведена комбинированная схема бесперебойного обеспечения электроэнергии, где основными источниками электроэнергии являются: энергия ветра и солнца. Накопителями электроэнергии водород. Для резервного питания используется дизель генератор. АКБ – аккумуляторная станция для сохранения выработанной электроэнергии;

Инвертор – преобразователь напряжения с постоянного тока в переменный;

Блок управления – («ДНИИ Волна», Россия);

ВЭУ – Ветроэнергетическая установка (Россия);

СЭС – Солнечная электростанция (Россия);

ТЭН – нагревательный элемент;

ДГ – дизельный генератор;

ВГ – водородный генератор;

Ресивер – накопитель водорода;

Катализатор – получение водорода и кислорода с воды;

Нагрузка – Потребляемая нагрузка на объекте;



Принцип работы:

Электроэнергия с солнечных модулей и ветрогенератора поступает в блок управления, откуда через инвертор поступает потребителю (нагрузка). Излишки электроэнергии в первую очередь накапливаются в АКБ, затем на разложение воды на H_2 и O_2 . Кислород и водород поступает в разные ресиверы под давлением. При недостаточности электроэнергии запускается газотурбинный генератор на водороде. Время запуска до 5 минут. На это время энергию обеспечивает блок АКБ.

Ориентировочные экономические затраты приведены ниже.

Для получения одного кг H_2 затраты составят 54 кВт час электрической энергии или 450-550 руб., при использовании энергии солнца и ветра.

С одного кг H_2 можно получить 35 кВт час электрической энергии, КПД составляет 64,8%.

Целесообразно использовать водородную энергию при больших потребностях тепловой и электрической энергии и в труднодоступных местах, где отсутствует традиционная энергия. Ну, и вопросы безопасности при производстве и использовании водорода могут внести коррективы при рассмотрении целесообразности применения того или иного вида накопителей энергии.

Литература:

1. А.Б. Алхасов. «Возобновляемая энергетика»; 2010 г. Москва, изд. Физматлит. стр.162.
2. С.П. Малышенко «Водородные парогенераторы для перспективной энергетики». Журнал Перспективы энергетики том6 №3.-2002 г. стр.28.
3. Интернет сайт altenergiya.ru 37880. Какой накопитель энергии самый энергоёмкий

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ МРРТ В МАЛОМОЩНЫХ КОНТРОЛЛЕРАХ ФЭП/АКБ В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МОСКВЫ И МАХАЧКАЛЫ

Мордынский А.В., Сулейманов М.Ж., Коломиец Ю.Г.

Объединенный институт высоких температур РАН;

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13 стр. 2; e-mail: smusi@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты экономических оценок эффективности использования технологии МРРТ (maximum power point tracking) поиска точки максимальной мощности фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) в интегрированных контроллерах ФЭП/АКБ в составе фотоэлектрической энергоустановки (ФЭУ). Оценки базируются на экспериментально полученных характеристиках РWM и МРРТ контролеров и их современных стоимостях.

Типичная автономная фотоэлектрическая установка (ФЭУ) состоит из фотоэлектрического преобразователя (ФЭП), аккумуляторной батареи (АКБ) и контроллера, обеспечивающего управление зарядом АКБ от ФЭП.

В автономных солнечных фотоэлектрических установках применяются контроллеры заряда двух типов: РWM и МРРТ [1]. Первый тип – контроллер с широтно-импульсной модуляцией (ШИМ, или РWM), рис.1А. В таком контроллере напряжение на ФЭП и АКБ жестко связаны друг с другом, ток заряда АКБ меньше, чем в точке максимальной мощности (ТММ) ФЭП и соответствует напряжению ВАХ ФЭП, но при этом заряд АКБ осуществляется без трансформации тока и напряжения. При перезаряде АКБ используется импульсный сигнал постоянной частоты и переменной скважности, позволяющий изменять средний ток на выходе ФЭП, фактически размыкая электрическую цепь, подзаряжая АКБ малым током при работе ФЭП вблизи точки холостого хода. МРРТ-контроллер обеспечивает слежение за ТММ на изменяющейся в зависимости от потока солнечного излучения и температуры окружающей среды ВАХ ФЭП, что теоретически позволяет повысить эффективность преобразования солнечной энергии. Производители оборудования утверждают, что использование МРРТ-контроллера даёт от 15 до 30% прибавки к выработке ФЭП по сравнению с системой с РWM-контроллером [1]. Конструктивно он сложнее, рис.1Б, и дороже РWM-контроллера, рис.2Б, напряжение на ФЭП и АКБ у него не связаны жестко друг с другом, и заряд АКБ осуществляется с трансформацией тока и напряжения.

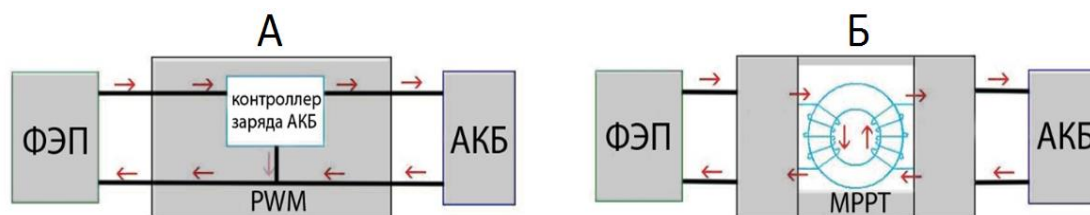


Рис.1. Принципиальная схема РWM и МРРТ-типов контроллеров ФЭП/АКБ.

Тем не менее, в установке с номинальным напряжением ФЭП, подобранным с учётом заряда аккумулятора, РWM-контроллер работает близко к ТММ ФЭП. Из-за отсутствия преобразования по напряжению расход энергии на собственные нужды у РWM-контроллера меньше. Для сопоставления энергоэффективности двух типов контроллеров оценивались потери в РWM-контроллере вследствие несовпадения напряжения АКБ с ТММ ФЭП и потери на преобразование в МРРТ-контроллере. В работе [2] исследовалось влияние типа контроллера

на эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Получены нелинейные экспериментальные характеристики эффективности PWM и МРРТ-контроллеров положены в основу оценок эффективности применения контроллеров с МРРТ с учетом их разной стоимости.

Целью настоящего исследования является расчетные оценки экономической эффективности использования технологии МРРТ в интегрированных контроллерах ФЭП/АКБ.

Самым простым критерием эффективности технологии производства электроэнергии можно считать срок окупаемости установки- отношение первоначальных инвестиций к среднегодовой стоимости произведенной/ замещаемой энергии. Простой срок окупаемости T солнечной фотоэлектрической установки может быть приблизительно оценен по соотношению:

$$T = \frac{\text{Стоимость установки}}{\text{Средняя многолетняя стоимость замещаемой энергии}} = \frac{K}{C \cdot E} \quad \text{где:}$$

K – удельная стоимость солнечной установки в расчете на 1кВт мощности, руб./кВтч, E – средняя электрическая энергия, выработанная установкой в течение года в расчете на 1кВт установленной мощности, кВтч/(м²год), C – стоимость замещаемой электроэнергии, руб./кВтч.

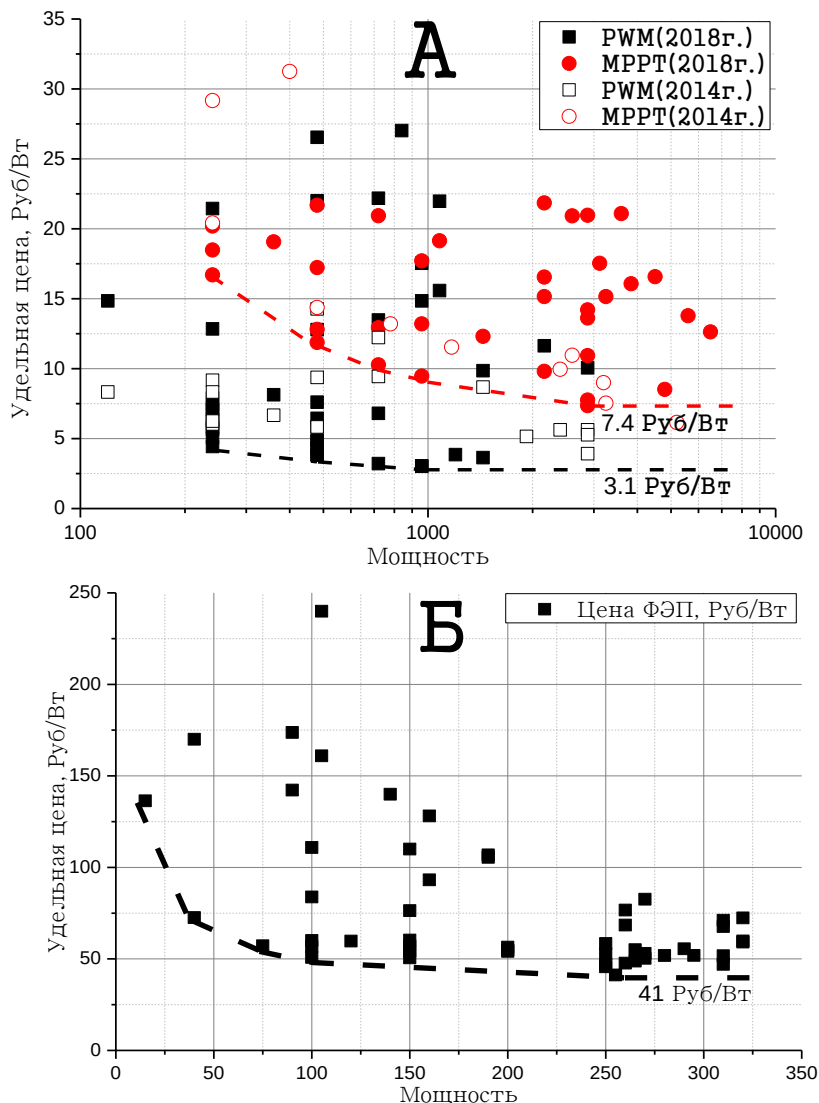


Рис.2. А-Стоимость PWM и МРРТ-типов контроллеров ФЭП/АКБ в 2014г и 2018г.

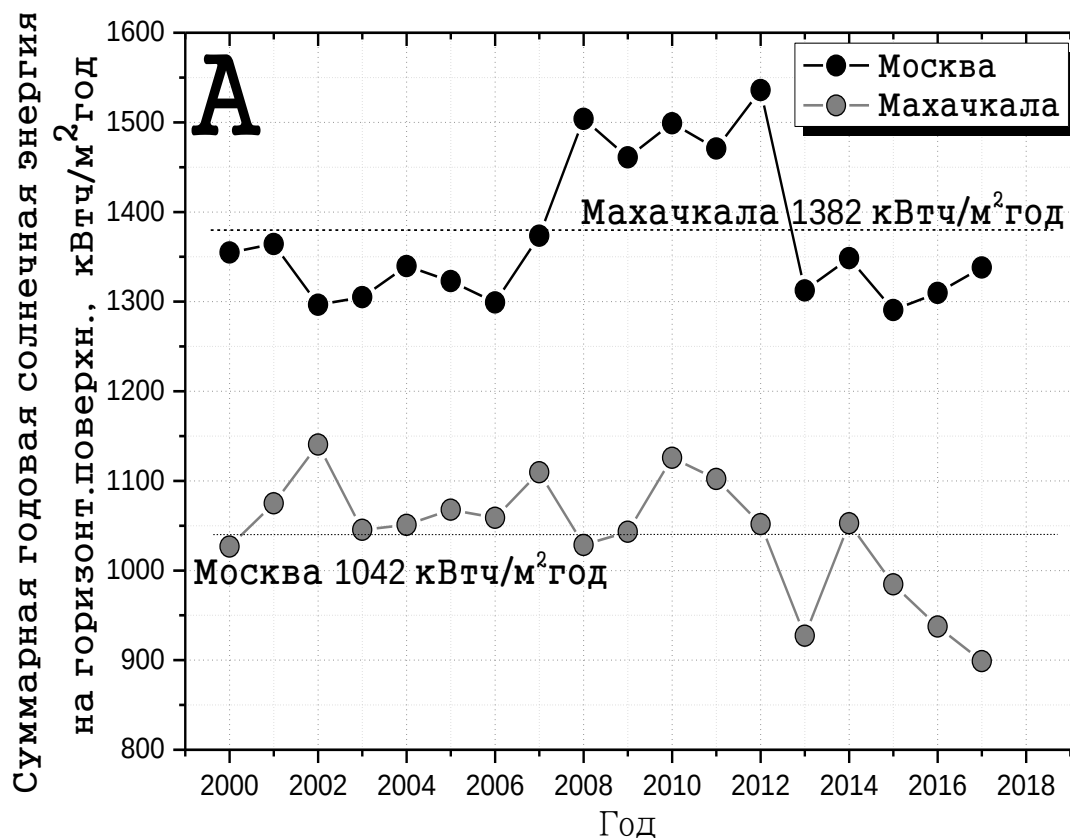
На рис.2А представлены текущие стоимости контроллеров PWM и МРРТ типов, на рис. 2Б стоимости ФЭП. Удельные стоимости PWM типов контроллеров находятся на уровне 3.1

руб/Вт, МРРТ типов 7.4 руб/Вт, ФЭП в модулях крупнее 200Вт на уровне 40 руб/Вт. В зависимости от мощности, руб/Вт; Б-стоимость ФЭП в зависимости от мощности, руб/Вт

Для оценки среднего многолетнего значения стоимости замещаемой установкой энергии, то есть среднюю годовую выработку, необходимо оценить суммарный приход солнечной энергии. В настоящее время при оценке ресурсов ВИЭ широко используются спутниковые актинометрические данные, которые обычно предоставляются пользователю в виде доступных через интернет баз данных, либо как коммерческий продукт. Компьютерная база данных (БД) NASA SSE [3] содержит наземные и данные спутникового мониторинга и моделирования распространения солнечной радиации в атмосфере [4, 5]. БД NASA POWER оперирует массивом спутниковых и наземных измерений за период 01.07.1983–настоящее время и включает в себя средние суточные значения температуры воздуха, суточные суммы суммарной солнечной радиации на горизонтальную поверхность, индекс ясности атмосферы, суммарную заатмосферную радиацию и т.д. для каждого суток.

На рисунке 3А представлены результаты многолетних значений суммарной солнечной радиации для Москвы и Махачкалы на горизонтальную поверхность: Москва=1042кВтч/м², Махачкала=1382кВтч/м². В работах [6,7] описывается методика получения из этих данных типичных метеогодов ТМУ в наклонной плоскости, которые пригодны как для расчета срока окупаемости (в том числе в сложном неявном виде), так и для динамического моделирования фотоэлектрических установок. На рисунке 3Б/3В представлены данные по дневным значениям суммарной солнечной радиации в горизонтальной и наклонной плоскости.

Расчетная средняя многолетняя суммарная солнечная радиации в наклонной плоскости 54 и 43 градуса: Москва=1123кВтч/м², Махачкала=1708кВтч/м². Расчет среднегодовой выработки энергии ФЭУ осуществлялся по нелинейным моделям контроллеров ФЭП [2] и модели ФЭП с температурной зависимостью [8].



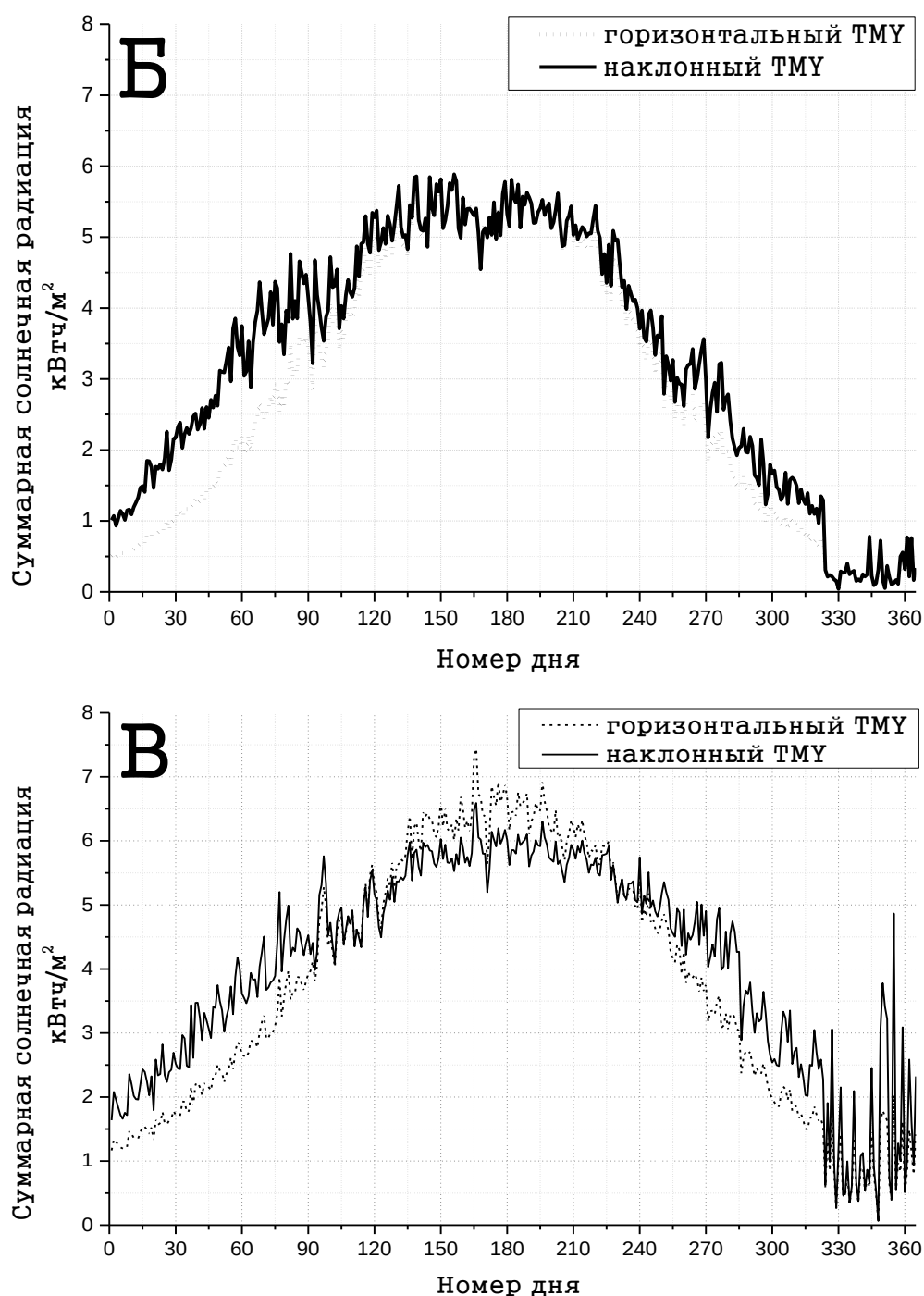


Рис.3. А- Многолетние значения суммарной солнечной радиации в Москве и Махачкале; Б/В - типичные метеогода в горизонтальной и наклонной плоскости для Москвы и Махачкалы.

На рисунке 4 представлен расчётный срок окупаемости ФЭУ с контроллерами с технологией MPPT и без (PWM) для климатических условий Москвы и Махачкалы, при стоимости замещающей электроэнергии 4.04 и 2,48 р/кВтч соответственно. Несмотря на более высокий приход солнечной радиации в Махачкале, срок окупаемости из-за более низкого тарифа на электроэнергию выше, чем в Москве.

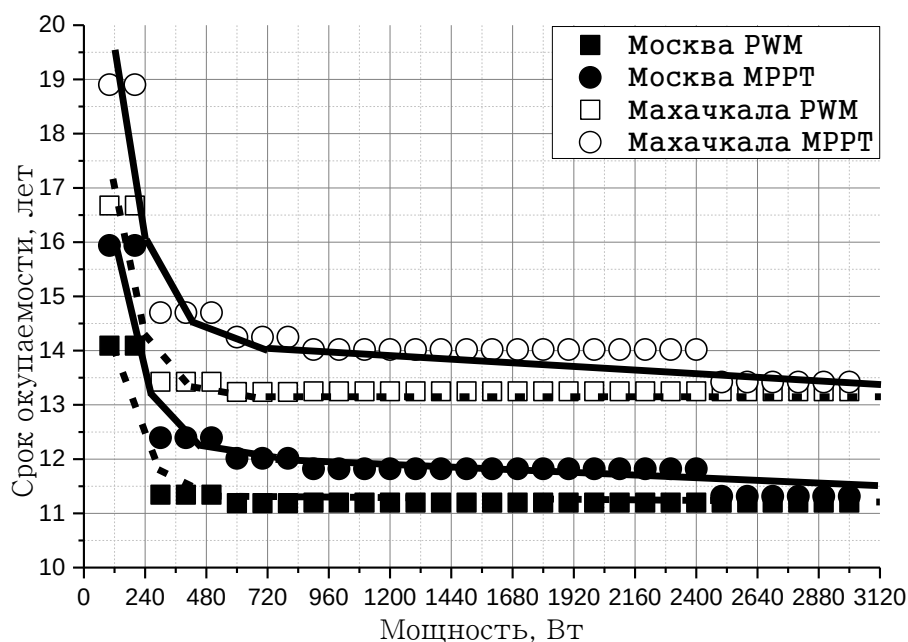


Рис.4. Расчетный срок окупаемости ФЭС в климатических условиях Москвы и Махачкалы с разными типами контроллеров заряда ФЭП

В маломощных установках, до 480Вт (20А) технология MPPT, из-за более высокой удельной стоимости контроллера, увеличивает срок окупаемости на 1-2 года и средний срок окупаемости в Москве и Махачкале составляет соответственно 13,5 и 16 лет. В более мощных установках, начиная с 960Вт (40А) применение технологии оправданно, поскольку при использовании нескольких модулей ФЭП намного сложнее подобрать номинальное напряжение ФЭП с учётом эффективного заряда аккумулятора. Срок окупаемости установок мощностью 1-3кВт в Москве и Махачкале соответственно 11 и 13 лет.

Литература

1. Интернет-магазин solarhome.ru, <http://www.solarhome.ru/faq/index.htm?catid=14&qid=58>. // 2016г.
2. A. V. Mordynskiy, V. B. Mordynskiy, S. V. Kiseleva, M. Zh. Suleymanov. Experimental Comparison of the Efficiency of Low-Power PWM and MPPT Controllers of a PVC/Battery under Moscow's Climatic Conditions // APPLIED SOLAR ENERGY. 2018. Vol. 54. No. 4.
3. NASA SSE Nasa. База данных Nasa Power // 2016г. <http://power.larc.nasa.gov>
4. Surface meteorology and Solar Energy (SSE) Release 6.0 Methodology//2016г.
5. http://power.larc.nasa.gov/documents/SSE_Methodology.pdf
6. Мордынский А.В. Использование спутниковой актинометрической информации для расчета автономных солнечных установок. Десятая Всероссийская научная молодежная школа с международным участием «Возобновляемые источники энергии» 20-23 ноября 2016 г. МГУ им. М.В.Ломоносова.
7. Исакаев Э.Х., Сулейманов М.Ж., Гаджиев М.Х., Мордынский А.В. Использование спутниковой актинометрической информации для расчета автономных солнечных установок в климатических условиях Махачкалы // Пятая Международную научную конференцию «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала, 23-26 октября, 2017г.
8. Diaf S., Diaf D., Belhamel M., Haddadi M., Louche A. A methodology for optimal sizing of autonomous hybrid PV/wind system // Energy Policy 35, 2007; P. 5708–5718.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ СЖИЖЕНИЕ ВЛАЖНОЙ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ БИОНЕФТИ

М.С. Власкин¹, А.В. Григоренко¹, Н.И. Чернова^{1,2},
С.В. Киселева^{1,2}, О.С. Попель¹

¹Объединенный Институт Высоких Температур Российской Академии Наук, Москва, Россия

²МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³Уттаранчалский университет, Дехрадун, Индия

E-mail: presley1@mail.ru

Аннотация

В данной работе представлены описание новой энергоэффективной установки, созданной для проведения процесса гидротермального сжижения микроводорослей с рекуперацией тепла, а также результаты исследования процесса гидротермального сжижения биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* при температуре 280 °С (время выдержки – 1 ч). В результате гидротермального сжижения была получена бионефть со значительно более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой. Бионефть была получена без использования органических растворителей. Выход бионефти составил 29,5 % с теплотой сгорания 34,2 МДж/кг. Для оценки фракционного состава бионефти был проведен термогравиметрический анализ. При этом около 80 % пришлось на фракцию бионефти с температурой испарения до 400 °С. Выход бензиновой фракции бионефти составил 26 %. Анализ элементного состава полученной бионефти показал, что по сравнению с исходной биомассой в бионефти наблюдается более высокое содержание углерода и более низкое содержание кислорода и азота. Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является возможность достижения относительно высокой термодинамической эффективности путем оптимизации теплотехнической схемы установки. В работе представлены результаты расчетов, показывающие, что благодаря рекуперации тепла гидротермальное сжижение обладает высокой термодинамической эффективностью и поэтому представляется весьма перспективным способом переработки биомассы микроводорослей в биотопливо.

1. Введение

Биоэнергетика считается одним из наиболее перспективных направлений в современной энергетике [1]. В настоящее время коммерческие виды биотоплива в основном производятся из пищевых и растительных культур, включая сахарный тростник, сахарную свеклу, растительные масла и животные жиры. Однако производство такого рода биотоплива (биотопливо первого поколения), напрямую конкурирует с производством сельскохозяйственных культур и, в общем, с сельскохозяйственной промышленностью [2]. Сырьем для биотоплива второго поколения служат отходы сельскохозяйственных, лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств, несъедобные компоненты продовольственных культур, а также специально выращиваемые для этих целей непродовольственные культуры [3]. Производство такого биотоплива не оказывает значительного негативного воздействия на продовольственную безопасность и окружающую среду, однако в настоящий момент остается менее привлекательным с экономической точки зрения [2-3].

Микроводоросли представляют собой еще один перспективный источник сырья для получения возобновляемого биотоплива [4]. Топливо, полученное из микроводорослей, относится к биотопливу третьего поколения. Данный вид биомассы не является традиционным пищевым или кормовым сырьем и выращивается на непригодных для растениеводства территориях. Урожайность (приведенная на единицу используемой для выращивания площади) микроводорослей по биомассе и маслу (липидам) превышает соответствующую урожайность наземных растений в десятки раз [5].

В настоящее время промышленное культивирование микроводорослей связано, главным образом, с производством дорогостоящих пищевых и кормовых добавок [6]. Другим направлением использования микроводорослей сегодня является очистка сточных вод [7-8]. Основными проблемами, связанными с промышленным культивированием микроводорослей, являются подбор необходимого штамма [9-11] и выбор оптимальных условий культивирования [12-14]. Для получения биотоплива из микроводорослей одной из наиболее острых проблем становится проблема переработки их в биотопливо.

Традиционный способ получения биотоплива в виде биодизеля из микроводорослей обычно включает в себя индукцию липидов в биомассе, отделение биомассы от культуральной жидкости и ее сушку, экстракцию полученных липидов растворителями и их переэтерификацию с получением метиловых эфиров жирных кислот, составляющих биодизельное топливо («биодизель») [15, 16]. Очевидными недостатками такого способа получения биодизеля являются высокие энергетические затраты и использование небезопасных органических растворителей (таких как метанол). Кроме того, в биодизель преобразуется только липидная часть микроводорослей, тогда как большая часть биомассы микроводорослей, включающей также белки и углеводы, не принимает участия в производстве биотоплива.

Проблема переработки микроводорослей в биотопливо связана, в первую очередь, с их высокой влажностью после стадии культивирования (80–90 % по массе). При таком содержании влаги традиционные методы термической переработки, такие как пиролиз или газификация, являются неэффективными. Перед пиролизом содержание влаги в биомассе, как правило, не должно превышать 20%. Для того, чтобы удалить 1 кг воды из биомассы, необходимо потратить 2,571 МДж тепловой энергии, тогда как теплотворная способность сухой биомассы составляет около 15 МДж/кг.

В последние годы получили развитие гидротермальные технологии переработки биомассы микроводорослей в биотопливо: гидротермальная карбонизация (целевой продукт - твердое топливо, температура процесса до 250 °C), гидротермальное сжижение (целевой продукт - жидкое топливо, температура процесса в диапазоне 250-450 °C) и гидротермальная газификация (целевой продукт - газообразное топливо, температура процесса выше 450 °C) [17]. Однако наибольший интерес вызывает технология гидротермального сжижения микроводорослей с получением в качестве целевого продукта жидкого биотоплива (бионефти) [17-18]. Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является то, что вклад в выход бионефти вносят не только липиды, но также углеводы и белки, что повышает суммарный выход продукта [19]. Дополнительным преимуществом является отсутствие необходимости в стадии предварительной сушки исходного сырья. Микроводоросли могут подаваться в реактор гидротермального сжижения во влажном состоянии, например, в виде водной суспензии. При этом необходимо обеспечить эффективный тепло- и массообмен в процессе термообработки микроводорослей, а также решить вопрос с разделением продуктов гидротермального сжижения (бионефти, водного раствора, твердого остатка и газообразных продуктов).

В данной работе представлено описание новой установки, созданной для проведения процесса гидротермального сжижения микроводорослей с рекуперацией тепла. В состав установки входят реакторы автоклавного типа и рекуперативные теплообменные аппараты. Работа посвящена исследованию процесса гидротермального сжижения микроводорослей на установке и исследованию физико-химических свойств полученной бионефти.

2. Экспериментальная часть

Исходная биомасса

В качестве модельного сырья для исследований была выбрана биомасса микроводоросли *Arthrospira platensis*. Такой выбор был обусловлен тем, что это один из наиболее распространенных и доступных для культивирования и накопления биомассы штаммов микроводорослей. Ранее исследование гидротермального сжижения данного вида микроводорослей проводилось в работах [20-21].

Объектом исследования была выбрана выделенная нами ранее клоновая культура *A. platensis rsemsu 1/02-P* [22] с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости при многолетнем культивировании в лабораторных условиях. Исходный штамм был выделен из озера на севере Республики Чад. Штамм в обычных условиях культивирования является продуцентом белка и ненасыщенных жирных кислот [23].

Биомасса была получена в фотобиореакторе открытого типа объемом 1000 л с освещенностью $55 \pm 5 \mu\text{E} / (\text{м}^2 \times \text{сек})$ и при температуре $T=21^\circ\text{C}$ полунепрерывным способом. Фотобиореактор оборудован приповерхностным перемешивающим устройством. Для культивирования использовалась классическая среда Заррука [24].

В таблице 1 представлен элементный состав используемой в экспериментах биомассы *A. platensis*. Элементный состав был определен на анализаторе VARIO EL III Elementar Analysensysteme GmbH. Предварительная сушка исходной биомассы осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 105°C . В таблице 2 представлен биохимический состав используемой биомассы *A. platensis*.

Таблица 1.

Элементный состав (масс. % в сухом беззольном состоянии) и содержание золы в *A. platensis*. Содержание кислорода определялось вычитанием.

Биомасса	C	H	N	S	O	Зола, %
<i>A. platensis</i>	49.86	7.29	11.3	3.99	27.56	6.0

Таблица 2.

Биохимический состав *Arthrospira platensis*, масс. %.

Биомасса	Белки	Липиды	Углеводы
<i>A. platensis</i>	60.7	12.1	7.1

Экспериментальная установка

На Рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Исходное сырье поступает в емкость E_1 , из которой далее с помощью насоса высокого давления поступает в один из реакторов гидротермального сжижения (R_1 , R_2). После закачки микроводорослевой суспензии в реактор (R_1) следует промывка трубопроводов водой из емкости E_2 . Реактор нагревается через рубашку, по которой подается разогретая вода высокого давления. Циркуляционная вода в рубашку реактора подается насосом высокого давления N через теплообменный аппарат и нагреватель. После реактора циркуляционная вода подается снова в теплообменный аппарат и буферную емкость. Давление в данной магистрали создается воздушным компрессором. После нагрева реактора и его выдержки при определенной температуре следует охлаждение реактора. С помощью реверсивного насоса в змеевик охлаждения, расположенный внутри реактора, подается охлаждающий теплоноситель, в результате чего тепло передается из реактора R_1 в реактор R_2 . Таким образом осуществляется рекуперация тепловой энергии для повышения энергоэффективности процесса в целом. Продукты гидротермального сжижения из обоих реакторов выводятся в емкость E_3 , где осуществляется разделение газообразных и конденсированных продуктов гидротермального сжижения.

Объем каждого реактора-автоклава составляет 1.6 л, он рассчитан на давление 25 МПа и максимальную температуру эксплуатации 400°C . Температура внутри реактора измеряется с помощью температурных датчиков, которые находятся в специальных трубках (гильзах), погруженных внутрь реактора.

Методика проведения эксперимента

В ходе экспериментов в реактор заливалась суспензия, состоящая из 800 грамм дистиллированной воды и 200 грамм биомассы микроводорослей. Предварительная сушка микроводорослей осуществлялась в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 105°C . Перед экспериментом реактор герметизировался и продувался азотом. Затем запускался нагрев реактора до определенной температуры. Продолжительность процесса нагрева до заданной температуры составляла около 120 минут, выдержка при этой температуре – 60 минут (стандартное

время выдержки для большого количества ранее проведенных исследований по гидротермальному сжижению). В данной работе реактор разогревался до температуры 280 °С. После завершения процесса выдержки нагрев реактора прекращался. После остывания реактора, конденсированные продукты гидротермального сжижения выводились в отдельную емкость E₃.

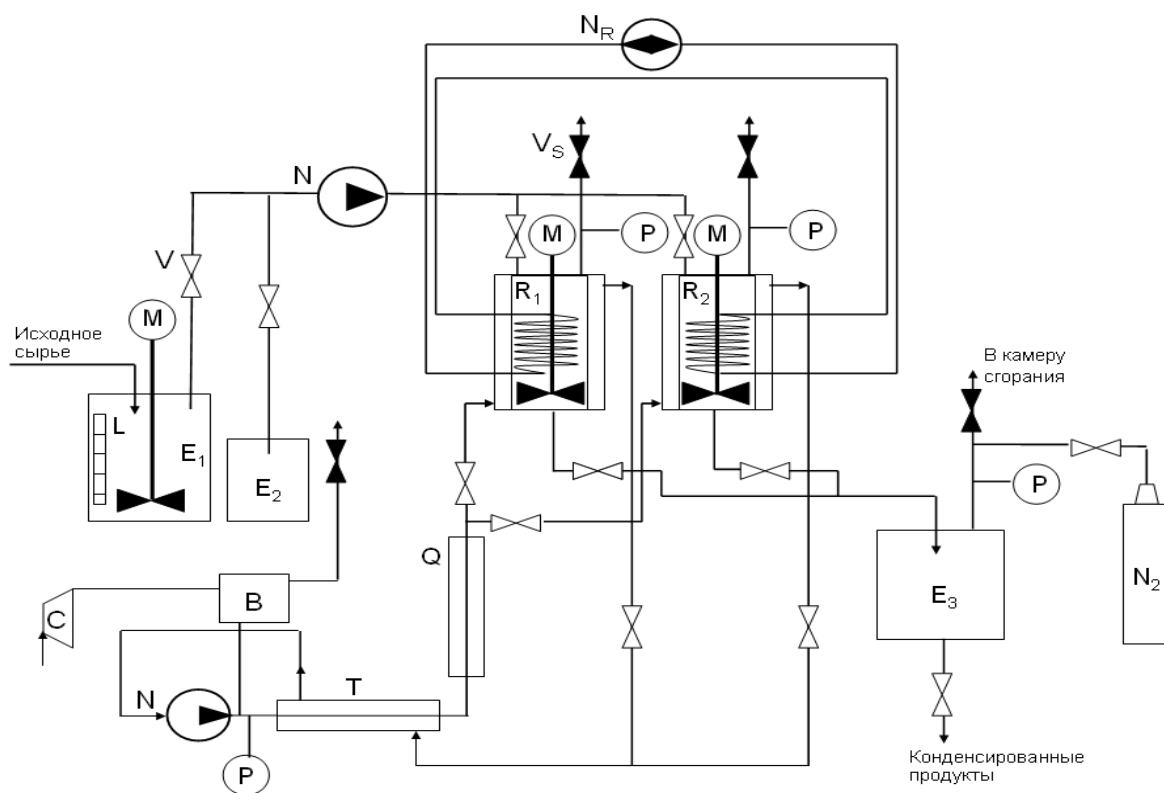


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

R₁, R₂ – реакторы автоклавного типа с перемешивающим устройством и змеевиком охлаждения/нагрева, E₁ – емкость для приема исходного сырья, E₂ – емкость с промывочной водой, E₃ – емкость приема продуктов гидротермального сжижения, N – насосы высокого давления, N_R – насос реверсивный, C – компрессор воздушный, B – буфер, T – теплообменник, Q – нагреватель, N₂ – баллон с азотом, M – мешалки, P – датчики давления, V – клапаны, V_S – клапаны предохранительные, L – датчик уровня

Конденсированные продукты гидротермального сжижения представляли собой смесь двух несмешивающихся жидкостей и твердого остатка. Снизу в емкости E₃ находился водный раствор, сверху – менее плотная темная смолоподобная жидкость (бионефть). Бионефть от водного раствора отделялась механически, без использования органических растворителей. Твердый остаток отделялся от водного раствора \ фильтрованием на бумажном фильтре.

Элементный анализ (содержание C, H, N, O, S элементов) образцов бионефти осуществлялся с помощью анализатора Thermo Scientific Flash 2000 HT (содержание кислорода вычислялось путем вычитания). Анализ полученных образцов проводился в пятикратной повторности; рассчитывалось среднее значение содержания элементов и погрешность определения, которая не превышала 5 %.

Для оценки фракционного состава бионефти был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термическом анализаторе STA PT1600 (Linseis Messgeraete GmbH). Образец бионефти в количестве около 50 мг помещался в корундовый тигель. Нагрев тигля осуществлялся в среде аргона. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин до температуры 500 °С, далее скорость нагрева составляла 5 °С/мин до температуры 800 °С.

Удельная теплота сгорания образцов сухих микроводорослей и бионефти определялась с помощью калориметра ИКА С6000. Для калибровки прибора использовалась бензойная кислота.

3. Результаты и обсуждение

В таблице 3 представлены параметры и результаты эксперимента по гидротермальному сжижению микроводорослей. В ходе нагрева в реакторе установилось давление, превосходящее давление, соответствующее насыщению пара для данной температуры (280 °C). Это объясняется частичной газификацией биомассы, которая усиливалась с увеличением температуры. Давление насыщенных водяных паров при температуре 280 °C составляет 64 бар, тогда как максимальное давление в реакторе в ходе эксперимента составило 108 бар, что на 44 бар выше давления насыщенных паров воды.

Выход бионефти (при температуре 280 °C и времени выдержки 1 ч) составил 59 г, что составило 29,5 % от загруженного в реактор количества микроводорослей. Остаточное давление в реакторе после остывания составило 18 бар. Предполагая, что основным компонентом газообразных продуктов является CO₂, что неоднократно подтверждалось в ходе ранее проведенных экспериментальных исследований [17], расчетный выход газообразных продуктов составил около 25 г (12,5 %). Выход твердого остатка составил 16 г (8 %). Из этого следует, что выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения составил: $200 - 59 - 25 - 16 = 100$ г (50 %).

Достигнутый в настоящей работе выход бионефти хорошо согласуется с результатами предыдущих работ [21, 25]. В работе [21] выход легкой фракции бионефти при температурах 200 и 250 °C составил около 18 и 25 % соответственно. При этом выход тяжелой фракции бионефти при данных температурах был незначительным. Максимальный выход бионефти был достигнут при температуре 350 °C, при которой выходы отдельно легкой и тяжелой фракций составили около 14 и 25 %.

Относительно высокий выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения (50 %) требует проработки его дальнейшего использования (утилизации). Один из возможных путей его использования – это возврат его в процесс гидротермального сжижения. Ранее было показано, что в итоге это приводит к большему выходу полезного продукта гидротермального сжижения (бионефти) [26]. В то же время водный раствор содержит большое количество азот- и фосфор-содержащих веществ, которые могут быть использованы, как питательные вещества, в процессе роста растений и микроорганизмов [27-29]. Химические вещества, которые присутствуют в водном растворе, могут служить дополнительным источником питательных веществ для выращивания микроводорослей [30-34]. Данное направление использования водорастворимого продукта гидротермального сжижения представляется наиболее перспективным при промышленном производстве биотоплива из биомассы микроводорослей.

В таблице 4 представлен элементный состав бионефти, полученной в результате гидротермального сжижения биомассы *A. platensis*. По сравнению с исходной биомассой в бионефти наблюдается более высокое содержание углерода и более низкое содержание кислорода и азота. Кислород и азот переходили в газообразные продукты гидротермального сжижения и водорастворимые соединения. Содержание водорода и серы в бионефти немного ниже, чем их концентрация в исходной биомассе. Результаты определения элементного состава бионефти согласуются с результатами предыдущих работ в этой области [21, 354]. В то же время, содержание углерода в бионефти остается значительно меньше содержания углерода в обычной нефти (около 85 %), а содержание кислорода в бионефти значительно превышает аналогичный показатель для традиционной нефти (1-5 %). Это приводит к относительно невысокой удельной теплоте сгорания бионефти (34,2 МДж/кг) по сравнению с традиционной нефтью (42-45 МДж/кг). Однако это существенно выше удельной теплоты сгорания сухих микроводорослей, которая составила 20,9 МДж/кг.

Очевидно, что бионефть, полученная с помощью гидротермального сжижения, требует дальнейшей переработки. В бионефти довольно высокое содержание серы. Для повышения теплотворной способности и уменьшения содержания серы необходимы процессы, понижающие содержание кислорода и серы. Для уменьшения выбросов NO_x в результате сжигания биотоплива требуется также уменьшить содержание азота.

Таблица 3.

Параметры и результаты эксперимента.

Параметр	Значение
Максимальная температура реактора, °C	280
Время выдержки при максимальной температуре, мин	60
Максимальное давление в реакторе, бар	108
Остаточное давление в реакторе после остывания, бар	18
Загруженное количество воды, г	800
Загруженное количество микроводорослей, г	200
Выход твердого остатка, г	16
Выход бионефти, г	59

Таблица 4.

Элементный состав бионефти (в сухом беззольном состоянии).

Массовая доля, %				
C	H	O	N	S
69.1	6.0	18.0	4.1	2.8

На Рис. 2 представлены результаты ТГА полученного образца бионефти. Масса образца при нагреве до 800 °C уменьшилась примерно на 85 %. При этом около 80 % пришлось на фракцию бионефти с температурой испарения до 400 °C. Доля бензиновой фракции (изменение массы до температуры 200 °C) в образце бионефти составила около 26 %.

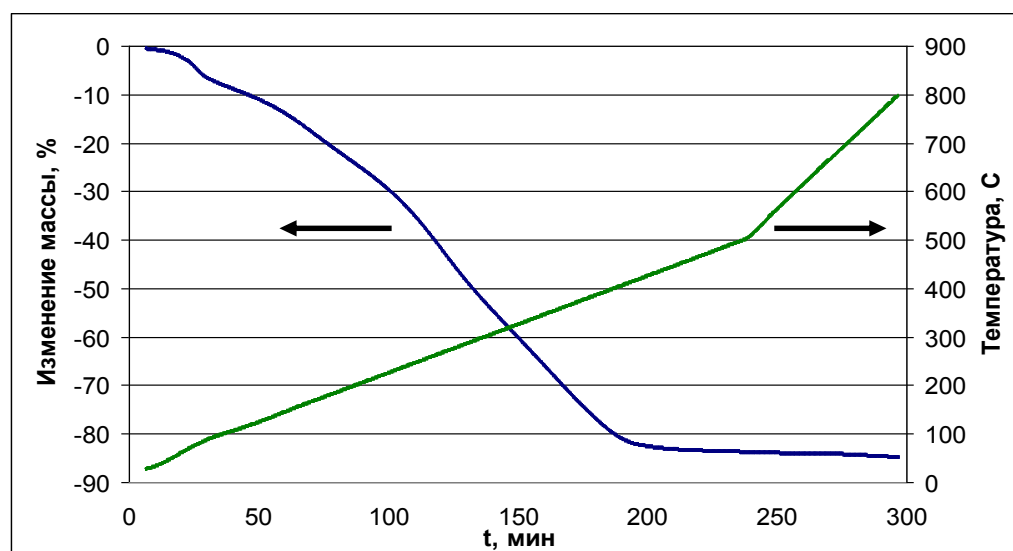


Рис. 2. Изменение массы образца бионефти в процессе нагрева в среде аргона и зависимость температуры от времени в ходе ТГА эксперимента.

Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является возможность достижения относительно высокой термодинамической эффективности путем оптимизации теплотехнической схемы установки. Т-S диаграмма на Рис. 3 иллюстрирует процесс сушки при атмосферном давлении, а также процесс гидротермальной обработки влажной

биомассы при 300 °С с рекуперацией тепловой энергии и без таковой. Линия 1-2-3 на Рис. 3а соответствует процессу сушки биомассы при атмосферном давлении. Количество тепловой энергии, необходимой для удаления влаги из биомассы в процессе сушки, составляет $h_3 - h_1 = 2676 - 105 = 2571$ (кДж/кг), где h_3 - энтальпия сухого насыщенного водяного пара при температуре 100 °С, h_1 - энтальпия воды при стандартных условиях. Данное количество тепловой энергии соответствует закрашенной области на Рис. 3а.

Процесс гидротермальной обработки, показанный на Рис. 3б линией 1-4, представляет собой процесс нагрева до 300 °С при давлении, обеспечивающем поддержание воды в жидком состоянии. Количество тепловой энергии, необходимой для гидротермальной обработки, составляет $h_4 - h_1 = 1344 - 105 = 1239$ (кДж/кг), где h_4 - энтальпия воды при температуре 300 °С. Данное количество тепловой энергии соответствует закрашенной области на Рис. 3б.

Очевидно, что для сушки при атмосферном давлении требуется в два раза больше энергии, чем для гидротермальной обработки при 300 °С. Кроме того, атмосферная сушка производит низкопотенциальное тепло в виде пара с температурой 100 °С. Данное тепло может быть использовано только для нагрева воды до температуры около 70 °С (30 °С – это минимально необходимая разница температур между более нагретым и менее нагретым рабочими телами, между которыми осуществляется теплообмен). Такая рекуперация тепла (линия 1-2' на Рис. 3в) приводит к экономии следующего количества тепловой энергии: $h_{2'} - h_1 = 293 - 105 = 188$ (кДж/кг), где $h_{2'}$ - энтальпия воды при температуре 70 °С. Таким образом, экономится менее 8% от той энергии, которая была затрачена на сушку при атмосферном давлении (2571 кДж/кг). На Рис. 3в показана Т-С диаграмма для процесса сушки при атмосферном давлении с рекуперацией тепла. Количество энергии, возвращаемое рекуперацией тепла, представлено как незакрашенная область под линией 1-2'.

Напротив, вода, нагретая до 300 °С в процессе гидротермальной обработки, обладает относительно высоким потенциалом для рекуперации тепла. Этот потенциал может быть использован в процессе нагрева воды, соответствующего линии 1-4' (нагрев до 270 °С) на Рис. 3г. Это означает, что количество энергии, возвращаемое процессом рекуперации тепла после процесса гидротермальной обработки при 300 °С, составляет $h_{4'} - h_1 = 1185 - 105 = 1080$ (кДж/кг), где $h_{4'}$ - энтальпия воды при температуре 270 °С. В данном случае, количество возвращаемой тепловой энергии составляет 87% от затраченной в процессе гидротермальной обработки (1239 кДж/кг). Количество энергии, возвращаемой рекуперацией тепла, показано как незакрашенная область ниже линии 1-4' на Рис. 3г. Таким образом, минимально необходимая энергия в процессе гидротермальной обработки при 300 °С с рекуперацией тепла соответствует заштрихованной области на Рис. 3г. Достижение такой степени рекуперации тепла возможно благодаря высокому давлению процесса гидротермальной обработки, поддерживающему высокотемпературный потенциал среды.

Итак, высокая термодинамическая эффективность процесса гидротермального сжижения может быть достигнута при одновременно осуществляемых процессах гидротермальной обработки и рекуперации тепла. Такое совмещение процессов гидротермального сжижения и рекуперации тепла реализовано в разработанной в данном исследовании установке. После гидротермальной обработки тепловая энергия одного реактора передается второму реактору, загруженному свежей порцией суспензии микроводорослей. Далее следует подогрев реактора до заданной температуры с помощью нагревателя. В результате рекуперация позволяет экономить до 35 % тепловой энергии затрачиваемой на гидротермальное сжижение, что делает данный процесс еще более выгодным по сравнению с сушкой при атмосферном давлении. Стоит еще раз отметить, что в случае с гидротермальным сжижением не требуется сушка исходного сырья. После гидротермального сжижения процесс отделения полезного продукта (бионефти) является более простым и энергетически менее затратным, чем отделение микроводорослей от воды.

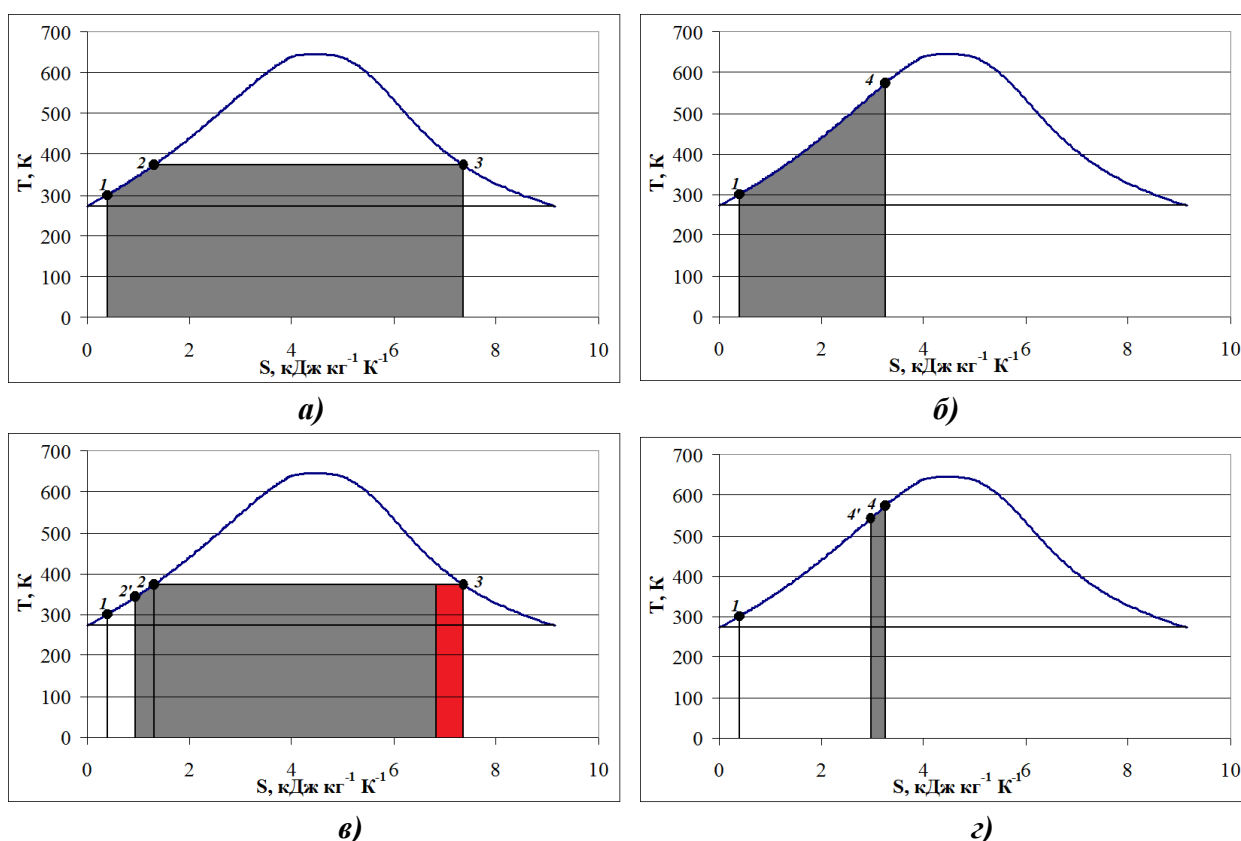


Рис. 3. T-S диаграммы, показывающие процессы сушки при атмосферном давлении (а - без рекуперации тепла, в - с рекуперацией тепла) и гидротермальной обработки при 300 °С (б - без рекуперации тепла, г - с рекуперацией тепла). Линия 1-2-3 - процесс нагрева воды до 100 °С и испарения при 100 °С при атмосферном давлении. Линия 1-4 - процесс нагрева воды до 300 °С при давлении, обеспечивающем поддержание жидкого состояния воды.

4. Выводы

Гидротермальное сжижение представляется весьма перспективным способом переработки биомассы микроводорослей в биотопливо, в том числе, благодаря потенциально высокой термодинамической эффективности процесса конверсии. В результате гидротермального сжижения получается бионефть с более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой. Выход бионефти находится на уровне 30 % с теплотой сгорания порядка 34 МДж/кг. В то же время характеристики бионефти уступают характеристикам традиционной нефти, в частности требуется дальнейшее уменьшение содержания кислорода, серы и азота в бионефти. Также необходимы меры по увеличению выхода бензиновой фракции бионефти, который в этих экспериментах составил 26%. Улучшения качества бионефти могут быть достигнуты, в частности, с помощью катализаторов. Не менее важной задачей, требующей дополнительной проработки, является утилизация (использование) водорастворимого продукта гидротермального сжижения, выход которого в данной работе составил 50 % от загруженного в реактор количества микроводорослей. Наиболее перспективным направлением использования водного раствора, получаемого в процессе гидротермального сжижения, представляется его использование в качестве дополнительного источника питательных веществ в цикле выращивания микроводорослей.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-45009).

Литература:

1. World Energy Outlook 2012 // International Energy Agency. 2012. 690 p.
2. Adenle A.A., Haslam G.E., Lee L. Global assessment of research and development for algae biofuel production and its potential role for sustainable development in developing countries // Energy Policy. 2013. vol. 61. p. 182-195.
3. Alam F., Date A., Rasjidin R., Mobin S., Moria H., Baqui A. Biofuel from Algae- Is It a Viable Alternative? // Procedia Engineering. 2012. vol. 49. p. 221-227.
4. Raslavičius L., Semenov V.G., Chernova N.I., Keršys A., Kopeyka A.K. Producing transportation fuels from algae: In search of synergy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. vol. 40. p. 133-142.
5. Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S. Efficiency of the biodiesel production from microalgae // Thermal Engineering. 2014. vol. 61. № 6. p. 399-405.
6. Vigani M., Parisi C., Rodríguez-Cerezo E., Barbosa M.J., Sijtsma L., Ploeg M., Enzing C. Food and feed products from micro-algae: Market opportunities and challenges for the EU // Trends Food Sci Technol. 2015. vol. 42. № 1. p. 81-92.
7. Pittman J.K., Dean A.P., Osundeko O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources // Bioresour Technol. 2011. vol. 102. № 1. p. 17-25.
8. Kumar V., Kumar A., Nanda M. Pretreated animal and human waste as a substantial nutrient source for cultivation of microalgae for biodiesel production // Environmental Science and Pollution Research. 2018. vol. 25. № 22. p. 22052-22059.
9. Taleb A., Kandilian R., Touchard R., Montalescot V., Rinaldi T., Taha S., Takache H., et al. Screening of freshwater and seawater microalgae strains in fully controlled photobioreactors for biodiesel production // Bioresour Technol. 2016. vol. 218. p. 480-490.
10. Hu X., Zhou J., Liu G., Gui B. Selection of microalgae for high CO₂ fixation efficiency and lipid accumulation from ten *Chlorella* strains using municipal wastewater // JEnvS. 2016. vol. 46. № p. 83-91.
11. Neofotis P., Huang A., Sury K., Chang W., Joseph F., Gabr A., Twary S., et al. Characterization and classification of highly productive microalgae strains discovered for biofuel and bioproduct generation // Algal Research. 2016. vol. 15. p. 164-178.
12. Courchesne N.M.D., Parisien A., Wang B., Lan C.Q. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches // J Biotechnol. 2009. vol. 141. № 1-2. p. 31-41.
13. Zheng Y., Chi Z., Lucker B., Chen S. Two-stage heterotrophic and phototrophic culture strategy for algal biomass and lipid production // Bioresour Technol. 2012. vol. 103. № 1. p. 484-488.
14. Yee W. Feasibility of various carbon sources and plant materials in enhancing the growth and biomass productivity of the freshwater microalgae *Monoraphidium griffithii* NS16 // Bioresour Technol. 2015. vol. 196. p. 1-8.
15. Salam K.A., Velasquez-Orta S.B., Harvey A.P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. vol. 65. p. 1179-1198.
16. Vlaskin M.S., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S., Zhuk A.Z. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects // Thermal Engineering. 2017. vol. 64. № 9. p. 627-636.
17. Chernova N.I., Kiseleva S.V., Vlaskin M.S., Rafikova Y.Y. Renewable energy technologies: enlargement of biofuels list and co-products from microalgae // MATEC Web Conf. 2017. vol. 112. № 10010.
18. Elliott D.C. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels // Algal Research. 2016. vol. 13. p. 255-263.

20. Jena U., Das K.C. Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae // *Energy & Fuels*. 2011. vol. 25. № 11. p. 5472-5482.
21. Jena U., Das K.C., Kastner J.R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* // *Bioresour Technol*. 2011. vol. 102. № 10. p. 6221-6229.
22. Chernova N.I., Kiseleva S.V. Microalgae biofuels: Induction of lipid synthesis for biodiesel production and biomass residues into hydrogen conversion // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. vol. 42. № 5. p. 2861-2867.
23. Коробкова Т.П., Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И. Штамм *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-T/03-5 - продуцент белковой биомассы. 2008. Патент РФ 2322489
24. Zarrouk C. Contribution a l'etude d' une cyanophycee. Influence de diverse facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthese de *Spirulina maxima* (Setch et Gardner) Geitler: University of Paris, France; 1966.
25. Toor S.S., Reddy H., Deng S., Hoffmann J., Spangsmark D., Madsen L.B., Holm-Nielsen J.B., et al. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions // *Bioresour Technol*. 2013. vol. 131. p. 413-419.
26. Biller P., Madsen R.B., Klemmer M., Becker J., Iversen B.B., Glasius M. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition // *Bioresour Technol*. 2016. vol. 220. p. 190-199.
27. Lu J., Zhang J., Zhu Z., Zhang Y., Zhao Y., Li R., Watson J., et al. Simultaneous production of biocrude oil and recovery of nutrients and metals from human feces via hydrothermal liquefaction // *Energy Convers Manage*. 2017. vol. 134. p. 340-346.
28. Zhou Y., Schideman L., Yu G., Zhang Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling // *Energy & Environmental Science*. 2013. vol. 6. № 12. p. 3765-3779.
29. Bagnoud-Velasquez M., Schmid-Staiger U., Peng G., Vogel F., Ludwig C. First developments towards closing the nutrient cycle in a biofuel production process // *Algal Research*. 2015. vol. 8. № p. 76-82.
30. Garcia Alba L., Torri C., Fabbri D., Kersten S.R.A., Brilman D.W.F. Microalgae growth on the aqueous phase from Hydrothermal Liquefaction of the same microalgae // *Chem Eng J*. 2013. vol. 228. p. 214-223.
31. Biller P., Ross A.B., Skill S.C., Lea-Langton A., Balasundaram B., Hall C., Riley R., et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process // *Algal Research*. 2012. vol. 1. № 1. p. 70-76.
32. Lopez Barreiro D., Bauer M., Hornung U., Posten C., Kruse A., Prins W. Cultivation of microalgae with recovered nutrients after hydrothermal liquefaction // *Algal Research*. 2015. vol. 9. p. 99-106.
33. Chen L., Zhu T., Fernandez J.S.M., Chen S., Li D. Recycling nutrients from a sequential hydrothermal liquefaction process for microalgae culture // *Algal Research*. 2017. vol. 27. p. 311-317.
34. Leng L., Li J., Wen Z., Zhou W. Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process // *Bioresour Technol*. 2018. vol. 256. p. 529-542.
35. Valdez P.J., Nelson M.C., Wang H.Y., Lin X.N., Savage P.E. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions // *Biomass Bioenergy*. 2012. vol. 46. p. 317-331.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ЖИЛОГО ДОМА С СОЛНЕЧНЫМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЕМ В ГОРНОЙ ЗОНЕ ДАГЕСТАНА

Дибиров М.Г, Дибирова М.М.

Филиал Объединенного института высоких температур РАН

Аннотация.

В настоящее время в горной зоне Дагестана испытывается в естественных климатических и эксплуатационных условиях жилой частный дом усадебного типа с солнечными коллекторами. Дом построен по традиционной для горной зоны Дагестана технологии, т.е. из бутового камня, и облицован кирпичом. Площадь дома 150 кв.м. Площадь коллекторов – 22 кв.м. Тепловые испытания дома проходили в период с сентября 2016 по август 2018 г. Испытания показали полную работоспособность выбранной схемы и энергетическую эффективность солнечной установки. Годовой коэффициент замещения – 0,45. Срок окупаемости солнечной установки не превышает 4 года.

В последние годы в Дагестане уделяют большое внимание разработке и внедрению жилых домов усадебного типа, которые оборудованы солнечными тепловыми установками. В настоящее время ФОИВТ РАН, НП СРО «Гильдия строителей Северо - Кавказского Федерального Округа» и ООО НПП «РЕСУРС-М» разработали и создали в горной зоне Дагестана два жилых дома с солнечным теплоснабжением. Их испытания проходят в естественных климатических и эксплуатационных условиях. Один из них, дом в Хунзахе, построен из традиционного материала и по традиционной для горной зоны Дагестана технологии, т.е. из бутового камня, облицованным кирпичом, второй дом (с. Гергебиль) построен по технологии «несъемная опалубка» и относится к категории энергосберегающих домов. Гидравлическая схема и принцип работы обоих домов аналогичны друг другу, но значительно различаются теплотехнические характеристики домов (тепловая нагрузка на горячее водоснабжение и тепловые потери через ограждения) и климатические условия их эксплуатации (температура наружного воздуха, количество солнечных дней и их распределение по месяцам) В данной работе будут освещены результаты испытания одного из них, т.е. дома в Хунзахе.

Характеристики дома с солнечным теплоснабжением в с. Хунзах

Дом одноэтажный, рис.1, размеры дома 16х10м, жилая площадь дома – 150 кв.м. Объем дома – 500 куб.м. Стены дома построены из бутового камня, облицованного снаружи кирпичом, внутренние стены облицованы гипсокартоном, без использования теплоизоляционного материала. Расчетная суммарная потребность дома на отопление, горячее водоснабжение и бытовое электрооборудование составляет 47000 кВтч/год.

Солнечная установка состоит из коллекторов производства НПП «Ресурс-М» [1], аккумулятора тепла, циркуляционных насосов, терморегулирующего электронного прибора (контроллера), рис 2. Коллекторы суммарной площадью 22 кв.м. установлены на крыше дома, аккумулятор тепла объемом 750 л. и остальное оборудование установлено в подвале дома. Основным источником тепла в доме является электрический отопительный котел, включающийся в работу автоматически, при падении температуры теплоносителя в системе отопления ниже установленного значения. Солнечная установка предназначена для экономии электроэнергии, используемую для теплоснабжения дома.

Для догрева воды в системе горячего водоснабжения (ГВС), после выхода из теплоаккумулятора, также установлен отдельный электрический водонагреватель. Включение водонагревателя также происходит автоматически при недостаточности температуры горячей воды в системе ГВС.



Рис.1. Солнечная водонагревательная установка жилого дома в Хунзахе

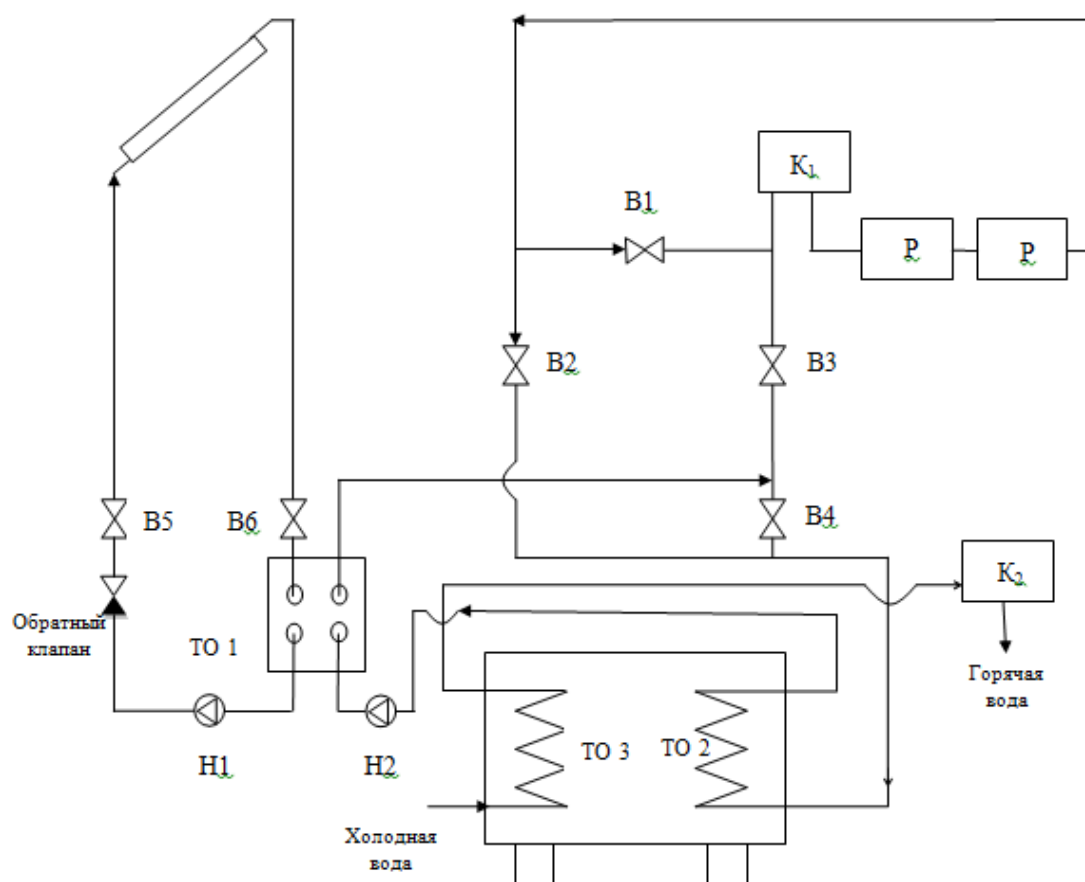


Рис.2. Схема солнечной установки

H1, H2 - насосы циркуляционные, TO1, TO2, TO3 – теплообменники,
K1 и K2 - котлы водогрейные электрические, B1-B6 – краны.

Принцип работы:

Солнечная энергия поглощается поверхностью коллекторов и производит нагрев теплоносителя в коллекторах. Прибор контроля и регулирования (контроллер) производит сравнение температур в коллекторах и в баке-аккумуляторе. При превышении значения температуры в коллекторах над значением температуры в баке-аккумуляторе контроллер включает циркуляционные насосы. Нагретый в коллекторах теплоноситель поступает в теплообменник ТО1, рис.2, и передает тепло теплоносителю системы отопления дома.

Нагретый в теплообменнике ТО1 теплоноситель поступает на вход электрического отопительного котла, далее в радиаторы системы отопления дома, отдает тепло в отапливаемые помещения, после выхода из радиаторов поступает в теплообменник ТО2, установленный в баке, отдает оставшееся тепло воде в баке и возвращается в коллекторы, где происходит его повторный нагрев за счет солнечной энергии. Таким образом, при наличии солнечной радиации, осуществляется непрерывный процесс поглощения солнечной энергии и передача ее в систему отопления и горячего водоснабжения дома. Включение в работу электрического отопительного котла происходит только при отсутствии солнечной радиации и недостаточности температуры теплоносителя, выходящего из ТО1.

Нагрев воды для горячего водоснабжения осуществляется в теплообменнике ТО3, установленный в баке. Холодная вода, поступающая в теплообменник, нагревается в теплообменнике за счет тепла, накопленного в горячей воде в баке, поступает в электрический водонагреватель, который включается только при недостаточности температуры воды, выходящей из теплообменника ТО3 бака. Далее горячая вода поступает на кухню и ванную комнату.

Расчетные значения тепловых нагрузок дома на отопление и горячее водоснабжение приведены в таблице 1. Расчет проводился по общепринятой методике [2], исходные климатические данные взяты из [3] и [4].

Задача исследования заключается в определении реальной технической работоспособности схемы, узлов установки (коллекторов, аккумулятора, теплообменников, контроллера) и проверка соответствия расчетных и экспериментальных данных по теплоснабжению дома. Испытания дома с солнечными коллекторами проходили с сентября 2016г по август 2018г.

В процессе испытаний определялась производительность солнечных коллекторов в солнечный день, по 2-3 дня в каждом месяце. Результаты испытаний коллекторов приведены в таблице 2. Методика определения дневной тепловой производительности коллекторов общеизвестна и приведена в работе [5]. С помощью термодатчиков измерялась температура на входе и выходе коллекторной батареи. Расход жидкости через коллекторы измерялся с помощью расходомера, установленного на входе в коллекторы. Расчет дневной тепловой производительности $Q_{\text{дн}}$ производится по формуле:

$$Q_{\text{дн}} = G \cdot C_p (T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}) \Sigma \quad (1)$$

где, G – расход теплоносителя через коллекторную батарею, кг/час

C_p – теплоемкость теплоносителя, Втч/кг.град.

$T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}$ – разность температур на выходе и входе в коллекторную батарею.

Упрощенный расчет месячной производительности установки может производиться по уравнению (2):

$$Q_{\text{м}} = Q_{\text{к}} \cdot (n_{\text{я}} + 1/2 n_{\text{пя}}) \quad (2)$$

где n и $n_{\text{пя}}$ – сумма ясных и «условно-ясных» дней в месяце. Два полужасных дня приравниваются к одному ясному дню, которого мы называем «условно ясным» днем.

Результаты испытаний коллекторов приведены в таблице 2. Там же приведены и количество солнечных (ясных) и полужасных дней. На основе этих сведений рассчитаны ожидаемые значения месячной тепловой производительности солнечной установки.

Фактические значения расхода электроэнергии на энергоснабжение дома определялись по электрическому счетчику. В процессе испытаний контролировался общий расход электроэнергии на отопление, горячее водоснабжение, освещение и бытовое электрооборудование. Так как в доме установлен только один общий счетчик, не представлялся возможным разделить расход энергии только на отопление, ГВС или электробытовые нужды. Поэтому определялся (контролировался) фактический суммарный расход электроэнергии на все потребности дома. Результаты измерений по электросчетчику завышены на величину, равную ежемесячному расходу электроэнергии на бытовые нужды (освещение, холодильник, телевизор, стиральная машина и т.д.), чем на самом деле расходовалась энергия только на теплоснабжение. Расход электроэнергии на бытовые нужды оценивается примерно 300-400кВтч/месяц. При анализе эффективности солнечной установки необходимо учесть эти расходы.

Показания счетчика снимались ежемесячно, первого числа. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Суммарный расход электроэнергии за два года испытаний, (период с сентября 2016г по сентябрь 2018 г) составил 59845кВтч. Годовой расход электроэнергии на энергоснабжение дома, т.е. на отопление, горячее водоснабжение и электробытовые нужды составляет около 30000кВтч/год. Из них около 4000кВтч электроэнергии расходуется на электробытовые нужды, следовательно, годовой расход электроэнергии на теплоснабжение дома составляет всего 26000кВтч/год. Если сравнить это количество с вычисленными значениями суммарной тепловой нагрузки дома, равной 47495кВтч/год, следует что фактическая экономия электроэнергии, расходуемой на отопление и горячее водоснабжение дома, обусловленная использованием солнечной энергии, составляет 21495кВтч/год. Это число хорошо согласуется с результатами расчетов тепловой производительности солнечной установки, таблица 2, из которой следует, что годовая теплопроизводительность солнечной установки составляет 21150кВтч/год. Это совпадение позволяет нам сделать вывод, что методика расчета производительности солнечной установки, использованная нами, является достаточно точной.

На рис. 3 показан график тепловой производительности солнечной установки в солнечный день по месяцам. На графике наблюдается естественное уменьшение производительности установки в зимние месяцы, обусловленное в основном сокращением продолжительности солнечного сияния, и уменьшением интенсивности суммарной солнечной радиации. Влияние температуры наружного воздуха, которая также меньше в зимний период, незначительно. На рис.4 показан график годовой нагрузки на систему теплоснабжения дома и график тепловой производительности солнечной установки. Видно, что выработка тепла солнечной установкой перекрывает лишь небольшую часть потребности дома, что говорит о недостаточности площади коллекторов. Необходимо обратить внимание также на относительно ровный, в течение года, ход графика производительности солнечной установки. Это является особенностью горной зоны Дагестана, где в зимний период года наблюдается больше солнечных дней, чем в низменной или прибрежной зонах.

Коэффициент замещения составляет 45%. ($21150\text{кВтч}:47495\text{кВтч}=0,45$) Относительно низкий коэффициент замещения можно объяснить малой площадью коллекторов, всего 22 кв.м., в то время как расчетная требуемая площадь коллекторов для данного дома находится в пределах 40-45 кв.м.

Годовая производительность солнечной установки - 21000кВтч эквивалентна экономии электрической энергии на сумму $21000\text{кВтч} \times 2,0\text{руб/кВтч} = 42000\text{руб.}$ в год. Стоимость установки - 140000руб. Срок окупаемости установки - 3,4 года.

В ходе испытания солнечной установки были выявлены несколько недоработок технического характера. В частности, велика вероятность закипания теплоносителя в коллекторах, если по какой-либо причине перестанет работать циркуляционный насос (отключение электричества или засорение фильтра). Были случаи, когда даже краткосрочные отключения электричества (на 1-2 часа) приводило в бурному кипению и испарению теплоносителя из коллекторов. А это, в свою очередь, приводит к уменьшению уровня теплоносителя и прекращению работы установки. Хорошим выходом из этой ситуации является использование в таких

установках источников бесперебойного питания (ИБП), которые могут обеспечить бесперебойную работу циркуляционных насосов и контроллера.

Заключение:

Результаты двухгодичных испытаний дома с солнечными коллекторами позволяют сделать вывод:

- использованная в доме схема системы теплоснабжения работоспособна и надежна;
- солнечные коллекторы НПП «Ресурс-М» имеют высокую энергетическую эффективность и надежность;
- методика расчета солнечных установок, на базе сведений о количестве солнечных дней, даёт достоверные результаты.

Таблица 1.

- Месячные тепловые потребности дома на горячее водоснабжение (ГВС), отопление ($Q_{от}$) и суммарные ($Q_{сум}$), кВтч/месяц. Хунзах. Температура внутри дома принята равной 20°C . Температура холодной воды - 15°C , температура горячей воды - 45°C .

Ме- сяц	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	за год
$Q_{ГВ}$	325	305	325	315	325	315	325	325	315	325	315	325	3845
$Q_{от}$	662 0	592 4	547 0	362 0	230 0	172 6	865	865	230 0	345 6	445 8	604 5	4365 0
$Q_{сум}$	694 5	622 9	579 5	393 5	262 5	204 1	119 0	119 0	261 5	378 1	477 3	637 0	4749 5
$T_{нар.},$ $^{\circ}\text{C}$	-4,3	-3,4	0,9	6,9	11,5	14,0	16,7	16,7	11,8	7,8	3,4	-1,3	6,1

$Q_{ГВ}$ - тепловая нагрузка на ГВС, $Q_{от}$ - тепловая нагрузка на систему отопления, $Q_{сум}$ - суммарная нагрузка на отопление и ГВС, $T_{нар.}$ - среднемесячная температура наружного воздуха

Таблица 2.

- Дневная (в солнечный день) и месячная тепловая производительность солнечной водонагревательной установки площадью коллекторов 22 кв.м. кВтч

Пара- метры	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	за год
$Q_{дн}$	74	76	86	96	103	105	108	105	98	90	80	76	
n	25	21	23	19	16	16	17	18	18	19	24	23	
$Q_{мес}$	185 0	159 6	197 8	182 4	164 8	168 0	183 6	189 0	176 4	171 0	192 0	174 8	2115 0
$K_{зам.}$	0,27	0,26	0,35	0,51	0,63	0,83	1	1	0,68	0,46	0,41	0,28	0,45

$Q_{дн}$ - тепловая производительность солнечной установки в ясный день, n - сумма ясных и условно-ясных дней, $Q_{мес}$ - месячная тепловая производительность солнечной установки, $K_{зам.}$ коэффициент замещения.

Таблица 3.

- Фактический расход электроэнергии на полное энергоснабжение дома, кВтч.

Год	2016 год				2017 год											
ме- сяц	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
A, кВтч	1150	2380	2190	4940	5395	4930	4120	2400	1280	560	300	290	1100	2300	2860	4850
Год	2018 год															

Ме- сяц	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
А, кВтч	5300	4850	4100	2300	1210	510	260	270								

А, кВтч – месячный расход электроэнергии по счетчику



Рис.3 Дневная производительность установки в солнечный день, кВтч

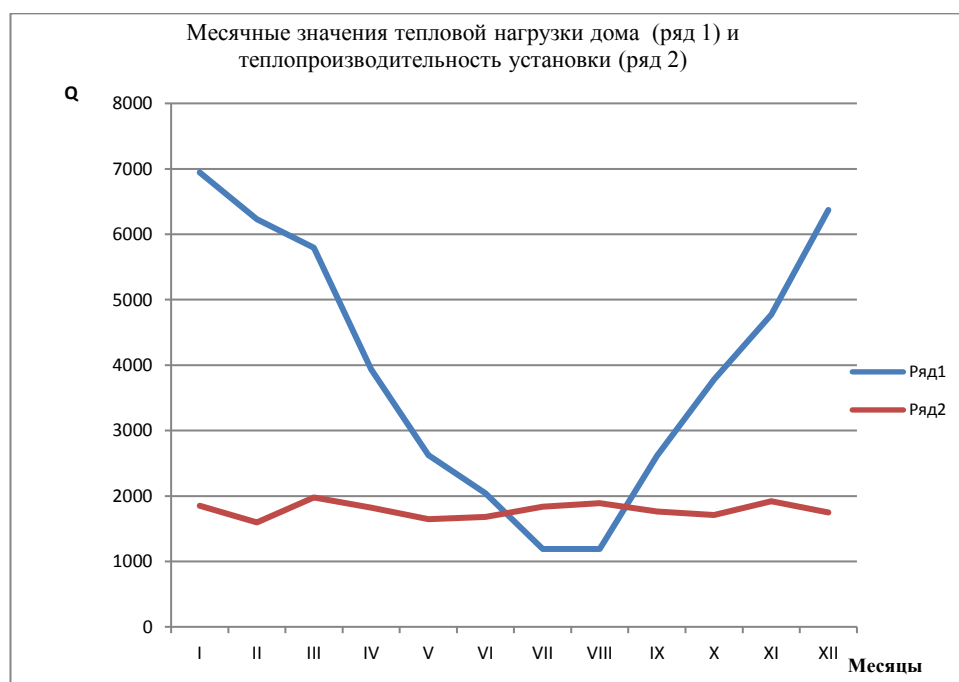


Рис. 4 Месячные значения тепловой нагрузки дома и теплопроизводительность установки, кВтч.

Литература:

1. Алхасов А.Б., Дибиров М.Г., Дибирова М.М. Перспективы использования солнечных тепловых установок в Дагестане // Материалы V Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. 11-12 октября 2012г.
2. А.А. Ионин, Б.М. Хлыбов и др. Теплоснабжение, Москва, Стройиздат, 1982г.
3. Научно-прикладной справочник по климату СССР, серия 3, части 1-6, выпуск 15, Ленинград, Гидрометеиздат, 1990г.
4. СНиП 23-01-99

5. Дибиров М.Г., Амадиева Н.А., Дибирова М.М. Методические основы оценки эффективности солнечных тепловых установок // «Региональные проблемы преобразования экономики». №6, 2018г.

6. Алхасов А.Б. «Возобновляемая энергетика», Москва, Физматлит, 2010г.

7. Дибиров М.Г., Амадиев А.М., Дибирова М.М. Новые материалы для солнечных коллекторов // «Пищевая промышленность» 2008г. №11.

ОБЗОР ПОТЕНЦИАЛА ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

Гаджиев Г. А.
ООО «Ватан»

Аннотация:

Представлен краткий обзор потенциала альтернативной энергетики Республики Дагестан, выделены основные направления её развития, предложены шаги для внедрения возобновляемой энергетики в регионе.

Гидроэнергетика. В Республике Дагестан представлены ресурсы практических всех видов возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Наиболее востребована гидроэнергетика, потенциал которой оценивается в 30 млрд. кВт.ч. с годовой отдачей технического потенциала в 12,7 млрд.квт.ч. За 45 лет освоено 1,87 тыс.квт мощности со среднегодовой выработкой 3,9-5 млрд.квт.ч. на крупных, средних и ряде малых ГЭС. Республика Дагестан весьма насыщена водными ресурсами, это до 40% ресурсов Северного Кавказа, состоящих из более, чем 6,5 тысяч рек и речушек, до 90% которых не доходят до моря и главных рек республики. Это основной потенциал децентрализованной локальной малой энергетики с обеспечением энергией более 1 400 горных поселений с численностью до 800 тыс.человек, где потребление энергии на душу населения в 2-6 раз меньше, чем в среднем по республике и России в целом. По энерговооруженности судят об экономике государств. Это основные причины миграции и стагнации экономики горных районов.

Нами разработана «Концепция малой децентрализованной энергетики» для горных районов. Подписан ряд документов, в т. ч. Соглашение с Правительством РД по социально-экономическому развитию территорий республики со строительством малых, средних ГЭС с суммарной мощностью до 1 тыс. МВт (0,5-1 – 25 МВт). Также разработан проект Закона Республики Дагестан «Об использовании возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» (Закон о ВИЭ в РД), принять который планируется до конца текущего года.

Гелиоэнергетика. Годовое поступление солнечной энергии на горизонтальную поверхность в Дагестане колеблется в пределах 1,3-1,8 тыс.квт.ч. на 1 м² в год, а продолжительность солнечного излучения составляет 2000- 3000 часов в год. Это оптимальные характеристики для обеспечения, с районированием, от 60%-80% по году потребителей горячей водой и теплом. Уже сегодня можно тотально переводить объекты бюджетного финансирования (школы, больницы, детские сады, административные здания и прочие объекты) на локальное обеспечение теплом и горячей водой с экономией до 40% существующих затрат. При такой идеологии, в рамках Закона о ВИЭ в РД, потребители населения начнут использовать эти технологии.

Электрическая энергия на солнечных элементах, без государственного участия и с учетом существующих субсидий потребителям других источников энергии – пока дорогое удовольствие в сравнении с традиционными источниками энергии, особенно с децентрализованными гидроресурсными.

Ветроэнергетика. В Дагестане не проведен системный мониторинг ситуации по ВЭС. Но по «розе ветров» вдоль побережья Каспия длиной более 500 км, однозначно определено, что на высоте 8-19 метров и выше скорость ветра составляет 6-15 м/сек и более, что также предполагает эффективность локальной децентрализованной ветроэнергетики.

Геотермальная энергетика. По данным института проблем геотермии ДНЦ РАН, северные территории Дагестана (Тарумовский, Кизлярский районы) весьма насыщены геотермальными ресурсами, с температурой до 180 градусов, с суммарной энергетической мощностью до 500 МВт. При этом производство только электроэнергии на геотермальных ресурсах как технологически так и экономически по себестоимости неэффективно и дороже существующей гидрогенерации.

Но если проект рассматривать системно и в комплексе, то будет сформирована весьма социально и экономически эффективная программа. В геотермальных «рассолах» месторождений - 5-6 редкоземельных, стратегически важных сырьевых компонентов для ряда отраслей экономики, которые мы импортируем из государств Южной Америки и Китая. На базе этих элементов в Дагестане может быть инициирован ряд промышленных производств. Более того, остывающая вода (до 60-80 градусов), после работ по извлечению редкоземельных компонентов и электроэнергии, может быть использована не только для собственных нужд производств и быта, но и для ряда проектов агропромышленного комплекса (АПК) (теплицы, рыбоводство). Комплексное освоение геотермальных ресурсов - экономически, социально, экологически эффективный проект.

Биогазовая энергетика. В Республике Дагестан одно из приоритетных направлений - это АПК. С поголовьем крупного рогатого скота (1,1 млн. голов) и мелкого рогатого скота (5,3 млн. голов) мы на первом месте в России, есть и более 1,7 млн. голов птицы. Сырье сельскохозяйственных отходов (ботва, солома, листва) – безучетно. Только организованный сбор до 40-45% навоза, помета и отходов сельхозпроизводства с их утилизацией биотехнологиями – это обеспечение нормативным количеством органических удобрений после аэробных процессов более 350 тысяч га пашен и биогазом до 80-100 тысяч личных подсобных хозяйств населения или малых производств для собственных нужд. Это весьма эффективное направление для АПК республики.

Резюме и инициативы. Развитие ВИЭ – это не только большая проблема Дагестана, но и проблема России в целом. За последние годы мы инициировали большой программный пакет по малой децентрализованной энергетике, ее инфраструктуре. В рамках Соглашения с Правительством РД – это суммарно до 1 тыс. МВт. генерации малой энергетики. Использование долгосрочных заемных средств сдерживалось известными санкциями и внутренней бюрократией. На сегодня завершены процедуры, и первый транш на организационный этап работ уже в России. Есть малые производства гелиоэнергетики. Весьма успешно прошли переговоры с Корпорацией «Роскосмос» по участию и завершению опытно-конструкторских работ по инновационным технологиям малой гидро- и ветроэнергетики. Имеются заделы по биогазовой энергетике, разработаны эффективные установки ветроэнергонасосов.

В первую очередь, малая энергетика (ВИЭ) – это природоохранные проекты, требующие особого отношения государства по обеспечению инвестиционной привлекательности и поддержки их экономической эффективности. В этом отношении мы на 30-40 лет отстаем от Европы. Во-первых, чтобы не изобретать «велосипед», надо привлекать передовые технологии Азии, Европы, во-вторых, надо обеспечить законодательным базисом, чтобы мотивировать и стимулировать приход в Россию инвесторов. Именно для этого нами разработан проект Закона о ВИЭ в РД. Я полагаю, что в совокупности с имеющимися ресурсами ВИЭ, острой экологической, социальной и экономической необходимостью осуществления проектов ВИЭ,

базирующихся на законе о ВИЭ, обеспечивающем инвестиционную привлекательность проектов, мы достигнем хороших результатов.

В развитии и достижении поставленных задач, совместно с инвесторами и соинвесторами, мы усматриваем следующие механизмы долгосрочного, взаимовыгодного сотрудничества:

1. Привлечение долгосрочных займов в проекты ВИЭ;
2. Привлечение инновационных технологий по генерации ВИЭ;
3. Приоритетное осуществление модернизации энерготранспортной системы с интеграцией инновационных технологий – «умные сети».
4. Учреждение, формирование совместных производств по изготовлению установок генерации ВИЭ по инновационным технологиям, с межгосударственным разделением их изготовления и сборкой на территории России (РД), что снимет часть таможенных обремененностей и налогов на добавленную стоимость.
5. Системное выстраивание с потребителями (покупателями) лизинговых отношений по установкам и оборудованию.
6. Государственная поддержка в виде субсидий и дотаций покупателям, особенно фермерам, индивидуальным предпринимателям, на приобретение установок, оборудования, малой энергетики генерации ВИЭ.

Предложений, инициатив может быть множество, однако нужна конкретика, Бизнес по ВИЭ и энергосбережению в России, в т.ч. в Дагестане – в зачаточном состоянии. Кто первый начнет – тот победит!

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Алхасова Д.А., Алхасов Б.А.
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация.

Эффективное использование среднетемпературных термальных вод (80...100 °С) для получения электрической энергии осуществляется в комбинированной геотермально-парогазовой энергетической системе (ГПЭС), состоящей из бинарной ГеоЭС и газотурбинной электростанции (ГТЭС). В предлагаемой технологии тепло термальной воды и выхлопных газов ГТЭС используются для нагрева, испарения и перегрева низкокипящего рабочего тела, циркулирующего в контуре бинарной ГеоЭС. ГПЭС позволяет с высокой эффективностью использовать тепловой потенциал термальные воды и выхлопных газов ГТЭС, а также эксплуатировать геотермальные скважины в непрерывном режиме.

Значительная часть гидрогеотермальных ресурсов Восточно-Предкавказского артезианского бассейна составляют термальные воды с температурой 80 – 100 °С, которые используются крайне неэффективно. На геотермальных месторождениях скважины, из которых добываются такие воды, эксплуатируются только в холодное время года для отопления различных объектов, а большая часть таких скважин по разным причинам выведены из эксплуатации [1,2].

Примером неэффективного освоения является Тернаирское геотермальное месторождение на окраине г. Махачкалы. На месторождении имеются 8 скважин с проектным дебитом 2500 м³/сут каждой из них и средней температурой воды у устьев скважин 100 °С. Эксплуатируются только две скважины в отопительный период, остальные скважины простаивают из-за отсутствия потребителя, что привело к значительному снижению теплоотбора и ухудшению

экономических показателей освоения геотермального месторождения. При освоении геотермальных ресурсов необходима эффективная эксплуатация термоводозабора, чего можно достичь при постоянной эксплуатации скважин на дебитах, соответствующих эксплуатационным запасам, и снижении температуры отработанной воды до максимально возможного низкого значения.

Наиболее перспективным использованием геотермальной энергии является ее преобразование в электроэнергию, где достигается непрерывная эксплуатация геотермальных скважин. Пределом, ниже которого ГеоЭС создавать нецелесообразно, является температура геотермального теплоносителя близкая к 130 °С. По мере совершенствования циклов и схем преобразования тепла в электроэнергию эта граница, возможно, опустится до 100 °С [3].

Рассмотрены возможности использования термальных вод низкого теплового потенциала для выработки электроэнергии в бинарных ГеоЭС. В табл. 1 приведены параметры паротурбинного блока бинарной ГеоЭС на низкокипящем рабочем агенте R134a, полученные в результате оптимизации термодинамического цикла Ренкина. Из табличных данных следует, что удельная мощность бинарной ГеоЭС в зависимости от температуры геотермального теплоносителя составляет 4.36 – 11.0 кВт, а расход рабочего агента на единицу расхода первичного теплоносителя варьирует от 0,341 до 0,67 кг/с. При этих условиях, для получения в ГеоЭС мощности 1 МВт, массовый расход термальной воды в зависимости от ее температуры должен составлять 91 – 230 кг/с. Добыча таких значительных объемов воды связана с большими затратами, что свидетельствует о неэффективности прямого использования термальных вод с температурой 80 – 100 °С для получения электроэнергии. Термальные воды среднего энергетического потенциала, как правило, являются минерализованными водами (5 – 35 г/л) с содержанием различных загрязняющих компонентов. Такие воды после их теплоэнергетического использования необходимо закачивать обратно в пласт с использованием геотермальных циркуляционных систем (ГЦС), что сопряжено с дополнительными значительными затратами.

Таблица 1.

Параметры паротурбинной энергоустановки на низкокипящем рабочем агенте R134a

Температура термальной воды, °С	Температура испарения рабочего агента, °С	Давление испарения рабочего агента, МПа	Температура конденсации рабочего агента, °С	Давление конденсации рабочего агента, МПа	Температура отработанной воды, °С	Удельный расход рабочего агента, кг/с	Удельная мощность бинарной ГеоЭС, кВт
80	57.9	1.6	31.3	0.8	64.6	0.341	4.36
90	62.9	1.8	31.3	0.8	67.2	0.498	7.89
100	67.5	2.0	31.3	0.8	68.6	0.67	11.0

В табл. 2 приведены технологические параметры ГеоЭС, рассчитанные для гидрогеолого-геотермических условий Тернарского геотермального месторождения. Из этих данных видно, что в зависимости от температуры термальной воды максимальная полезная мощность бинарной ГеоЭС с контуром ГЦС составляет всего 39 – 163 кВт, что также свидетельствует о неэффективности использования среднепотенциальных вод для выработки электроэнергии в ГеоЭС с обратной закачкой.

Таблица 2.

Основные параметры ГеоЭС (Тернаирское месторождение)

Расход ГЦС, кг/с	Расстояние между скважинами, м	Давление нагнетания, МПа	Общая мощность ГеоЭС, кВт	Мощность нагнетательного насоса, кВт	Полезная мощность ГеоЭС, кВт
Температура термальной воды $T_T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$					

4	343	0	16.4	0	16.4
5	384	0.063	20.5	3.2	17.3
10	542	0.6	40.9	6.2	34.7
14	641	1.25	57.3	17.9	39.4
20	767	2.59	81.8	53.0	28.8
24	840	3.73	98.2	91.7	6.5
25	857	4.05	102.3	103.6	0
Температура термальной воды $T_T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$					
7	455	0	72.6	0	72.6
8	487	0.087	83.0	0.7	82.3
23	826	3.18	238.5	75.5	163.0
35	1018	7.77	363.0	280.2	82.8
39	1075	9.73	404.4	391.4	13.0
40	1089	10.3	414.8	423.2	0

Как следует из табл. 2, с увеличением расхода в ГЦС мощность нагнетательной насосной станции растет быстрее мощности ГеоЭС и с определенного небольшого значения расхода термальной воды в ГЦС начинает превосходить мощность ГеоЭС. Хотя при малых значениях расхода ГЦС еще работает в режиме самоциркуляционной системы. Для повышения полезной мощности ГеоЭС необходимо снижать затраты энергии на закачку отработанного теплоносителя обратно в пласт. Этого можно достичь увеличением диаметров скважин в ГЦС и улучшением фильтрационных характеристик в призабойных зонах скважин.

Эффективное освоение среднепотенциальных вод для выработки электроэнергии осуществляется в комбинированной геотермально-парогазовой энергетической системе (ГПЭС), включающей бинарную ГеоЭС и ГТЭС [4,5]. В ГПЭС тепло термальной воды и выхлопных газов ГТЭС используются для поддержания энергетических характеристик низкокипящего рабочего агента, циркулирующего в контуре ГеоЭС.

В зависимости от температуры и расхода термальной воды и энергетических характеристик выхлопных газов ГТЭС возможны различные варианты нагрева и испарения низкокипящего рабочего агента, циркулирующего во вторичном контуре бинарной ГеоЭС:

- нагрев рабочего агента до определенной температуры за счет термальной воды и дальнейший нагрев, испарение и перегрев агента за счет выхлопных газов ГТЭС;
- нагрев рабочего агента до температуры испарения за счет термальной воды и дальнейшее испарение и перегрев агента за счет выхлопных газов ГТЭС;
- нагрев и частичное испарение рабочего агента за счет термальной воды и дальнейшее испарение и перегрев агента за счет выхлопных газов ГТЭС.

В первом и втором вариантах удастся максимально эффективно утилизировать тепло термальной воды, со снижением ее температуры на выходе до довольно низкого значения, отличающегося от температуры конденсации низкокипящего рабочего тела на величину температурного напора в теплообменнике.

ГПЭС имеет неоспоримые преимущества перед ГеоЭС. Термальная вода с температурой $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в технологической схеме ГПЭС позволяет нагреть 1.6 кг низкокипящего рабочего агента до температуры испарения $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом температура отработанной воды снижается до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Использование термальной воды с такой же температурой в бинарной ГеоЭС позволит нагреть и испарить 0.67 кг рабочего агента при оптимальной температуре испарения $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре отработанной воды $69\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В заключение отметим, что ГПЭС позволяет эффективно использовать среднепотенциальные термальные воды для получения электроэнергии со значительным снижением их температуры и наиболее эффективно утилизировать тепло выхлопных газов ГТЭС.

Литература:

15. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
16. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Оценка эффективности создания бинарных геотермальных энергоустановок с использованием отработанных нефтяных и газовых скважин на Юге России // Теплоэнергетика, 2018, № 2. С. 24-32. DOI: 10.1134/S0040363618020017.
17. Шпильрайн Э.Э. Проблемы и перспективы возобновляемой энергии в России // Перспективы энергетики. 2003. Т.7. С. 393 – 403.
18. Алхасова Д.А., Алхасов Б.А. Использование среднепотенциальных геотермальных ресурсов для выработки электроэнергии // Материалы 2 Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2010. с. 233 – 238.
19. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Современное состояние и перспективы освоения геотермальных ресурсов Северокавказского региона // Теплоэнергетика, 2014, № 6. С. 28-34. DOI: 10.1134/S0040363614030023.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РЕГИОНЕ

Аликеримова Т.Д.¹, Ниналалов С.А.²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

²Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация.

Существующая углеводородная энергетика имеет историю около 150 лет, а перспективу — около 80 лет. В силу ресурсных, экономических, экологических ограничений современная «индустриальная» энергетика должна быть постепенно заменена на «новую». Конечная цель — создание гибридной системы хозяйствования с иными механизмами производства и потребления энергии в регионе. Рассматриваются индикаторы развития мировой возобновляемой энергетики, ресурсы и потенциалы ВИЭ в Дагестане, программные мероприятия по увеличению доли ВИЭ в топливно-энергетическом балансе. Известно, что в Дагестане мало ископаемого топлива: ввозится до 100% твердого топлива и до 90% природного газа. Из возобновляемых источников энергии преимущественное применение находит гидро- и геотермальная энергия. В горных и предгорных районах начинает развиваться солнечная энергетика. Достаточно высоким энергетическим потенциалом обладает ветер, особенно в приморских районах. Учитывая растущую напряженность топливно-энергетического баланса республики и высокий технический потенциал использования ВИЭ на территории Дагестана, в качестве главного направления развития энергетики будущего предлагается создание кластера с центрами активного использования экологически чистых возобновляемых источников энергии, нацеленного на обеспечение условий устойчивого развития региона.

Сегодня с уверенностью можно утверждать, что будущее технологий лежит в плоскости пересечения дигитального (цифрового) и физического мира. Эта тенденция получает все большее распространение в таких отраслях как энергетика, медицина, фармацевтика, легкая, пищевая и тяжелая промышленность. Нынешнее состояние тяготеет к тому, что называют «кризисом истощения природных ресурсов», вынуждая административный аппарат и государственные корпорации интенсивно добывать то, что осталось. Исследования зарубежных и российских ученых показывают, что при текущих темпах потребления и объемах разведанных запасов ресурсов, человеческому обществу хватит запасов нефти в промышленных целях на 50–80 лет, природного газа — на 60–80 лет. Ввиду того, что по данной проблеме существует очень много получивших политическую окраску дискуссий, поясним: нефть не будет исчерпана сразу — производных от углеводородов много и в каком-то виде они будут всегда. По

истечении двадцати последующих лет состав нефти кардинально изменится. Добываемая в промышленных масштабах нефть с каждым годом становится все тяжелее. Цена ее переработки постоянно увеличивается по причине содержания все большего объема смол, битумов и других примесей. При добыче нефти используется показатель — EROEI — коэффициент отношения энергии на выходе и на входе. В 1960-х гг. на каждую единицу энергии, вложенную в добычу, получали более ста единиц энергии нефти на выходе. В 90-х гг. XX века добываемая нефть обладала коэффициентом EROEI около тридцати, в 2000-м — только двадцать единиц, а в настоящее время EROEI колеблется между 1,5 и 1 для большинства вновь открытых месторождений.

С наступлением эры индустриализации и постиндустриализации, с расширением зоны техносферы за счет Индии и Китая, «кризис истощения природных ресурсов» стал ближе. Государства, обладающие теми или иными природными ресурсами, усиливают свое влияние, в то же время возрастает и давление на эти государства со стороны остальных.

В настоящее время население потребляет нефть, уголь и газ со скоростью, в 1 млн. раз превосходящий скорость их формирования в земной коре. В случае сопоставления сохранившихся в распоряжении общества полезных ископаемых и прогнозных алгоритмов развития мирового хозяйства, народоописания и внедрения инновационных технологий, то этот период составляет от нескольких десятилетий до ста лет. Оценивая современную разведку, разработку месторождений и добычу энергоресурсов, то налицо состояние, когда инвестиции и связанные с добычей риски для биосферы вышли на невиданный уровень.

Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) — это один из видов энергии, прошедший с человеком все формации. До XVII века энергия солнца и энергия сжигания древесины, в которой путем фотосинтеза солнечная энергия и аккумулируется, были единственными источниками энергии для человеческого общества. Прогнозируя развитие энергетики, не будет лишним упомянуть, что Европа готова выбрать вектор развития, который основан на ВИЭ и на иной, чем сейчас конфигурации энергосистем. Так, согласно последнему стратегическому плану Еврокомиссии (Дорожной карте по энергетике до 2050 г.) доля ВИЭ в конечном потреблении к 2050 г. определена на уровне 75%, а в электрогенерации — 97% [1].

Исследователями из Калифорнии и Стенфордского университета более пяти лет назад теоретически показано, что солнечной энергии, энергии ветра, воды может быть достаточно для перехода на ВИЭ на 100%. Условно необходимы около 4 млн. ветровых турбин, мощностью каждой не менее 5 МВт.

Традиционно говорят о дороговизне ВИЭ. Однако сегодня стоимость альтернативной энергетики с каждым годом снижается, в то время как стоимость традиционной энергетики растет. Можно констатировать, что после 2011 г. она конкурирует по цене с традиционной.

Нельзя не сказать о таком показателе, как «нормированная стоимость электроэнергии» (Levelized Cost Of Electricity; LCOE). LCOE — это цена электроэнергии, отпускаемой непосредственно с электростанции. В ближайшее время из-за снижения капитальных затрат и увеличения коэффициента использования генерирующих мощностей LCOE для солнечных модулей будут продолжать снижаться. Все это в сочетании с отсутствием издержек на покупку топливных ресурсов, низкими операционными расходами и затратами на техническое обслуживание означает, что к 2019 году показатель LCOE для солнечных батарей, по прогнозам, будет ниже, чем средние розничные цены на электроэнергию.

Если рассмотреть текущее состояние традиционных методов получения энергии в регионе, то нельзя не отметить, что в Дагестане получила реализацию программа комплексной модернизации Дагестанского филиала ПАО «РусГидро», которая предполагает повышение уровня надежности работы оборудования, эффективности использования водных ресурсов [2]. Данная программа предусматривает реконструкцию 8 гидротурбин, 2 гидрогенераторов, 7 гидротехнических сооружений, замену 13 гидротурбин, 13 гидрогенераторов, 11 трансформаторов и др.

Программа ускоренного развития гидроэнергетики региона на период до 2020 года прогнозирует освоение гидроэнергетических ресурсов в бассейне рек Сулак и Самур, реконструкцию и расширение действующих гидроэлектростанций. Имеется техническая возможность строительства 5-ти ГЭС на Андийском Койсу, трех ГЭС на Аварском Койсу и двух ГЭС на Каракойсу [3].

В целом освоение нефтяных месторождений шельфа Каспийского моря, прилегающего к территории Дагестана, может дать республике помимо материальных выгод от 20 до 25 тысяч рабочих мест. Это при населении приблизительно 2 млн человек и тревожной ситуации с безработицей могло бы реально снизить напряженность в республике, в том числе и нанести существенный удар по экстремистскому подполью.

Нельзя не отметить роль и значение малой гидроэнергетики в регионе. Техничко-экономический потенциал малой гидроэнергетики в России превышает потенциал ветра, солнца и биомассы в сумме и составляет 60 млрд. кВт/ч в год. Однако используется данный потенциал лишь на 1%. В регионе разработана технология поточного строительства малых ГЭС «Прометей» на основе специального оборудования, изготовленного по усредненным для горного рельефа стандартам. По технологии «Прометей» построены Агульская (600 кВт), Магинская (1,2 МВт) ГЭС, Амсарская (1 МВт), Аракульская (1,3 МВт) и Шиназская (1,3 МВт) малые ГЭС [4]. На стадии строительства и проектирования находятся 9 станций общей мощностью 62,4 МВт. Кроме того, в начале нулевых годов планировалась разработка проектов 10 малых ГЭС на реках республики и около 70 типовых малых ГЭС в бассейне реки Сулак мощностью по 0,6 МВт.

Республиканская целевая программа «Использование возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан до 2020 года» была разработана в 2010–2011 году [4], однако до начала осуществления этой программы дело не дошло. Руководство Дагестана, пришедшее к власти в начале 2013 года, отказалось продвигать в жизнь многие решения предыдущего Президента республики.

За последние годы в Дагестане многое изменилось: объем валового регионального продукта, объем дотаций в республику из федерального бюджета. Возникла необходимость утверждения изменений в программу с учетом новых реалий и с прогнозом расчетов до 2030 года. Нельзя оставлять без внимания и необходимость поиска инвесторов, создания для них комфортных условий, чтобы обеспечить их уверенность в безопасности инвестиций.

За 2012 г. в регионе добыто 193,8 тыс. т нефти с конденсатом и 326 млн. куб. м природного газа, всего – 652 тыс. т у.т. Добываемая нефть почти полностью вывозится и не участвует в формировании ТЭБ. Поэтому потребность в продуктах нефтепереработки почти полностью удовлетворяется за счет поставок из других регионов [5].

Что касается природного газа, то потребность республики в природном газе лишь на 10% удовлетворяется за счет собственной добычи.

Производство и потребление электроэнергии в республике из года в год растет и имеет положительное сальдо. В 2010 г. производство электроэнергии превысило суммарный объем потребления на 20%. В 2012 г. было выработано 3911,5 млн. кВтч, а использовано 3613,2 млн. кВтч. С учетом потерь электроэнергии (608,4 млн. кВтч), из смежных энергосистем было получено 151,3 млн. кВтч электроэнергии и передано за пределы 449,7 млн. кВтч. В связи с тенденцией роста потребления электроэнергии в 2017 г. республика сталкивается с проблемой дефицита электроэнергии, в размере более 2 млрд. кВтч [6].

Согласно Государственной программе Республики Дагестан "Энергосбережение и повышение энергетической эффективности в Республике Дагестан" спрос на электроэнергию к 2020 г. достигнет 9 578 млн. кВтч. Что касается рынка тепловой энергии, то в настоящее время, по данным Федеральной службы государственной статистики, этим видом деятельности в республике заняты 27 предприятий, в эксплуатации находится более 400 источников, относящихся к сектору централизованного теплоснабжения. В их числе Махачкалинская ТЭЦ с годовым отпуском тепла 321,7 тыс. Гкал, 412 котельных с годовым отпуском 1251,9 тыс. Гкал и 9 геотермальных термораспределительных станций с годовым отпуском 125 тыс. Гкал. В 2012 г. общая выработка тепла этими источниками составила 1698,6 тыс. Гкал.

ГП РД "Энергосбережение и повышение энергетической эффективности в Республике Дагестан" к 2020 г. прогнозируется значительный рост производства тепловой энергии - до 3945 тыс. Гкал.

Сегодня ВИЭ могут обеспечить до 25% объема потребления топливно-энергетических ресурсов (31 млн. т у.т./год), что создает благоприятные условия для решения его энергетических и экологических проблем.

По запасам ВИЭ (без учета низкопотенциального тепла и биомассы) среди субъектов СКФО Дагестан занимает первое место (0,881 млн. т у.т.). За ним идут Ставропольский край (0,603 млн. т у.т.), Чеченская Республика (0,278 млн. т у.т.), Карачаево-Черкесская Республика (0,1 млн. т у.т.), Кабардино-Балкария (0,087 млн. т у.т.), Республика Северная Осетия-Алания (0,045 млн. т у.т.), и Республика Ингушетия (0,016 млн. т у.т.) [7].

В Дагестане в связи с истощением разведанных запасов нефти и газа сложились благоприятные условия для развития геотермальной энергетики на базе повторного использования скважин выработанных нефтяных и газовых месторождений. На этой основе в перспективе к 2030 г. можно осуществить ввод в эксплуатацию не менее 300 МВт электрических мощностей и выработать более 2 млрд. кВтч электроэнергии.

При современных ценах на топливо и энергию ГеоТЭС по удельным капиталовложениям будут сопоставимы с топливными электростанциями, а по себестоимости электроэнергии и экологической чистоте могут их превосходить. На разведанных месторождениях термальных вод возможно создание систем геотермального теплоснабжения с экономией природного газа до 500 млн. куб. м/год. В дальнейшем при освоении технологии поддержания пластового давления для поровых коллекторов общая мощность геотермальных электростанций в Дагестане может достичь 1000 МВт с годовой выработкой 7 млрд. кВтч электроэнергии.

Разрозненность регионов страны по обеспеченности топливно-энергетическими ресурсами обуславливает целесообразность – как управления социально-экономическим развитием регионов с учетом их территориальной специфики, так и необходимость межрегионального взаимодействия по вопросам ресурсообеспечения. Одним из наиболее перспективных способов решения данной задачи представляется внедрение в регионах популярного в настоящее время кластерного подхода при разработке региональных энергетических стратегий, причем, с учетом возможностей взаимодействия кластеров разных регионов между собой. Например, в Финляндии сформирован энергетический кластер, объединяющий нефте- и газохимические, электроэнергетические, инжиниринговые и энергомашиностроительные компании, что позволило повысить энергоэффективность и экологичность энергетики страны [8]. В целом мировой опыт показывает успешные примеры повышения конкурентоспособности территорий и производственных комплексов путем реализации кластерной политики (продуктовый кластер в США, автомобильный кластер в Германии и др.).

Несмотря на положительный мировой опыт, кластерный подход в России еще не достаточно развит, что в значительной степени обусловлено отсутствием необходимой поддержки малого бизнеса, а также невысоким уровнем инфраструктуры. Неэффективность функционирования инфраструктурных отраслей российской экономики не позволяет перенимать большинство идей создания промышленных кластеров у зарубежных стран, поскольку в этом случае формирование кластеров не принесет ожидаемого эффекта.

В то же время в послании Президента Российской Федерации сформулирована задача, состоящая в том, что доля производственных предприятий малого бизнеса в структуре ВВП должна составлять 70%. Однако, как показывают исследования, достижение такого показателя в настоящее время затруднительно, ввиду действия на развитие малого бизнеса в сфере производства сдерживающих факторов, например, наличия трудностей с подключением к электрическим сетям. При этом перспектива достижения 70% доли малого бизнеса в ВВП страны представляется более реалистичной в условиях реализации кластерной политики в отношении производственных предприятий малого и среднего бизнеса. Следовательно, кластерная поли-

тика страны и регионов должна быть направлена, прежде всего, на решение проблемы неразвитости инфраструктуры для повышения эффективности и конкурентоспособности, как отраслей малого бизнеса, так и экономики в целом.

Создание в регионах кластеров на базе предприятий электроэнергетики и ряда других отраслей позволит получить следующие преимущества.

1. Повышение конкурентоспособности участников кластера (в том числе естественно-монопольных секторов) за счет внедрения комплексного подхода к энергосбережению, сокращению потерь энергоресурсов, и, соответственно, повышение на этой основе конкурентоспособности регионов и страны в целом.

2. Обеспечение высокой межотраслевой согласованности.

3. Поддержка интересов всех участников кластера, в частности при взаимодействии с региональными и государственными органами власти.

Получение данных преимуществ может быть обеспечено, главным образом, за счет партнерства по внедрению программ энергосбережения и сокращения потерь энергоресурсов, а также комплексного управления рассмотренными секторами.

Основная цель предлагаемого кластера сосредотачивается на технологии и услугах в области возобновляемых источников энергии. Основными объектами, рассматриваемыми в кластере ВИЭ являются участники энергетического рынка: малые и средние компании, которые представляют сектор солнечной энергетики, сектор биомассы и другие сектора возобновляемых источников энергии. Средние и малые компании имеют преимущество в виде коммерческой гибкости, но в то же время, они имеют ограниченные ресурсы и отсутствие опыта, отсутствие рынков сбыта, отсутствие программ поддержки. При объединении этих компаний в энергетический кластер последние будут иметь возможность большего влияния на усиление конкуренции в получении доли рынка.

Литература:

Дорожная карта сотрудничества России и ЕС в сфере энергетики до 2050 г.
<http://minenergo.gov.ru/node/1527>

1. Республиканская целевая программа "Энергосбережение и повышение энергетической эффективности в Республике Дагестан на 2011-2015 годы и на период до 2020 года"

2. Алхасов А. Б., Бадавов Г. Б., Белан С. И., Ниналалов С. А. Вопросы республиканской целевой программы «Использование возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан» // Журнал «Региональные проблемы преобразования экономики», 2015, № 9 (59), с. 36-42.

3. Алхасов А. Б., Бадавов Г. Б., Белан С. И., Ниналалов С. А. Перспективы использования возобновляемой энергетики в горных территориях // Материалы международной научно-практической конференции «Эффективное развитие горных территорий России (Горный форум – 2016)», Махачкала, 26-29 июля 2016 г., с.317-328.

4. Аскеров Н.С. Горные территории Республики Дагестан: экономический потенциал и институты развития // Устойчивое развитие горных территорий. 2016. Т. 8. № 4. С. 338-347.

5. Рабаданов М.Х., Гусейнов А.Г., Амиров Р.А., Аскеров Н.С., Ашурбеков Н.А., Бучаев Я.Г., Джаватов Д.К., Магомедбеков Г.У. Стратегический ресурс модернизации экономики Республики Дагестан: образование, инновации, кластеры. Монография / Под редакцией М.Х. Рабаданова, А.Г. Гусейнова, Р.А. Амирова. Москва, 2015.

6. Михайлов С.Н., Балябина А. А. Региональные энергетические кластеры: проблемы и перспективы. // Российское предпринимательство. 2008, № 10.

7. Цахаева К.Н., Бучаева С.А. Анализ эффективности государственной поддержки возобновляемых источников энергии (ВИЭ) // Управление экономическими системами, 2015, № 2. <http://uecs.ru/marketing/item/3354-2015-02-11-13-44-08>

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОТОПЛЕНИЯ И ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ЗДАНИЙ В РЕСПУБЛИКЕ ДАГЕСТАН

Дибирова М. М.¹, Амадзиева Н. А.¹, Дибиров М. Г.¹, Ниналалов С. А.²

¹Объединенный институт высоких температур РАН,

²Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация.

В работе приводится краткий анализ состояния использования ВИЭ по России и регионам. Филиалом Объединенного института высоких температур РАН совместно с Научно-производственным предприятием «РЕСУРС-М» разрабатываются и производятся плоские солнечные коллекторы с широким использованием современных полимерных материалов. Перечислены факторы, которые влияют на окупаемость вложений в солнечные батареи и показывают высокую энергетическую и экономическую эффективность этих установок в климатических условиях Дагестана.

Современное общество, в последние десятилетия, обратило пристальное внимание на возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Это связано с тем, что одним из приоритетов современной энергетической мировой политики является развитие энергосберегающих и экологически чистых технологий, основанных на неисчерпаемых источниках энергии и обеспечение сохранности экосистемы планеты. Одним из самых перспективных видов возобновляемой энергетики, по мнению энергетиков и экономистов, считается солнечная энергия.

Наиболее благоприятными для использования солнечной энергии регионами России являются республики Северного Кавказа, Краснодарский и Ставропольский края. Годовое поступление солнечной энергии на поверхность в этих регионах колеблется от 1500 до 1870 квтч на 1 кв. м. в год, а годовая выработка тепла солнечным коллектором находится в пределах от 1100 до 1300 квтч на 1 кв.м

Годовая тепловая производительность 1 кв.м солнечных коллекторов в Дагестане составляет около 1200 квтч в год. Если обратить внимание на эффективность солнечных установок по районам республики, то можно заметить некоторые различия в графике поступления солнечной радиации и выработки энергии солнечными установками, обусловленные различиями в продолжительности солнечного сияния в зимний и летний периоды года. В равнинной зоне региона наблюдается меньшая продолжительность солнечного сияния в зимний период года и большая (чем в горной зоне) – в летний период. Расчетные значения годовой производительности солнечных тепловых установок равнинной зоне также находятся в пределах 1100-1300 квтч. на 1 кв.м в год. Но, при этом, производительность установок в зимний период в горной зоне больше, чем производительность установок в зимний период в равнинной зоне. В летний период производительность СВУ в равнинной зоне больше, чем в горной зоне. Объясняется это тем, что в горной зоне в зимний период наблюдается большее число солнечных дней, чем в равнинной зоне. [1,2]

Научно-исследовательские работы, выполненные в последние годы в ФОИВТ РАН, показывают высокую энергетическую и экономическую эффективность солнечных водонагревательных установок, предназначенных для горячего водоснабжения и отопления жилых и общественных зданий. Экономически обоснованными являются варианты использования СВУ на горячее водоснабжение бюджетных организаций, таких как больницы, детские сады, школы и т.д. Если хотя бы часть этих бюджетных организаций будет обеспечиваться горячей водой от солнечных установок, которые окупаются через 4 года, а дальше работают на прибыль, то расходная статья бюджета республики будет значительно сокращена. Например, в Махачкале в настоящее время находится 66 муниципальных детских садов с бюджетным финансированием, каждый рассчитан в среднем на 150 мест. Всего $150 \times 66 = 9900$ детей. При норме (СНиП 2.04.01-85*) горячей воды на ребенка 75 л/чел, потребное количество горячей воды составляет около 743 тонн в сутки. Тариф на горячую воду – 50 руб/тонн. Расходы на горячее водоснабжение детсадов составит $743 \times 50 \times 24 = 892000$ руб./месяц или 5,35 млн. руб. за 6 месяцев.

В сфере жилищно-коммунального хозяйства рациональным видится перевод многоэтажных (до 9-ти этажей) жилых домов на горячее водоснабжение от солнечных коллекторов. Очень интересным, на наш взгляд, и перспективным является вариант перевода городских котельных в неотапительный период на солнечные водонагревательные установки. При этом работа котельных приостанавливается на весь неотапительный период, а обеспечение населения горячей водой производится от солнечных водонагревательных установок. Выполненные нами расчеты показывают, что каждый 1 кв.м. солнечных коллекторов позволяет сократить расход только газа (не считая затрат на электроэнергию и эксплуатацию котельной) на 200 куб. м в год. Перевод одной котельной г. Махачкала на солнечные коллекторы (5000 кв. м.) для нагрева воды в неотапительный период года позволяет сократить расход газа на более чем 1млн.куб.м. в год. Если учесть экономию электроэнергии на привод насосов, зарплаты персоналу др., то срок окупаемости таких установок не превышает 4-х лет. Монтаж солнечных коллекторов можно производить на крышах близлежащих зданий (рис.1). В летний, неотапительный, период дома будут отключаться от котельной, и обеспечиваться горячей водой только от солнечных установок. В зимний период тепло от солнечных коллекторов будет использоваться для предварительного подогрева холодной воды, которая будет доходить до необходимой температуры теплом от котельной.



Рис.1. Вариант перевода 5-ти этажных жилых домов города Махачкала на солнечные водонагревательные коллекторы

В таблице 1 приведены результаты расчетов технико-экономических параметров жилого 5-ти этажного дома в г. Махачкале. Расчеты выполнены для условий, что стоимость солнечной водонагревательной установки не превышает 6500 руб за 1 кв.м. с учетом стоимости коллекторов 4000 руб/кв.м, стоимости комплектующих изделий и монтажно-наладочных работ. При оценке замещенного количества энергии принят тариф на замещаемую тепловую энергию, равный 2 руб/квтч.

Табл. 1.

Технико-экономический расчет солнечной установки 5-ти этажного дома

Длина крыши, мм	57,6
Ширина крыши, мм	12
Площадь крыши, кв.м.	691
Количество квартир в доме	60
Количество жильцов в доме, чел.	210
Норма потребления воды, литр/чел	100
Количество коллекторов, кв.м.	270
Годовая производительность, квтч/год	300000
Стоимость произведенной коллекторами тепловой энергии, по тарифам для тепла от котельной	360000 руб/год

Стоимость солнечной установки (коллекторы, аккумулятор, материал, монтажные работы)	1755000 руб
Срок окупаемости установки	4,9 лет
Экономия газа	54000куб.м./год
Сокращение вредных выбросов в атмосферу	5000кг/год
Срок службы установки	не менее 20 лет

Из таблицы видно, что срок окупаемости солнечной тепловой установки при его использовании для горячего водоснабжения жилых домов не превышает 5 лет. Обращаем внимание на то, что в данном случае рассматривается вариант сезонного (т.е. летнего горячего, в неотапливаемый период года) горячего водоснабжения отдельного дома.

В случае, если на солнечные коллекторы перевести всю котельную со всеми обслуживаемыми домами, которая останавливается после окончания отопительного периода, то срок окупаемости солнечной установки уменьшается до 3- 4-х лет за счет сокращения эксплуатационных затрат на котельную в неотапливаемый период.[3,4]

ФОИВТ РАН и НПП «РЕСУРС-М» разрабатывают и производят солнечные коллектора с широким использованием современных полимерных материалов. В связи с тем, что при изготовлении этих коллекторов широко используются современные полимерные материалы, они отличаются от аналогов небольшим весом (всего 11кг. против 20-25кг. на 1кв.м.) и низкой стоимостью (не более 4000руб. за 1 кв.м.). По своим теплотехническим характеристикам они не уступают лучшим аналогам производства России и СНГ. Область применения солнечных коллекторов:

- горячее водоснабжение жилых домов, производственных помещений;
- горячее водоснабжение объектов, отдаленных от централизованного теплоснабжения, в частности, турбазы, санаторно-курортные комплексы, гостиницы, сельхоз фермы;
- нагрев (подогрев) воды в плавательных бассейнах;
- отопление жилых домов или любых помещений производственного назначения;
- сушка сельхозпродукции, промышленных изделий (бетона), лесоматериалов;
- отопление и горячее водоснабжение теплиц;

Анализ рынка свидетельствует, что при использовании солнечной энергии 25% населения Дагестана, не имеющего централизованного теплоснабжения (500 тыс. человек), общая потребность республики в коллекторах составляет 500 тыс. м².

В заключение хочется сказать, хорошим толчком для развития солнечной энергетики в Дагестане может служить принимаемый в ближайшее время закон «Об использовании возобновляемой энергии в Дагестане». Этот закон предусматривает для производителей и потребителей оборудования на возобновляемых источниках энергии, в том числе солнечной, льготы и преференции. Хотим напомнить, что в нашей республике в 2011-2013 годах практиковалось выделение субсидий и для покупателей оборудования на ВИЭ и для производителей такого оборудования. Поддержка производителей оборудования производилась по статье «Изготовление опытного образца». Сумма субсидий составляла 70% от расходов, понесенных как на разработку оборудования (для производителей), так и покупателям оборудования и могла достигать до 400 тыс. руб.

Литература:

1. Дибиров М. Г., Амадиев А. М., Дибирова М. М. Новые материалы для солнечных коллекторов // Пищевая промышленность. 2008г. № 11.
2. Алхасов А. Б. Возобновляемая энергетика. – М: Физматлит, 2010. – 256 с.
3. Алхасов А. Б., Дибиров М. Г., Дибирова М. М. Перспективы использования солнечной энергии в Дагестане // Материалы V Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. Махачкала, 11-12 октября 2012г.
4. Дибиров М. Г., Дибирова М. М. Состояние использования возобновляемых источников энергии в Дагестане // Материалы Научной сессии Института проблем геотермии, посвященной Дню российской науки. –«Возобновляемая энергетика; проблемы и перспективы». Махачкала, 7-8 февраля 2014 г.

Секция 2. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. НОВЫЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ В РОССИИ.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФИЛЬТРАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ «МЕТАН—Н-БУТАН»

Зайченко В.М., Молчанов Д.А.

Объединенный институт высоких температур РАН;
125412, ул. Ижорская, д. 13/2; e-mail: dmitriy.molchanov13@gmail.com

Аннотация.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований режимов фильтрации газоконденсатного флюида на примере бинарной смеси «метан—н-бутан». Показано, что в зависимости от условий фильтрации и состава модельной смеси возможно осуществление как режима нормальной двухфазной фильтрации, так и автоколебательного режима.

Введение. Среди различных типов месторождений особый интерес представляют месторождения газоконденсатного типа. В процессе разработки подобных месторождений приходится иметь дело с продукцией, которая постоянно меняет свой состав. Подобное поведение пластового флюида можно объяснить явлением ретроградной конденсации углеводородной смеси, происходящей при снижении пластового давления. Как только давление в залежи опускается ниже давления начала конденсации, высокомолекулярные углеводородные компоненты смеси начинают переходить в жидкую фазу, которая остается неподвижной практически на всем протяжении разработки месторождения в силу низкой фазовой насыщенности. При этом дальнейшее снижение давления приводит к увеличению доли жидкой фазы до тех пор, пока давление не достигнет давления максимальной конденсации.

Явление ретроградной конденсации объясняется наличием сил взаимодействия между молекулами. Жидкая фаза может существовать при давлении, превышающем давление насыщенного пара вещества, и при температуре ниже критической. При несоблюдении первого условия силы притяжения между молекулами оказываются слишком слабыми из-за существенных расстояний между ними, поэтому жидкая фаза не образуется. При несоблюдении второго — кинетическая энергия молекул оказывается слишком большой, чтобы обеспечить сохранность жидкой фазы. Ретроградные свойства проявляются в областях высоких давлений, их можно объяснить силами взаимодействия между легкими и тяжелыми молекулами: газовая фаза становится достаточно плотной для того, чтобы легкие молекулы, находящиеся в ней, смогли втянуть к себе более тяжелые молекулы из жидкой фазы [1].

Целью данной работы являлось физическое моделирование процесса фильтрации модельной углеводородной смеси через пористый коллектор в одномерном приближении, при этом данная смесь качественно повторяла свойства реальных газоконденсатных смесей. Разработанная ранее математическая модель предсказала возможность осуществления различных режимов фильтрации указанных смесей, включая автоколебательный режим, который невозможно получить при использовании флюидов, не содержащих ретроградную область на фазовой диаграмме [2]. В данной работе в качестве модельной смеси выступает смесь «метан—н-бутан», фазовая диаграмма которой при температуре 292 К в координатах «давление—мольная

доля метана» приведена на рисунке 1. Оранжевая линия представляет собой кривую точек парообразования, синяя — кривую точек конденсации. Точка С, в которой соединяются эти линии, является критической точкой. Зеленая линия изображает кривую точек максимальной конденсации и отмечает границу ретроградной области.

Указанная смесь выбрана в качестве модельной по следующим критериям: довольно широкая ретроградная область, критические параметры возможно достичь на существующей экспериментальной установке, при этом компоненты доступны, а сам процесс смешения происходит быстро.

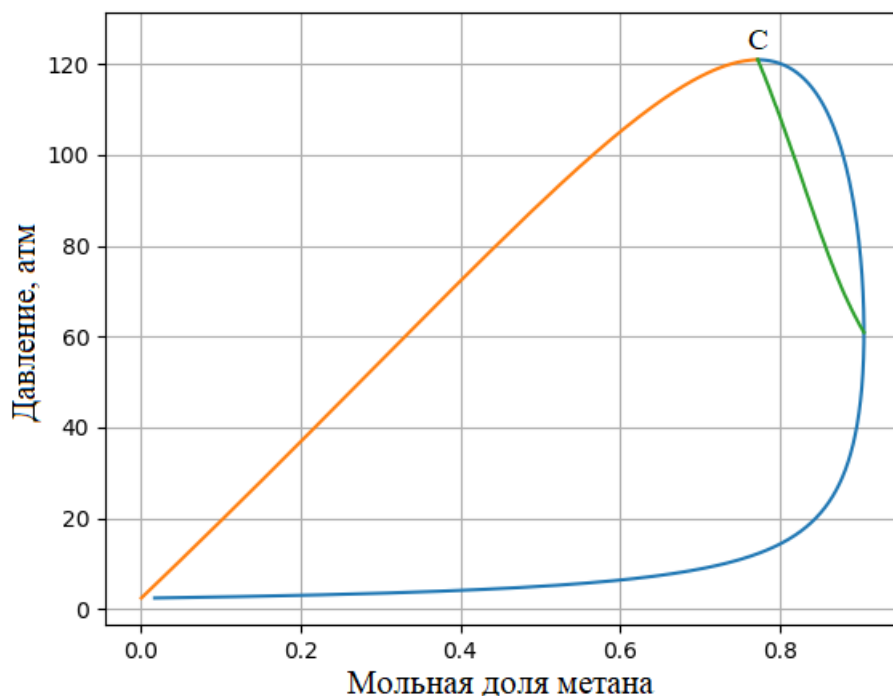


Рис.1. Фазовая диаграмма бинарной смеси «метан–н-бутан» при температуре 292 К

1. Описание экспериментальной установки. Исследования режимов фильтрации проводилось на экспериментальном стенде «ПЛАСТ», который позволяет обеспечивать натурные термобарические условия: давления до 28 МПа и температуры до 300 К. Схема экспериментального стенда «ПЛАСТ» приведена на рисунке 2. Стенд «ПЛАСТ» состоит из следующих частей:

1. газовая рампа (I)
2. насосная установка (II)
3. разделительные цилиндры (III)
4. экспериментальный участок (IV)
5. контрольно-измерительная аппаратура

В качестве одномерной модели пласта выступает труба из нержавеющей стали 12X18H10T внутренним диаметром 6 мм, толщиной стенки 1 мм, длиной 3 м. На трубе установлены 8 датчиков давления LEFOO T1030 через каждые 400 мм. Экспериментальный участок заполнен кварцевым песком с фракционным составом 50–71 мкм. На торцах экспериментального участка установлены штуцеры, в которые вварены сетки с величиной ячейки 50 мкм, для предотвращения уноса засыпки за пределы экспериментального участка. Перед экспериментальным участком установлен регулятор прямого давления, который позволяет поддерживать заданное давление «после себя». После экспериментального участка установлен регулятор обратного давления, который позволяет поддерживать заданное давление «до себя». Данные регуляторы дают возможность в течение эксперимента сохранять постоянный перепад давления на экспериментальном участке.

Изготовление модельной смеси происходило непосредственно в разделительных цилиндрах. Контролировались масса заливаемого в цилиндр н-бутана и давление, до которого заполнялись цилиндры метаном. Таким образом достигалось требуемое мольное соотношение компонентов, составляющих смесь. Затем давление в цилиндрах поднималось до критического для смеси заданного состава при температуре окружающей среды. После этого цилиндры устанавливались на специальное смешивающее устройство, позволяющее интенсифицировать процесс гомогенизации смеси. Завершение процесса перемешивания определялось по прекращению уменьшения давления в цилиндрах, затем состав модельной смеси контролировался на газовом хроматографе Agilent MICRO-GC 490, и цилиндры перемещали обратно на стенд.

Приготовленная углеводородная смесь поступала в экспериментальный участок, при этом давление в цилиндрах поддерживали гарантированно выше критического давления для смеси полученного состава, с целью исключить выпадения конденсата в цилиндрах, и, таким образом, изменения состава газовой фазы, подаваемой в экспериментальный участок.

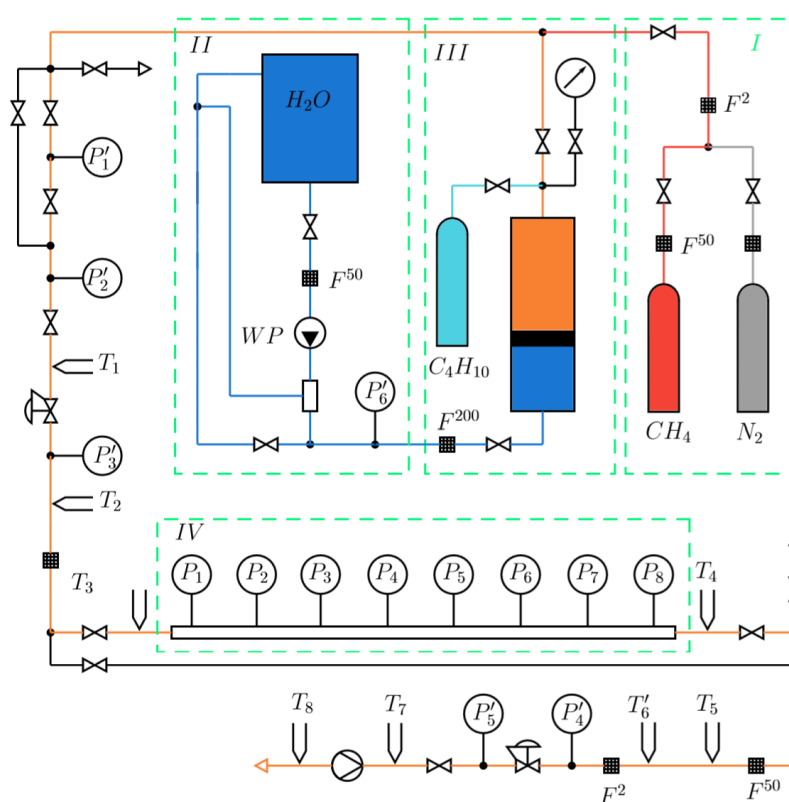


Рис.2. Схема экспериментального стенда «ПЛАСТ».

Условные обозначения: H_2O — бак с водой; CH_4 — баллон с метаном; C_4H_{10} — баллон с н-бутаном; N_2 — баллон с азотом; WP — насос; F^2 — фильтр 2 мкм; F^{50} — фильтр 50 мкм; F^{200} — фильтр 200 мкм; P_1 – P_8 — датчики давления, установленные на экспериментальный участок; P'_1 – P'_6 — датчики давления; T_1 – T_5 , T_7 , T_8 — термопары, установленные в потоке; T'_6 — термопара, установленная на поверхности трубы

2. Результаты физического моделирования. На рисунке 3 приведены результаты физического моделирования процесса одномерной фильтрации модельной смеси «метан–н-бутан» с мольной долей метана равной 60%. Такой состав исключает какие-либо ретроградные явления в процессе двухфазной фильтрации, так как на фазовой диаграмме он находится левее состава, соответствующего критической точке. Это означает, что при давлении, превышающем 105 атм., смесь будет находиться в однофазном жидком состоянии. В случае снижения

давления ниже 105 атм. начнется нормальное парообразование, то есть мольная доля жидкой фазы будет уменьшаться тем больше, чем ниже будет давление. Поэтому при заданном перепаде давления на экспериментальном участке распределение давления на нем является практически постоянным, но наблюдаются незначительные изменения расхода.

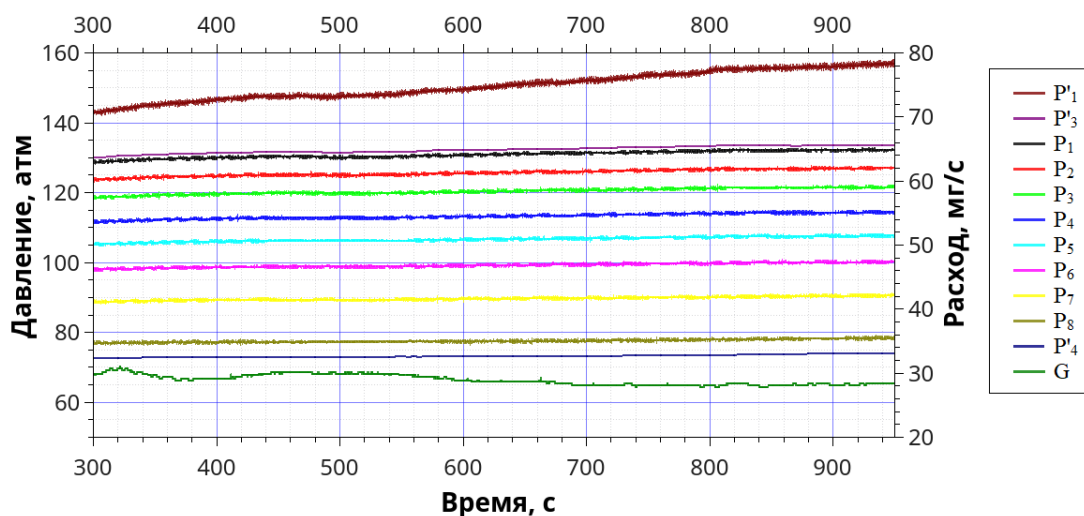


Рис.3. Результаты экспериментальных исследований фильтрации бинарной смеси «метан–н-бутан» с мольной долей метана 60% при температуре 292 К.

Условные обозначения: P'_1 — давление в цилиндре, P'_3 — давление на входе в экспериментальный участок, P_1 – P_8 — показания датчиков давления, установленных на экспериментальном участке, P'_4 — давление на выходе из экспериментального участка, G — расход на выходе из экспериментального участка

Совершенно другая картина наблюдается при фильтрации бинарной смеси, сопровождающейся ретроградной конденсацией (рисунок 4). Мольная доля метана в модельной смеси составляет 78%, поэтому на фазовой диаграмме данный состав находится правее состава, соответствующего критической точке. При давлении, превышающем 121 атм., смесь будет находиться в однофазном газовом состоянии. В случае снижения давления от 121 атм. до 117 атм. произойдет увеличение мольной доли жидкой фазы от 0% до 38% — ретроградная конденсация. Дальнейшее уменьшение давления вызовет уже нормальное испарение — мольная доля жидкой фазы начнет снижаться. При этом относительные фазовые проницаемости для газовой и жидкой фаз различны, что приводит к периодическому накоплению жидкости в экспериментальном участке, и, как следствие, к осуществлению автоколебательного режима фильтрации — периодическому изменению распределения давления по длине экспериментального участка и периодическому изменению расхода углеводородного флюида. В данном случае период колебаний составлял 380 с, амплитуда расхода достигала 62 мг/с, а амплитуда давления — 6 атм. Перепад давления на экспериментальном участке был задан в начале эксперимента и поддерживался постоянным в течение всего эксперимента, как и в предыдущем исследовании, поэтому колебания давления и расхода обусловлены исключительно свойствами модельной смеси.

Заключение. Была проведена серия экспериментов по фильтрации бинарных углеводородных смесей «метан–н-бутан» различного состава при натурных термобарических условиях. Были получены два режима течения — автоколебательный режим и режим нормальной двухфазной фильтрации. Были определены параметры колебаний расхода и давления при

фильтрации модельной смеси, обладающей ретроградными свойствами в определенном диапазоне давлений.

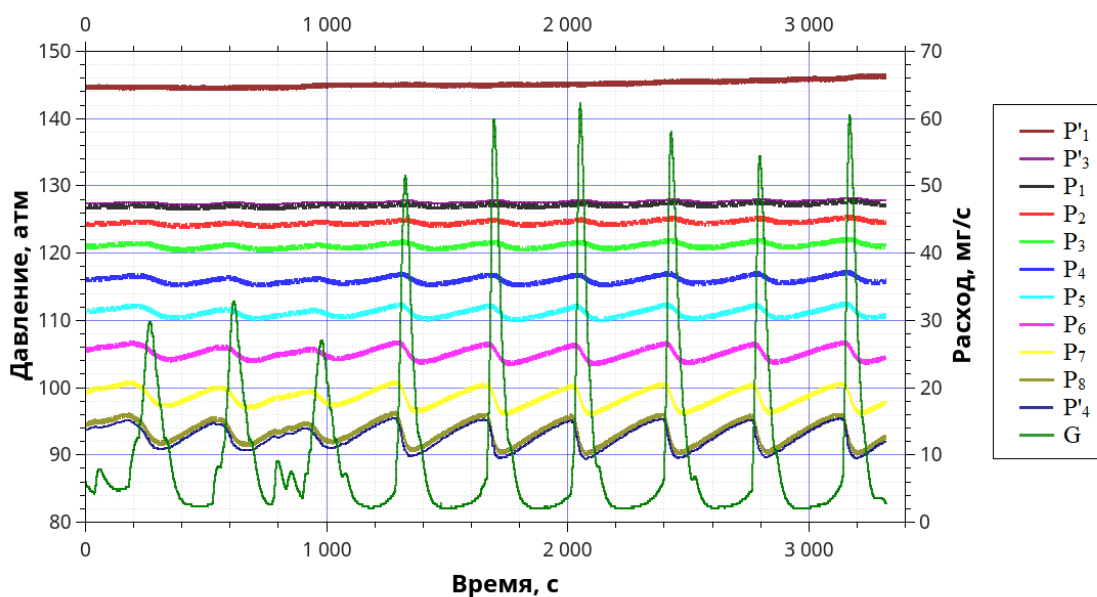


Рис.4. Результаты экспериментальных исследований фильтрации бинарной смеси «метан–н-бутан» с мольной долей метана 78% при температуре 292 К.

Условные обозначения: P'_1 — давление в цилиндре, P'_3 — давление на входе в экспериментальный участок, $P_1 - P_8$ — показания датчиков давления, установленных на экспериментальном участке, P'_4 — давление на выходе из экспериментального участка, G — расход на выходе из экспериментального участка

Литература: Лапишин В.И., Волков А.Н., Константинов А.А. Фазовые превращения углеводородных нефтегазоконденсатных систем // Вести газовой науки, № 2 (18), 2014, С. 120-128.

1. Зайченко В.М., Майков И.Л., Торчинский В.М. Особенности фильтрации углеводородных смесей в пористых средах // Теплофизика высоких температур, Т. 51, № 6, 2013, С. 855-863.

ВЛИЯНИЕ НЕБУССИНЕСКОВСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ФИЛЬТРАЦИОННУЮ КОНВЕКЦИЮ БИНАРНОЙ СМЕСИ ГАЗОВ

Рамазанов М.М., Булгакова Н.С.

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

Аннотация. Исследованы закономерности влияния небуссинесковских эффектов на естественную конвекцию бинарной смеси сильно сжимаемых газов в пористой среде. В качестве модели рассмотрено тонкое пористое кольцо, насыщенное бинарной смесью совершенных газов с условиями третьего рода на границах для температуры и концентрации. В предельных случаях имеем кольцо с заданными на границах условиями, и кольцо, расположенное в непроницаемой теплопроводной среде с диффузией. Как для

линейной, так и для нелинейной задачи получены аналитические решения. Это позволило изучить влияние сильной сжимаемости, эффекта адиабатического расширения и других факторов, которые не учитывает приближение Буссинеска, на закономерности возникновения естественной конвекции, и ее свойства при нелинейном режиме тепло-массопереноса.

Введение. Теория естественной конвекции сжимаемых жидкостей и газов является еще не законченным, но достаточно быстро развивающимся разделом гидродинамики [1,2]. Эта теория объясняет небуссинесковские эффекты, вызванные сильной сжимаемостью, нелинейной зависимостью плотности от температуры и адиабатическим расширением среды. Например, хорошо известен так называемый «поршневой эффект» имеющий место на начальной стадии развития конвекции [3].

В [4] Джеффри, исходя лишь из аналогии уравнений в случае сжимаемой среды и в приближении Буссинеска, выписал эффективное критическое число Рэлея. При этом спектральная задача на устойчивость не решалась. Такая задача для совершенного газа и газа Ван-дер-Ваальса решена в [5]. В результате были получены поправки к приближению Джеффри. Однако эти поправки для лабораторных условий оказались малы. Было сделано предположение, что в случае больших пространственных масштабов, и в состоянии близком к термодинамической критической точке поправки могут быть существенны. Было так же получено, что критическое число Рэлея убывает с ростом заданного градиента температуры и растет с ростом критерия сжимаемости. В [5] использовано приближение линейного равновесия, т.е. решая задачу на устойчивость, истинные распределения термомеханических полей при механическом равновесии линеаризовались. В [6- 8] показано, что при больших значениях критерия сжимаемости и заданного градиента температуры линеаризация равновесия не приемлема и критическое число Рэлея на самом деле зависит от этих параметров немоноотонным образом. В [9] показано, что эти выводы не зависят от геометрии области и конкретного газа и связаны с сильной сжимаемостью и нелинейной зависимостью плотности от температуры.

Для нелинейной конвекции так же был получен ряд важных результатов. В частности, были получены калибровочные формулы, позволяющие рассчитать тепловые и динамические характеристики сильно сжимаемого околокритического газа Ван-дер-Ваальса на основе решения задачи для относительно слабо сжимаемого совершенного газа с модельными параметрами [3]. Однако, как выяснилось, калибровочные формулы справедливы лишь при относительно слабом пространственном изменении свойств газа [7].

При исследовании конвекции вблизи термодинамической критической точки, как правило, близость к ней определялась с помощью одного параметра-относительного отклонения средней температуры от критической. При этом средняя плотность обычно полагалась равной критической. В [9] изучена конвективная устойчивость газа Ван-дер-Ваальса в зависимости от обоих параметров близости к критической точке. Было показано, что максимум критического числа Рэлея достигается как раз, когда средняя плотность достигает критической плотности.

В ряде работ, например [10], изучена конвекция бинарной смеси в пористой среде в приближении Буссинеска. При этом почти нет работ где изучается небуссинесковская конвекция смесей газов. Представляет большой интерес выявление закономерностей совместного влияния на конвекцию наличия примеси и сильной сжимаемости. Цель настоящей работы заключается в том, чтобы частично восполнить указанный пробел и попытаться ответить на отмеченный вопрос.

1. Постановка задачи. Насыщенная бинарной смесью совершенных газов пористая среда заполняет тонкий зазор между двумя коаксиальными горизонтальными цилиндрами большой длины. Рассматривается двухмерная задача в плоскости ортогональной оси цилиндров. Средний радиус цилиндров обозначим r_0 , а толщину зазора h ($h \ll r_0$).

На границе кольца заданы условия третьего рода относительно температуры и концентрации. В качестве предельных случаев имеем кольцо с заданными на границах условиями, и кольцо, расположенное в непроницаемой теплопроводной среде с диффузией. При механическом равновесии температура и концентрация в кольце линейно растут с глубиной. Полная масса газа в нем фиксирована.

Все теплофизические коэффициенты и проницаемость контура считаем постоянными, и пренебрегаем диссипацией энергии, связанной с трением между газом и вмещающими породами.

С учетом указанных пояснений систему уравнений, соответствующую постановке задачи запишем в следующем безразмерном виде

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon \delta_T \gamma u}{Ra} + p' + \varepsilon \gamma \rho \cos \phi = 0, \quad m \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho u)' = \frac{\rho}{Leh} \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right] \\ b \frac{\partial T}{\partial t} + \rho u T' - \frac{m(\gamma-1)}{\gamma} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{Nu_T}{h} (T_n - T) + \left\langle \frac{\partial T}{\partial r} \right\rangle + T'' - \varepsilon(\gamma-1) \rho u \cos \phi \end{aligned} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} m \frac{\partial c}{\partial t} + u c' = \frac{1-c}{Le} \frac{Nu_c}{h} (c_n - c) + \frac{1}{Le} \left(\left\langle \frac{\partial c}{\partial r} \right\rangle + c'' \right) \\ \rho = \frac{p}{T} \frac{1+\alpha}{1+\alpha c}, \quad \alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2} c^0, \quad Ra = \frac{k(\rho^0)^2 C_p g \beta_T^0 G_T r_0^2}{\mu \lambda_m}, \quad Le = \frac{\lambda_m}{\rho^0 C_p D_m} \\ b = \frac{C_m}{\rho C_p}, \quad \varepsilon = \frac{g r_0}{\gamma R T^0}, \quad \delta_T = \frac{G_T r_0}{T^0}, \quad \delta_c = \frac{G_c r_0}{c^0}, \quad \beta_T^0 = \frac{1}{T^0} \\ \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right] = Nu_T (T_n - T), \quad \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right] = Nu_c (c_n - c) \\ T_n = 1 - \delta_T \sin \phi, \quad c_n = 1 - \delta_c \sin \phi \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь Nu_T , Nu_c - тепловое и концентрационное числа Нуссельта, Ra - число Релея, h - отношение толщины контура к его радиусу, G_T , G_c - градиенты температуры и концентрации при механическом равновесии; R - удельная газовая постоянная для первого компонента, γ - показатель адиабаты, ε - критерий гидростатической сжимаемости, δ_T , δ_c - характерные перепады температуры и концентрации в безразмерном виде; m_1 , m_2 - молярные массы компонент, c - массовая концентрация примеси, т.е. второго компонента; u - скорость фильтрации газа; ρ , μ - плотность и вязкость смеси газов соответственно; k - проницаемость контура; m - пористость контура; T - температура; T_n - температура среды вне контура; λ_m , λ_n - эффективные коэффициенты теплопроводности внутри и вне кольца; R - удельная газовая постоянная для первого компонента; $[f] = f_+ - f_-$ - скачок функции f на контуре; $\langle f \rangle = (f_+ + f_-)/2$; штрих означает производную по угловой координате ϕ .

2. Конвективная устойчивость механического равновесия.

При механическом равновесии из (1.1) получим следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} p'_0 + \varepsilon \gamma \rho_0 \cos \phi = 0, \quad \rho_0 = \frac{p_0}{T_0} \frac{1+\alpha}{1+\alpha c_0}, \quad \alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2} c^0 \\ T_0 = 1 - \delta_T \sin \phi, \quad c_0 = 1 - \delta_c \sin \phi \end{aligned} \quad (2.1)$$

Интегрируя эту систему, найдем

$$\begin{aligned} T_0 &= 1 - \delta_T \sin \phi, \quad c_0 = 1 - \delta_c \sin \phi \\ p_0 &= A \left(\frac{1 - \delta_T \sin \phi}{1 - \zeta_c \sin \phi} \right)^\beta, \quad \beta = \frac{\varepsilon \gamma}{\delta_T - \zeta_c}, \quad \zeta_c = \frac{\alpha \delta_c}{1 + \alpha} \\ \rho_0 &= A \frac{(1 - \delta_T \sin \phi)^{\beta-1}}{(1 - \zeta_c \sin \phi)^{\beta+1}}, \quad T_{n0} = 1 - \delta_T r \sin \phi, \quad c_{n0} = 1 - \delta_c r \sin \phi \end{aligned} \quad (2.2)$$

Система уравнений (1.1) линеаризуется около механического равновесия (2.2) используя разложение.

$$\begin{aligned} p &= p_0 + e^{-\sigma t} Q_0 p_1, \quad T = T_0 + e^{-\sigma t} Q_0 T_1, \quad \rho = \rho_0 + e^{-\sigma t} Q_0 \rho_1 \\ c &= c_0 + e^{-\sigma t} Q_0 c_1, \quad Q = e^{-\sigma t} Q_0, \quad Q_0 = \rho_0 u = \text{const} \ll 1 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Из условия существования нетривиального периодического решения этой линеаризованной системы получим следующие искомые критические значения чисел Рэлея для монотонной и колебательной неустойчивости соответственно

$$Rar_c = \frac{I1 \delta_T A_T B_T}{I2 \delta_T (1 - K) A_T + I3 \delta_c B_T}, \quad Rai_c = \frac{I1 \delta_T (B_T a + A_T b)}{I2 \delta_T (1 - K) a + I3 \delta_c b} \quad (2.4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} I1 &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{p_0 \rho_0} d\phi, \quad I2 = \int_0^{2\pi} \frac{(1 + \alpha) \cos^2 \phi}{(1 + \alpha c_0) T_0^2} d\phi, \quad I3 = \int_0^{2\pi} \frac{(1 + \alpha) \cos^2 \phi}{(1 + \alpha c_0) T_0} \frac{\alpha}{1 + \alpha c_0} d\phi \\ A_T &= \frac{1}{Le} \left(\frac{Nu_c}{h} + 1 \right), \quad B_T = \frac{Nu_T}{h} + 1 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Используя (2.4)-(2.5) не трудно найти соответствующие критические возмущения полей.

Таким образом, если число Рэлея превосходит минимальное из чисел (2.4), механическое равновесие теряет устойчивость и возникает конвекция.

3. Нелинейная конвекция. Рассмотрим систему (1.1) в стационарном случае

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon \delta_T \gamma Q}{Ra \rho} + p' + \varepsilon \gamma \rho \cos \phi &= 0, \quad Q = \rho u, \quad Q = \text{const} \\ QT' &= \frac{Nu_T}{h} (T_n - T) + \left\langle \frac{\partial T}{\partial r} \right\rangle + T'' - \varepsilon (\gamma - 1) Q \cos \phi \\ Qc' &= \frac{1}{Le} \frac{Nu_c}{h} (c_n - c) + \frac{1}{Le} \left(\left\langle \frac{\partial c}{\partial r} \right\rangle + c'' \right) \\ \rho &= \frac{p}{T} \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha c}, \quad \alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2} c^0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Отсюда, интегрируя, получим

$$\begin{aligned} T &= 1 + \delta_T (a_T \cos \phi + (b_T - 1) \sin \phi), \quad c = 1 + \delta_c (a_c \cos \phi + (b_c - 1) \sin \phi) \\ p^2 &= \frac{\varepsilon \delta_T \gamma Q}{Ra h} e^{-2\varepsilon \gamma s(\phi)} \left[c_0 \int_0^{2\pi} \frac{e^{2\varepsilon \gamma s(\phi)}}{f(\phi)} d\phi - \int_0^\phi \frac{e^{2\varepsilon \gamma s(\phi)}}{f(\phi)} d\phi \right], \quad \rho = \frac{p}{T} \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha c} \\ \int_0^{2\pi} \rho d\phi &\equiv \int_0^{2\pi} \frac{p}{T} \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha c} d\phi = \int_0^{2\pi} p(Q, \phi) f(Q, \phi) d\phi = 2\pi, \quad c_0 = \frac{1}{1 - e^{2\varepsilon \gamma s(2\pi)}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$a_T = \frac{(Nu_T + h)(1-K)Q}{(Nu_T + h)^2 + Q^2}, \quad b_T = \frac{(1-K)Q^2}{(Nu_T + h)^2 + Q^2}$$

$$a_c = \frac{(Nu_c + h)Q / Le}{(Nu_c + h)^2 / (Le)^2 + Q^2}, \quad b_c = \frac{Q^2}{(Nu_c + h)^2 / (Le)^2 + Q^2}$$

$$f(\phi) = \frac{1}{T} \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha c} = \frac{1}{[1 + \delta_T (a_T \cos \phi + (b_T - 1) \sin \phi)][1 + \zeta_c (a_c \cos \phi + (b_c - 1) \sin \phi)]}$$

$$s(\phi) = \int_0^\phi \cos \phi f(\phi) d\phi$$

4. Основные результаты. Согласно результатам, полученным в разделе 2, границы колебательной и монотонной неустойчивости определяются соответственно следующими критическими числами Рэлея

$$\frac{Ra_{ch}}{Nu_T} = \frac{I1\delta_T [a + b / Le_m]}{I2\delta_T (1-K)a + I3\delta_c b}, \quad \frac{Ra_{ch}}{Nu_T} = \frac{I1\delta_T}{I2\delta_T (1-K) + I3\delta_c Le_m}, \quad Le_m = \frac{B_T}{A_T} = \frac{(Nu_T + h)Le}{Nu_c + h} \quad (4.1)$$

Здесь Le_m - эффективное число Льюиса

В этих равенствах для кольца с заданными на границе линейно меняющимися распределениями температуры и концентрации можно положить $Nu_T \approx Nu_c \approx 2/h$, а для кольца, расположенного в непроницаемой теплопроводной среде с диффузией, $Nu_T \approx 2\lambda_n / \lambda_m$, $Nu_c \approx 2D_n / D_m$.

В данной работе рассмотрен случай, когда и температура, и концентрация растворенного компонента на границах кольца заданы и линейно растут с глубиной. При этом примесь может быть, как легким, так и тяжелым компонентом. Кроме того, полагаем, что $Nu_T \approx Nu_c \approx 2/h$.

Рассмотрим сначала случай, когда примесь является более легким компонентом, т.е. $\alpha = c^0 (m_1 - m_2) / m_2 > 0$.

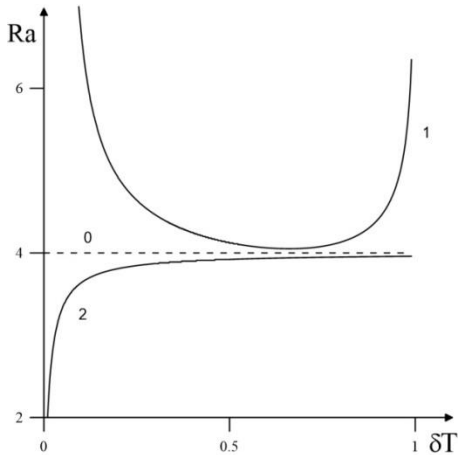


Рис.4.1а Зависимость критического числа Рэлея от перепада температуры: 0-приближение Буссинеска; 1- Совершенный газ без примеси ($\alpha = 0$); 2. Приближение Буссинеска для смеси газов (подогрев снизу и градиент концентрации легкого компонента направлен вниз)

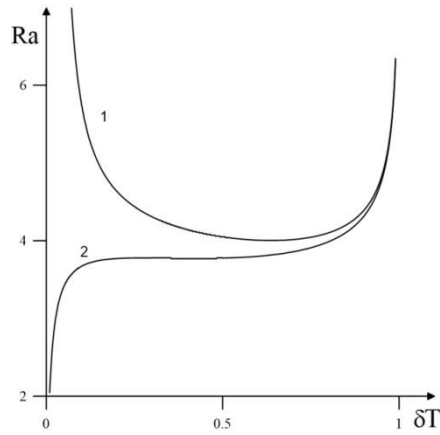


Рис.4.1б Два характерных типа кривых зависимости критического числа Рэлея от перепада температуры для смеси двух совершенных газов.

На рис.4.1а показаны типичные кривые зависимости критического числа Рэлея от безразмерного перепада температуры для трех основных случаев: 0-Приближение Буссинеска для однокомпонентной жидкости (газа); 1-Совершенный газ без примеси; 2- Приближение Буссинеска для смеси газов. Кривая -0 показывает, что в приближении Буссинеска для однокомпонентной жидкости критическое число Рэлея не зависит от перепада температуры на границе, хотя само число Рэлея линейно зависит от него. Как показывает кривая 1, одно из проявлений небуссинесковских эффектов приводит к тому, что указанная зависимость имеет место быть. Заметим, что кривая 1 имеет вертикальную асимптоту, левее которой решения нет. Это связано с эффектом адиабатического расширения, т.е. с хорошо известным фактом, что если градиент температуры направленный вниз меньше адиабатического, возникновение конвекции невозможно (критерий Шварцшильда). На рис.4.1b снова приводятся две типичные нейтральные кривые, которые ниже будем иметь в виду, говоря кривая типа 1 или кривая типа 2.

На рис. 4.2 показано как влияет на критерий возникновения конвекции сжимаемость смеси. Наиболее характерным и типичным является случай малых и относительно небольших перепадов температуры на границе. В этих случаях, как следует из рис. 4.2 сжимаемость затрудняет возникновение конвекции, т.е. играет стабилизирующую роль. Хорошо известно, что в рассматриваемом случае, когда имеет место подогрев снизу и рост концентрации легкого компонента с глубиной в приближении Буссинеска неустойчивость может быть только монотонной. Однако небуссинесковский эффект сжимаемости приводит к тому, что это не так. Как показано на рис.4.3 имеется область параметров, где неустойчивые возмущения нарастают колебательным образом (область под кривой 1).

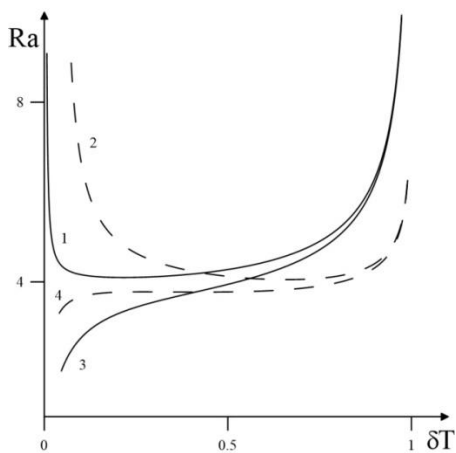


Рис. 4.2 Зависимость критического числа Рэлея от перепада температуры: $Le_m = 10$, $\alpha = 0.01$; $\delta_c = 0.001$, $\varepsilon = 0.01, 0.1$ (1–2); $\delta_c = 0.1$, $\varepsilon = 0.01, 0.1$ (3–4).

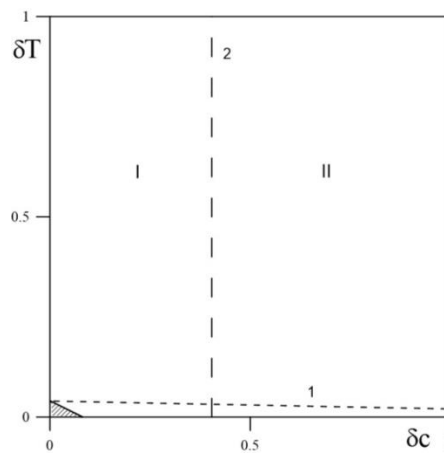


Рис. 4.3 Карта конвективной устойчивости бинарной смеси совершенных газов при $\alpha = 0.01$, $Le_m = 10$; Штриховка - область абсолютной устойчивости; Область под кривой 1- область колебательной неустойчивости; I, II- Области, которым соответствуют нейтральные кривые первого и второго типов, показанных на рис.1b.

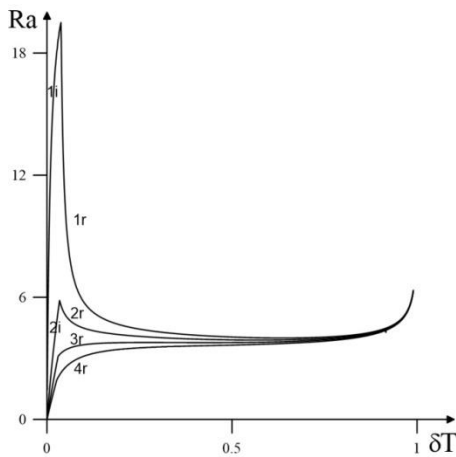


Рис.4.4 Зависимость критического числа Рэлея от перепада температуры: $Le_m = 10$, $\alpha = 0.01$, $\varepsilon = 0.1$: $\delta_c = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ (1-4) .

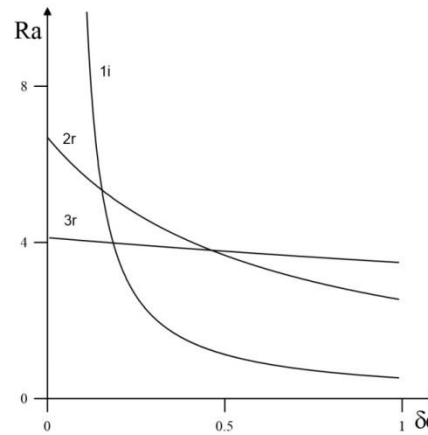


Рис. 4.5 Зависимость критического числа Рэлея от перепада концентрации: $Le_m = 10$, $\alpha = 0.01$, $\varepsilon = 0.1$: $\delta_T = 0.01, 0.1, 0.5$ (1-3) .

На рис. 4.4 показана зависимость критического числа Рэлея от перепада температуры для различных значений перепада концентраций при фиксированных прочих параметрах. Из этого рисунка следует, что небуссиновские эффекты приводят к тому, что при не слишком малых перепадах температуры превалирует эффект сжимаемости и нейтральная кривая имеет тип 1. Если же перепад температуры достаточно мал, доминирует наличие примеси над эффектом сжимаемости и на данном участке нейтральная кривая близка к типу 2. На этом рисунке и далее буква r относится к монотонным критическим возмущениям, а буква i к колебательным. Рис.4.5 показывает, как зависит критическое число Рэлея от перепада концентраций при различных значениях перепада температур и фиксированных прочих параметрах.

Перейдем к случаю, когда примесь является более тяжелым компонентом, чем растворитель и его концентрация с глубиной растет, т.е. $\alpha = c^0(m_1 - m_2)/m_2 < 0$. Типичная карта устойчивости в этом случае показана на рис. 4.6. В заштрихованной области конвекция не возникает ни при каких числах Релея, т.е. это область абсолютной устойчивости. В области между кривыми 1 и 2 конвекция возникает колебательным образом. В остальной области квадрата неустойчивость возникает относительно монотонных возмущений. На рис. 4.7 показаны значения критического числа Рэлея вдоль различных прямых параллельных оси ординат на карте, показанной на рис. 4.6. Видно, что часть кривых относится к колебательным возмущениям, а часть - к монотонным. Аналогично, значения критического числа Рэлея вдоль различных прямых параллельных оси абсцисс на карте (рис. 4.6) показаны на рис. 4.8. Эти кривые имеют асимптоты левее (правее) которых имеет место абсолютная конвективная устойчивость рис.4.7 (рис. 4.8), что согласуется с штрихованной областью на карте (рис. 4.6).

В случае нелинейной стационарной конвекции имеем следующие результаты. Рассмотрим случай, когда примесь является легким компонентом и растет с глубиной. На рис. 4.9 показаны кривые зависимости массового расхода газа от безразмерного перепада температуры для различных значений критерия сжимаемости. Как и ранее большим пунктиром показаны соответствующие кривые для чистого газа без примеси. Малым пунктиром показана соответствующая зависимость для бинарной смеси в приближении Буссинеска. Из этой фигуры следует, что при малых значениях сжимаемости картина близка к приближению Буссинеска, а при больших к сильно сжимаемой однокомпонентной жидкости. Однако при больших перепадах температуры сказываются небуссиновские эффекты и кривые (рис. 4.9) плавно переходят от второго типа к первому. Из рис. 4.9 так же следует, что в наиболее характерном случае малых и относительно малых перепадов температуры сжимаемость приводит к уменьшению расхода, а примесь легкого компонента к его росту.

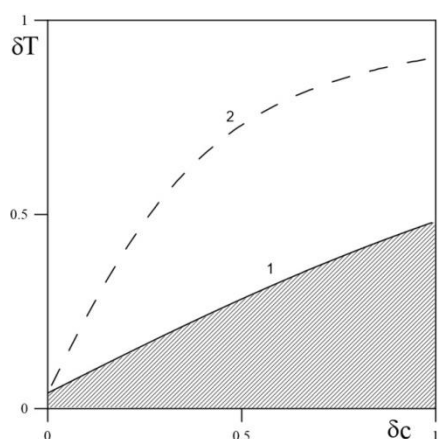


Рис. 4.6 Карта конвективной устойчивости бинарной смеси совершенных газов при $\alpha = -0.01$, $Le_m = 100$; Штриховка - область абсолютной устойчивости; Область между кривыми 1 и 2 - область колебательной неустойчивости.

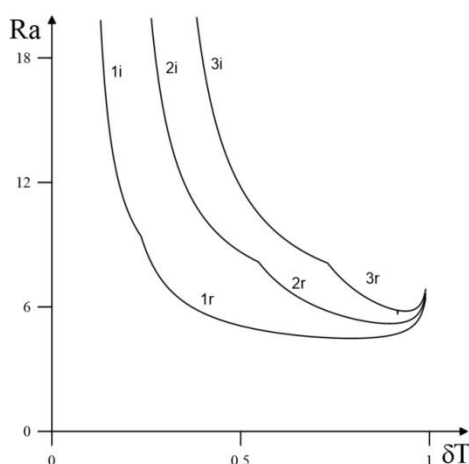


Рис. 4.7 Зависимость критического числа Рэлея от перепада температуры: $Le_m = 100$, $\alpha = -0.01$, $\varepsilon = 0.1$: $\delta_c = 0.1, 0.3, 0.5$ (1-3).

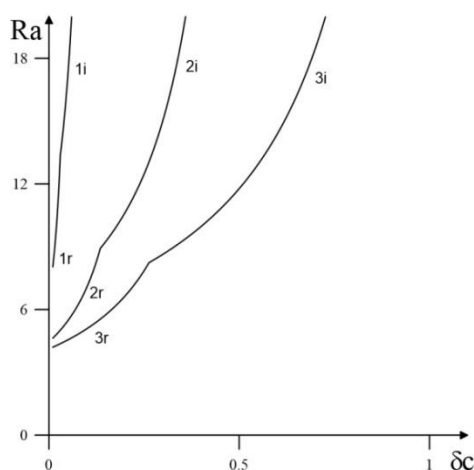


Рис. 4.8 Зависимость критического числа Рэлея от перепада концентрации: $Le_m = 100$, $\alpha = -0.01$, $\varepsilon = 0.1$: $\delta_T = 0.1, 0.3, 0.5$ (1-3).

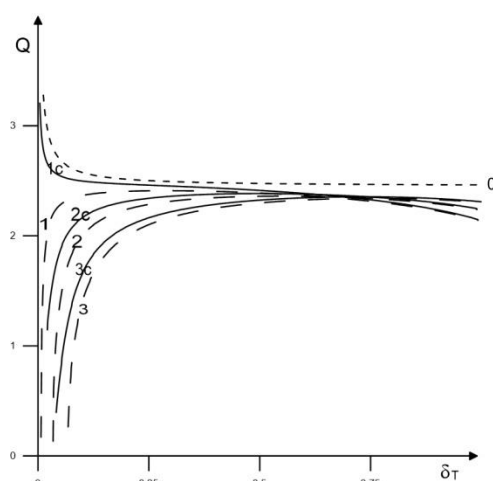


Рис.4.9 Зависимость массового расхода газа от перепада температуры: $Ra = 10$, $Le_m = 2$, $\delta_c = 0.1$, $\alpha = 0, 0.1$, $\varepsilon = 0.01, 0.05, 0.1$ (1-3); крупный пунктир- случай $\alpha = 0$; мелкий пунктир-приближение Буссинеска.

Закключение. Сформулирована математическая модель небуссинесковской фильтрационной естественной конвекции бинарной смеси сжимаемых газов. На примере смеси двух совершенных газов, исследовано влияние сильной сжимаемости и эффекта адиабатического охлаждения на критерий возникновения фильтрационной конвекции в бинарной смеси. Исследованы закономерности влияния небуссинесковских эффектов на нелинейную фильтрационную конвекцию в бинарной смеси газов.

Литература: Полежаев В.И. Методы моделирования конвективных, волновых процессов и теплообмена в околокритических средах (Обзор)// Изв. РАН. МЖГ. 2011. №1. С. 3-20.

1. Полежаев В.И. Моделирование конвективных, волновых процессов и теплообмена в около-сверхкритических средах (Обзор)// Изв. РАН. МЖГ. 2011. №2. С. 9-32.

2. *Полежаев В.И., Соболева Е. Б.* Тепловая гравитационная конвекция околокритической жидкости в замкнутой области с боковым подогревом// Изв. РАН. МЖГ. 2001. №3. С. 143-154
3. *Jeffreys H.* The stability of a compressible fluid heated from below// Proc. Cambr. Phil. Soc. 1930. V.26. №2. P. 170-172
4. *Горбунов А.А., Никитин С.А., Полежаев В. И.* Об условиях возникновения конвекции Рэлея-Бенара и теплообмене в околокритической среде. *Изв. РАН. МЖГ.* 2007. №5. С. 31-45.
5. *Рамазанов М.М.* Конвекция совершенного газа в пористой среде между двумя коаксиальными горизонтальными цилиндрами большой длины.// *Изв. РАН. МЖГ.* 2010. №2. С. 84-96.
6. *Рамазанов М.М.* Аналитическое исследование стационарной конвекции околокритического газа Ван-дер-Ваальса в пористом тонком кольцевом цилиндре в теплопроводном пространстве.// *Изв. РАН. МЖГ.* 2012. № 2. С. 64-77.
7. *Рамазанов М.М.* Исследование фильтрационной конвекции околокритического газа Ван-дер-Ваальса при существенных перепадах температуры. // *Изв. РАН. МЖГ.* 2013. № 4. С. 128-139.
8. *Рамазанов М.М.* Условия отсутствия и возникновения фильтрационной конвекции в сжимаемом газе. // ИФЖ. 2014. Т. 87. №3. С.524-530.
9. *Бедриковецкий П.Г., Полонский Д.Г., Шапиро А.А.* Анализ конвективной неустойчивости бинарной смеси в пористой среде// Изв. РАН. МЖГ. 1993. №1. С.110-119.

DENSITY AND VISCOSITY OF THE MAIN COMPONENTS OF RENEWAL BIOFUELS: METHYL PALMITATE, METHYL STEARATE, AND METHYL OLEATE

Abdulagatov I.M.^{1,2}, Rasulov S.M.³

¹Geothermal Research Institute of the Russian Academy of Sciences; Makhachkala, Russia; 367030, Shamilya Str, 39-a; e-mail: ilmutdina@gmail.com

²Dagestan State University; Makhachkala, Russia; 367000, M. Gadzhieva Str., 43-a; e-mail: ilmutdina@gmail.com

³Institute of Physics the Russian Academy of Sciences; Dagestan Scientific Center, Makhachkala, Russia; 367030, M. Yaragskogo Str., 94; e-mail: suleimanr1@rambler.ru

Аннотация

Abstract

Density and viscosity of the main components of the biofuel (methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate), produced from a soybean, have been measured. The measurements of the density and viscosity were made over the temperature range from room temperature to 453 K at atmospheric pressure using a constant-volume piezometer and capillary flow techniques. The combined expanded uncertainty of the density (ρ), viscosity (η), and temperature (T), measurements at 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 0.1 %, 2 %, 0.35 %, and 15 mK, respectively. Theoretically based Arrhenius-type equation was used to represent the temperature dependence of the measured viscosities for methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate at atmospheric pressure.

Introduction.

The pollution of the atmosphere by numerous trace gases is great important due to its serious consequences to the environment such as acid rain, photochemical smog and global climatic changes produced by the “greenhouse effect” [1]. The combustion of fossil fuels is the main source of many pollution gases (NO_x , SO_2 , CO and CO_2) [2]. About 80 % of the global energy consumption is fossil

fuels. 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. All CO₂ released during consumption is sequestered from the atmosphere for growth of vegetables oil crops. Other environmental advantages of the biodiesel use are: (1) it is simple to use; (2) biodegradable; (3) non-toxic; (4) its emissions causes 50 % less ozone to form than conventional diesel fuel; (5) and it is essentially free of sulfur and aromatics [3]. Biodiesel is a renewable alternative with the potential to replace some of the petrodiesel market. Biodiesel fuel is comprised of monoalkyl esters of long chain fatty acids. It can be produced from a variety of feedstock including common vegetable oils (soybean, cottonseed, palm, peanut, canola, sunflower, safflower, coconut, algae, etc.), animal fats (tallow), and even waste cooking oil [4]. In the most countries, for example in USA, the predominant feedstock is soybeans [5]. The most common compounds present in soy-based biodiesel are the fatty acid methyl esters (FAMES): methyl palmitate; methyl stearate, methyl oleate, and methyl linoleate, and methyl linolenate [6]. The biodiesel composition depends on the initial feedstock, as well as on the reaction conversions and process separation efficiencies. Thus, biodiesel fuels derived from different sources can have significantly varying fatty acid profiles, therefore, and properties. For the characterizing of the fuel and optimizing engine efficiency the accurate thermophysical properties data are needed [7,8]. Density, dynamic viscosity, surface tension, specific heat and vapor- pressure as being the most relevant properties of fuel affecting the injection, atomization, and combustion [9]. The internal combustion implies, simultaneously, inertial, viscous and surface effects. For example, the average diameter of the drops (d) depends on the speed with which the liquid is injected and the fuel properties. Also, the time t_d necessary for a liquid jet to disintegrate into microdrops is determined through the kinematic viscosity $\nu = \eta / \rho$ [10].

1. Experimental.

1.1 Density.

The high-temperature and high –pressure pVT apparatus have been used for the present study of the density of main biofuel components such as methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate as a function of temperature. Previously [12-14] the method and apparatus were successfully used to measure pVT properties of pure 1-butanol, binary aqueous n -C₅H₁₂ and n -C₆H₁₄ solutions, and one of the biofuel component (methyl palmitate) at high temperatures and high pressures including critical and supercritical regions. Detailed descriptions of the apparatus and the experimental procedure, and uncertainty assessment have been described in our previous publications [12-14]. Since, the method (experimental details, the physical basis and theory of the method, procedures, and uncertainty assessment) have been described in our earlier publications, only essential information will be briefly given here. The measurements were made using the constant-volume piezometer technique. The main part of the apparatus consisted of a piezometer, the system for the temperature control, the system for the pressure measurements, and the system for the filling piezometer with the sample. The most essential part of the apparatus is piezometric tube (IDs of 8.721 ± 0.003 mm and ODs of 14.121 ± 0.003 mm). A vacuum pressure transducer was mounted on one of the ends of the piezometer. On the other end of the piezometer the stop valve was mounted. The stop valve was used also to fill the piezometer with the liquid sample. The sample is intensely mixed using a stirrer (cylindrical form with conic end). The thermostat was a massive, solid copper block which was mounted on the piezometric tube to maintain the homogeneity of the temperature distribution along the length of piezometric tube. The temperature homogeneity along the piezometer was controlled with two high-precision temperature regulator, differential thermocouples, and heaters. The temperature difference between various sections of the cooper block (temperature control inside the piezometer) was within 0.01 K. Temperature of the piezometer was measured with platinum resistance thermometer (PRT-10). The inner volume of the piezometer was calculated by taking into consideration corrections of the thermal expansion. The internal volume of the piezometer was calibrated by filling it with pure water. The volume of the piezometer $V_{T_0 P_0} = m(H_2O) / \rho(H_2O)$ at room temperature $T_0 = 293.15$ K and at atmospheric pressure $P_0 = 101$ kPa was calculated from well-established (IAPWS formulation, Wagner

and Pruß [15]) density $\rho(\text{H}_2\text{O})$ and mass of the water $m(\text{H}_2\text{O})$. The derived value of volume at these conditions was $V_{T_0P_0} = (22.035 \pm 0.025) \text{ cm}^3$. It is necessary to know the volume of the piezometer, V_T at a given temperature T for the purpose of calculating densities, $\rho(T) = m/V_T$, of the sample under study. Variations of the piezometer volume V_T with temperature T were calculated using the thermal expansion coefficient of the piezometer material, $\alpha = (\text{from } 16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ to } 17.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ in the temperature range from } 273 \text{ K to } 673 \text{ K})$. In order to avoid the additional uncertainty in the density measurements which were introduced by the noxious volume, a short capillaries with small ID were used to reduce the noxious ("dead" or inactivated) volume to 0.13 % of the piezometer volume. Taking into account of the uncertainty of measurements of temperature and the density of the reference fluid (calibration procedure), as well as the uncertainty due to sample impurity, the overall combined expanded ($k = 2$) uncertainty of high-pressure measurements of the density with 95 % level of confidence was estimated to be 0.06 %. The expanded uncertainty in temperature measurements with 95 % level of confidence is within 15 mK.

1.2. Viscosity.

The kinematic viscosity of the main biodiesel fuel components (methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate) was measured with commercial capillary viscometer БИЖ-2 (Labtex Com., Moscow). The viscometer has U-tube shape. The arm is welded with capillary. The capillary diameter was 0.56 mm and length of 216 mm. The temperature in the measuring cell, where located the capillary, was controlled using a thermostat (Huber, Germany) with an uncertainty of 10 mK and measured using the PRT100 thermometer with an uncertainty 0.03 K. Distilled water was use as a thermostating fluid. The viscosity measurements are based on capillary flow method, Poiseuille's law, which relates viscosity to the rate of fluid flow through a capillary tube (or liquid flow time measurements between positions of M1 and M2). All values of flow time τ were averaged of at least 5 to 10 measurements. In the experimental temperature range the values of flow time τ changes within from 200 s to 1000 s. The flow time and amount of liquid in the viscometer are independent of the hydrostatic pressure. This made the measurements high accuracy. This viscometer allows for a highly precise viscosity measurements in the wide measuring range from (0.6 to 30000) $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and at temperatures from (20 to 70) °C. The maximum relative uncertainty of the viscosity measurements less than 0.35 %. The repeatability of viscosity measurements is 0.1 %. The measurements of the viscosity have been made at least 5-10 times at each experimental temperature at atmospheric pressure. The viscosity values were calculated using the working equation $\nu = Kg\tau/9.807$, where $K=0.01$ is the viscometer constant (for БИЖ-2 with diameter 0.56 mm); τ is the liquid flow time (s); ν is the kinematic viscosity of liquid (mm^2/s); g is the acceleration of gravity (m/s^2). The method and apparatus were successfully used previously to measure of the viscosity for other biofuel compounds [18,19].

2. Results and Discussion.

2.1. Density.

Measurements of the density of methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate were performed over the temperature range from (303 to 453) K at atmospheric pressure. The measured density data are given in Table 1 and depicted in Fig.1 together with reported data from NIST/TRC Data Base [18].

Table 1.
Measured densities of the main components of biofuels as a function of temperature

T , (K)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Methyl Palmitate		Methyl Stearate	Methyl Oleate
303	857.80	857.01	866.84
313	850.54	849.83	859.66

323	843.21	842.63	852.45
333	835.80	835.41	845.20
343	828.33	828.17	837.93
353	820.79	820.92	830.62
363	813.17	813.64	823.28
373	805.48	806.35	815.91
383	797.72	799.05	808.50
393	789.89	791.72	801.07
403	781.99	784.38	793.60
413	774.02	777.02	786.10
423	765.98	769.65	778.56
433	757.86	762.26	770.99
443	749.68	754.84	763.40
453	741.42	747.42	755.76

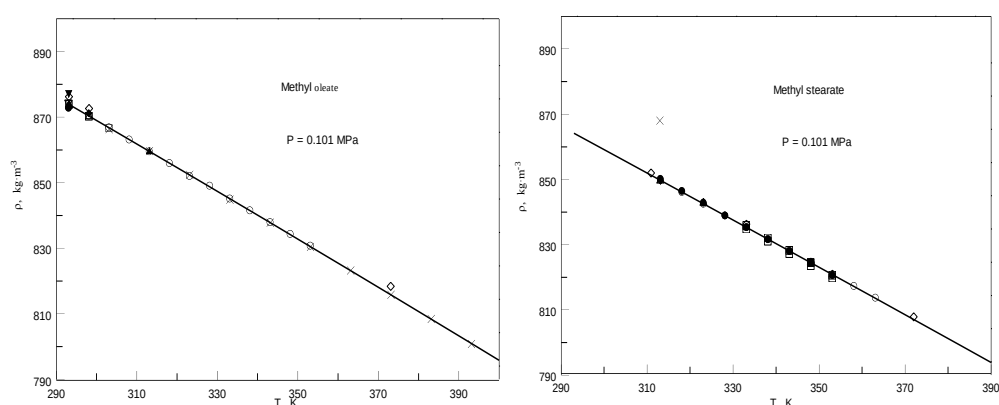


Fig. 1. Measured densities of methyl stearate and methyl oleate as a function of temperature together with reported data (from NIST/TRC DataBase [18]).

2.2. Viscosity.

Measured viscosities for methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate are presented in Table 2 and depicted in Fig.2 together with reported data (from NIST/TRC DataBase [18]). Various empirical and semiempirical models have been proposed by different authors to represent the viscosity of liquids and liquid mixtures.

Table 2.
Measured viscosities of main components of the biofuel as a function of temperature

T (K)	η (Pa·s)	η (Pa·s)	η (Pa·s)
Methyl Palmitate		Methyl Stearate	Methyl Oleate

310	0.00405	0.00539	0.00419
320	0.00325	0.00425	0.00336
330	0.00266	0.00344	0.00276
340	0.00222	0.00283	0.00231
350	0.00188	0.00237	0.00196
360	0.00161	0.00202	0.00170
370	0.00140	0.00174	0.00148
380	0.00123	0.00152	0.00132
390	0.00109	0.00134	0.00118
400	0.00098	0.00120	0.00107
410	0.00088	0.00108	0.00097
420	0.00080	0.00098	0.00089
430	0.00074	0.00089	0.00083
440	0.00068	0.00082	0.00077
450	0.00063	0.00076	0.00072
460	0.00058	0.00071	0.00068

Figure 3 illustrate experimental viscosity data for for methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate in the $\ln \eta$ versus T^{-1} projection. As one can see from Fig. 3, $\ln \eta - T^{-1}$ curves arnot a straight line as it follows from the original linear Arrhenius relation [19-25]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{b_1}{T}\right) \text{ or } \ln \eta(T) = \ln \eta_0 + \frac{b_1}{T}, \quad (1)$$

where η_0 is the viscosity (mPa·s), $\eta = \eta_\infty$, at the high temperature limit ($T \rightarrow \infty$, i.e., viscosity of the system in vapor state); $b_1 = \varepsilon_a / R$ (viscosity Arrhenius energy), and $\varepsilon_a = \Delta H$ is the flow activation energy (enthalpy of activation, related with the enthalpy of vaporization), where T is in K.

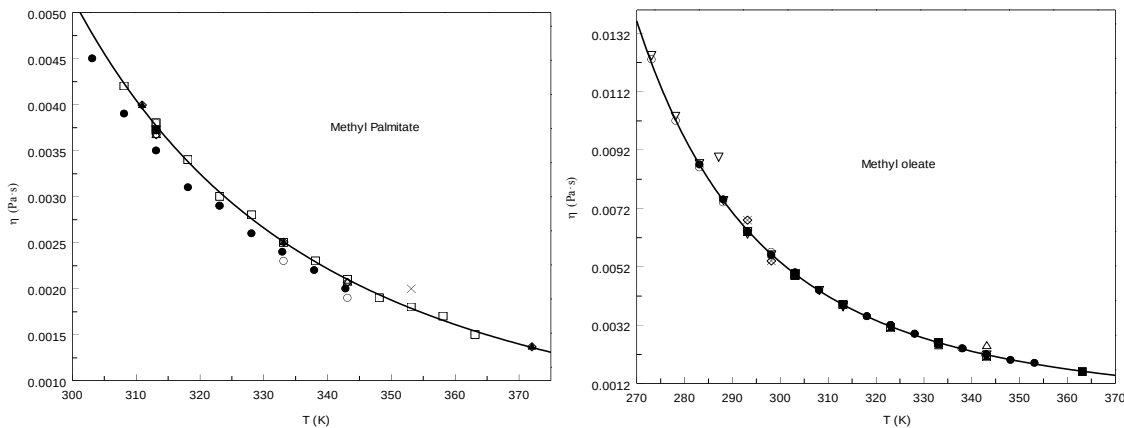


Fig. 2. Measured viscosities of methyl palmitate and methyl oleate as a function of temperature together with reported data. (from NIST/TRC DataBase [18]). Solid line is calculated from the present correlation Eq. (1).

This equation was successfully used previously by many authors to represent temperature dependence of the experimental viscosity data for different type of liquids and liquid mixtures (see, for example our previous publication [26,27]). As one can see from Eq. (1), the enthalpy of activation $\Delta H / R$ can be directly calculated using experimental viscosity data from the slope of the straight line $\ln \eta$ vs T^{-1} (see Fig. 3). However, very limited simple pure and binary systems are obey to the linear Arrhenius behavior (Eq.1) of viscosity. For most liquids and liquid mixtures the experimental curve $\ln \eta$ vs T^{-1} deviates from the original linear Arrhenius behavior ($\ln \eta$ vs T^{-1} is not a straight line) at high temperatures. In this case the linear Arrhenius relation (Eq. 1) can be slightly modified to extend the temperature range where the Eq. (1) is applicable. Therefore, the Eq. (1) fails to accurately represent of the

experimental viscosity data over the wide temperature range (see also Refs. [19-25]), especially at low temperature where rapid increases of the viscosity is observing. In this case the empirically modification of the original linear Arrhenius relation, Eq. (1), can be used. The present measured viscosity data for methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate were used to develop correlations based on the modification of the original linear Arrhenius relation

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2}\right) \text{ or } \ln \eta(T) = \ln \eta_0 + \frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2}. \quad (2)$$

Derived, from the present viscosity data, optimal values of fitting parameters of Equation (9) are given in Table 3.

Table 3.

Optimal values of the modified Arrhenius Eq. (2) parameters

Methyl palmitate	Methyl stearate	Methyl oleate
$b_1 = -78.7658$	$b_1 = -376.6482$	$b_1 = -860.9739$
$b_2 = 355462.71$	$b_2 = 427466.24$	$b_2 = 480136.10$
$\ln \eta_0 = -8.95444$	$\ln \eta_0 = -8.45710$	$\ln \eta_0 = -7.69313$

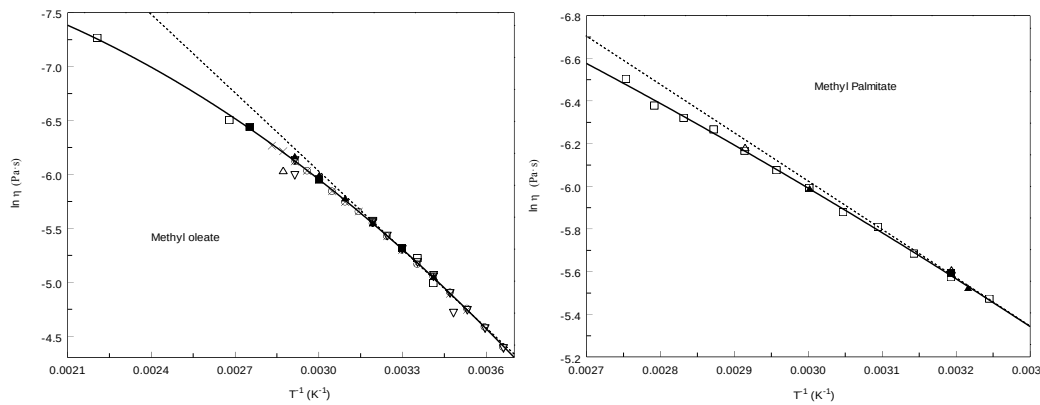


Fig. 3. Measured $\ln \eta(T)$ of methyl palmitate and methyl oleate as a function of T^{-1} together with reported data (from NIST/TRC DataBase [18]). Solid line is calculated from the present correlation Equation (2). Dashed line is calculated from original linear Arrhenius equation (1).

Conclusions.

The density, surface tension, and viscosity of three main components of biofuel (methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate) have been measured using constant- volume piezometer, capillary rise, and capillary flow techniques, respectively. Measurements were performed at temperatures from room temperature to 453 K at atmospheric pressure. The measured density, surface tension, and viscosity data for main components of biofuel methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate were compared with the reported data from NIST/TRC DataBase. The new experimental data were used to develop new wide-ranged correlations. The correlations reproduced the present and reported density, surface tension, and viscosity of methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate within AAD: density (0.03 to 0.10) %; surface tension (0.1 to 0.2) %; and viscosity (2 to 5) %.

References:

1. Sigrist M. Air monitoring by spectroscopic techniques. New York: Wiley, 1994.
2. Schramm D.U., Stel M.S., da Silva M.G., Carneiro L.O., A.J.S. (Jr.), Souza A.P., Vargas H. Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines. Infr. Phys. Technol. 2003, v.44, p.263-269.

3. Demirbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Convers. Manag. 2003, v.44, p.2093-2216.
4. Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J. The biodiesel handbook. Champaign, IL: AOCS Press, 2005.
5. Saraf S., Thomas B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. Proc. Saf. Envir. Prot. 2007, v.85, p. 360-364.
6. Knothe G. “Designer” biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. Energy & Fuel 2008, v.22, p.1358-1364.
7. Castro M.P.P., Andrade A.A., Franco R.W.A., Miranda P.C.M.L., Stel M.H.V., Constantino R., Baesso M.L. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. Chem. Phys. Lett. 2005, v.411, p.18-22.
8. Moron-Villarreyes J.A., Soldi C., Amorim A.M., Pizolatti M.G., Mendonca A.P., D'Oca M.G.M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. Fuels 2007, v.86, p.1977-1982.
9. Goodrum J.W., Eiteman M.A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models. Bioresour Technol. 1996, v.56, p.55-60.
10. Schweizer P.H. Mechanism of disintegration of liquid jets. J. Appl. Phys. 1937, v.8, p.513-521.
11. Huber M.L., Lemmon E.W., Kazakov A., Ott L.S., Bruno Th.J. Model for the thermodynamic properties of a biodiesel fuel. Energy & Fuels 2009, v.23, p.3790-3797.
12. Rasulov S.M., Abdulagatov I.M. PVT, saturated liquid density and vapor-pressure measurements of main components of the biofuels at high temperatures and high pressures: Methyl palmitate. Fuel, 2018, v.218, p.282-294.
13. Orakova S.I., 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. Liq. 2014, v.52, p.130-198.
14. Rasulov S.M., Abdulagatov I.M. PVTx and vapor-pressure measurements of the quaternary water + n-octane + sodium dodecyl sulfate + 1-propanol solutions. J. Mol. Liq. 2017, v.237, p.272-281.
15. Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data 2002, v.31, p. 387-535.
16. Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulagatov I.M. The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel. J. Chem. Eng. Data 2015, v.60, p.3404-3413.
17. Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarullin I.A., Yakushev R.S. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. Biomass and Bioenergy 2011, v.35, p.2999-3011.
18. Frenkel M., Chirico R., Diky V., Muzny C.D., Kazakov A., Magee J.W., Abdulagatov I.M., Jeong Won Kang. NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b- Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0, National Institute Standards and Technology, Boulder, Colorado-Gaithersburg, MD, USA, 2010.
19. Glasstone S., Laidler K., Eyring E. Theory of Rate Processes. New York: McGraw-Hill, 1941.
20. Tyrrell H.J.V., Harris K.R. Diffusion in Liquids. London: Butterworths, 1984.
21. Stokes R.H., Mills R. Viscosity of Electrolytes and Related Properties. New York: Pergamon Press, 1965.
22. Erday-Gruz T. Transport Phenomena in Aqueous Solutions. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
23. Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad G.H.L., Dutt N.V.K., Rani K.Y. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. Dordrecht: Springer, 2007.

24. *Andrade E.N.* A theory of the viscosity of liquids-part I. *Phil. Mag.* 1934, v.17, p.497-511.

25. *Andrade E.N.* A theory of the viscosity of liquids-part II. *Phil. Mag.* 1934, v.17, p.698-732.

26. *Sagdeev D.I., Fomina M.G., Mukhamedzyanov G.Kh., Abdulagatov I.M.* Simultaneously measurements of the density and viscosity of 1-hexene + 1-decene mixtures at high temperatures and high pressures. *J. Mol. Liq.* 2014, v.197, p.160-170.

27. *Abdulagatov I.M., Azizov N.D.* Viscosity of aqueous calcium chloride solutions at high temperatures and high pressures. *Fluid Phase Equilib.* 2006, v.240, p. 204-219.

THERMAL CONDUCTIVITY OF THE PYRROLIDINIUM-BASED IONIC LIQUIDS

Zaripov Z.I.¹, Gumerov F.M.¹, Khairutdinov V.F.¹, Musiał M.², Zorębski E.², Dzida M.², Abdulagatov I.M.^{3,4}

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian; 420015, K. Marx Str. 68; e-mail: zufar_zaripov@mail.ru

²University of Silesia in Katowice, Institute of Chemistry, Katowice, Poland; 40-006, Szkolna Str.9; e-mail: marzena.dzida@us.edu.pl

³Geothermal Research Institute of the Russian Academy of Sciences; Makhachkala, Russia; 367030, Shamilya Str.39-a; e-mail: ilmutdina@gmail.com

⁴Dagestan State University; Makhachkala, Russia; 367000, M. Gadzhieva Str. 43-a; e-mail: ilmutdina@gmail.com

Abstract

Thermal conductivity of two pyrrolidinium-based ionic liquids (ILs) $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ and $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ have been measured over the temperature range from (279 to 438) K at atmospheric pressure. Measurements were made using the steady-state hot-wire technique. The combined expanded uncertainty of the temperature and thermal conductivity measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 0.02 K and 4 %, respectively. The measured thermal conductivity (λ) data together with our previously reported heat capacity (C_p) and density (ρ) values were used to calculate thermal diffusivity (α) data using well-known thermodynamic relation $\alpha = \lambda / \rho C_p$. The predictive capability and accuracy of various methods (generalized model, group contribution) has been examined using the new measured thermal conductivity data.

Introduction.

Thermal conductivity is the most important characteristic of the materials and determines their technological, operational and consumer properties. There is a need for new heat-transfer fluids for many technological applications. Accurate and reliable thermal conductivity data needed in many industrial applications such as design calculation, heat and mass transfer equipment in energy generating systems, chemical industry, metallurgy, fluid flow, developments and utilization of energy. A lack of reliable thermal conductivity data of working fluids are result in overdesign of production modules in chemical manufacturing with an associated enormous waste of energy and materials. Working fluids thermal conductivity data need also for process control and simulation; fluid mechanics; and conceptual design. In all these processes accurate and reliable thermal conductivity data are require for working fluids to improve product quality; reducing operating costs; environmental impact; minimizing waste production; and eliminating hazards. The thermal conductivity of ILs under study (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, short name is $[C_4C_1pyr][NTf_2]$, were studied previously in the literature by two authors [1,2] at atmospheric pressure in the very limited temperature range, from (293 to 333) K. The literature search was based on the TRC/NIST archive (TDE search result) and own search results. In both data sources by Ge at l. [1] and Nieto de Castro et al. [2] the thermal conductivity measurements were made using KD2 Pro

Thermal Properties Analyzer, Labcell Ltd., UK, which is based on the transient hot-wire method. Since ILs is electrically conducting an electrically isolated probe coated with a thin isolator was used. The uncertainty of the thermal conductivity and temperature measurements were $\pm 0.005 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (or 4 %) and $\pm 1 \text{ K}$, respectively. As will be shown below, available in the literature thermal conductivity data are very scattered. Discrepancy between the both data sources for $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ is within 5.5 %, the data by Ge et al. [1] are systematically higher than the data by Nieto de Castro et al. [2], although both authors used the same method with the same uncertainties. The large discrepancy between various reported data sources maybe attributed due to purity effect or incorrect calibration of the instruments (incorrect selection of the calibration fluid properties). The measured thermal conductivity data for $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ by Ge et al. [1] and Nieto de Castro et al. [2] were presented as a linear function of temperature. No experimental thermal conductivity data were found in the literature for $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$.

1. Experimental.

Measurements of the thermal conductivity of $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ were performed using a well-known hot-wire cell technique operating in steady state conditions. Previously, this technique was applied to measure of the thermal conductivity of organic compounds (see, for example Refs. [3,4]) at high- temperatures and high- pressures. This method also provides highly accurate thermal conductivity measurements and was successfully used previously to measure thermal conductivity in various molecular liquids and liquid mixtures over the wide temperature and pressure ranges [5]. The details and theory of the method were described in several review papers and book chapters by various authors). In this method, the wire of finite length l is mounted vertically along the axis of the outer cylinder. The heat flux in the wire was generated by the passage of a direct electrical current through the wire. With this method, the heat generated by the hot-wire is conducted radially through the narrow sample-filled annulus to a measuring tube wall. The thermal conductivity λ of the sample was deduced from measurements of heat Q transmitted across the fluid layer, the temperature difference ΔT_w between the tube wall and hot-wire, the thickness of the fluid layer (d_1 , d_2) and effective length l of measuring part of the hot-wire (effective length of the wire) as

$$\lambda = A_1 \frac{Q}{\Delta T_w}, \quad (1)$$

where $A_1 = \frac{1}{2\pi l} \ln \frac{d_2}{d_1}$ is a geometric parameter (cell constant) of the measuring tube which can

be determined from the geometric characteristics of the experimental thermal conductivity cell or by a calibration procedure (m^{-1}); $Q = IU$ is the amount of heat (electrical energy) released by the heater (W) that can be determined by measuring the voltage U and current I in the hot-wire circuit; $\Delta T_w = T_{\text{wire}} - T_{\text{wall}}$ is the temperature difference in the sample layer (K); T_{wire} is the hot wire temperature; T_{wall} is the measuring-tube wall temperature; d_1 is the diameter of wire of the inner PRT; and d_2 is the inner diameter of the capillary. The uncertainty of the thermal conductivity measurements depends on the accuracy of the measurements of Q and ΔT_w . In order to increase the accuracy of the thermal conductivity measurements the following corrections of the measured values of Q and ΔT_w were taken into account: 1. End effects corrections, Q_e ; 2. temperature difference across the liquid layer (temperature-jump effect); 3. Eccentricity of the wire, (a); 4. Radiation effect, Q_r . Taking into account these corrections, the final working equation for the steady-state hot-wire method can be expressed as

$$\lambda = A_1 \frac{Q - Q_e - Q_r}{\Delta T_{\text{wire}}^{\text{cor}}} \quad (2)$$

The contribution of the radiation correction in our experimental conditions is negligible due to the small thickness of the liquid layer ($\delta = 0.3\text{-}0.5 \text{ mm}$) [3]. The heat losses from the ends of the

hot-wire (end effect) and from the potentiometer wires were estimated by calculation and experimentally.

2. Results and Discussion.

The measurements of the thermal conductivity of ILs [C₃C₁pyr][NTf₂] and [C₄C₁pyr][NTf₂] were made over a temperature range from (279 to 438) K at atmospheric pressure. The measured thermal conductivity data are depicted in Fig. 1 as a function of temperature. Figure 1 include also the measured values of thermal conductivity for [C₄C₁pyr][NTf₂] reported by other authors [1,2] together with the values predicted from the models reported in [6-9]. As Fig. 1 shows, the behavior of the measured thermal conductivities is almost a linear function of temperature (monotonically decreasing function of temperature).

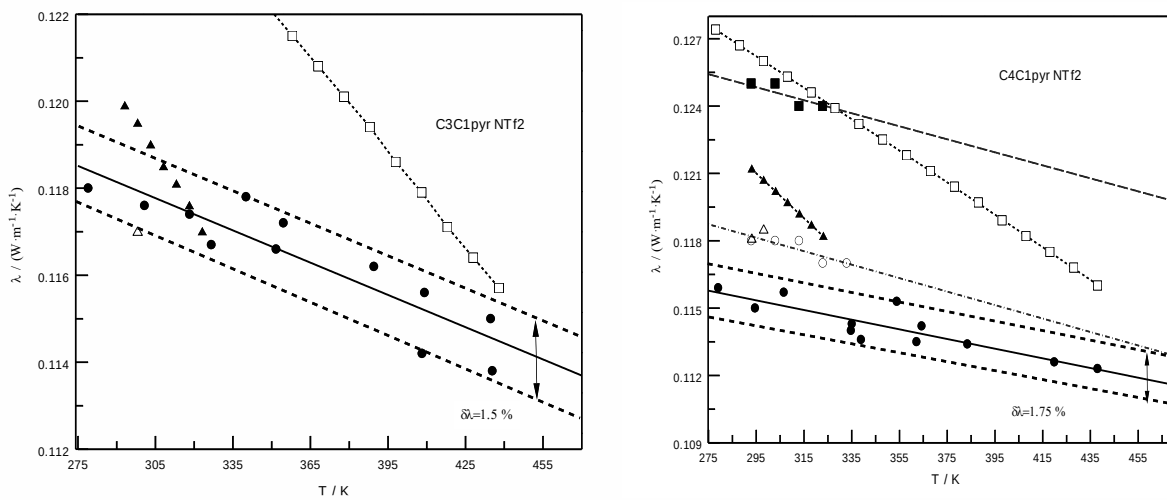


Fig. 1. Measured thermal conductivity of ILs [C₃C₁pyr][NTf₂] and ([C₄C₁pyr][NTf₂]) as a function of temperature at atmospheric pressure. Solid lines are calculated from the present correlation, Eqs. (1) and (2). ●-this work (experiment); ■- Ge et al. [1]; ▲-predicted by Wu et al. [10] based on our previously measured speed of sound and density data [11]; □- predicted by Oster et al. [7] using group contribution method; △- Fröba et al. [9] (predicted using speed of sound data).

The present measured thermal conductivity data for [C₃C₁pyr][NTf₂] and [C₄C₁pyr][NTf₂] were presented as a simple linear function of temperature

$$\lambda(T) = 0.125316 - 0.00002473T, \text{ for } [\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2] \quad (1)$$

$$\lambda(T) = 0.121705 - 0.00002153T, \text{ for } [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2] \quad (2)$$

Discrepancy between the reported by Ge et al. [1], Nieto de Castro et al. [2] and the present data (Eq. 2) is within 8 % and 2.3 %, respectively. The reported data [1,2] are systematically higher than the present data. As one can be note, the present thermal conductivity results for [C₄C₁pyr][NTf₂] are in good agreement with the data by Nieto de Castro et al. [2] (within their experimental uncertainty). The predictive capability of the techniques proposed by Wu et al. [10] and Oster et al. [7] is AAD=4.4 % and 6.8 %, respectively. The predicted values are systematically higher than the present and other reported data [1,2]. Also, as it can be seen from Fig. 1, the slopes (the rate) of the temperature dependence of predicted thermal conductivities are considerable higher than the present and reported experimental slopes.

2.1. Derived thermal diffusivity data.

The present experimental thermal conductivity data have been assessed for consistency with independent direct measured heat capacities, densities, and derived thermal diffusivities for agreement with theory. The present measured thermal conductivity data together with our earlier reported heat capacity (C_p) and density (ρ) data [11] for the same ILs samples were used to calculate the values of very important for scientific and technological applications properties of the ILs such as thermal diffusivity (a)

$$a = \lambda / \rho C_p. \quad (3)$$

Derived thermal diffusivity data for both ILs samples [C₃C₁pyr][NTf₂] and [C₄C₁pyr][NTf₂] are depicted in Fig. 2 as a function of temperature.

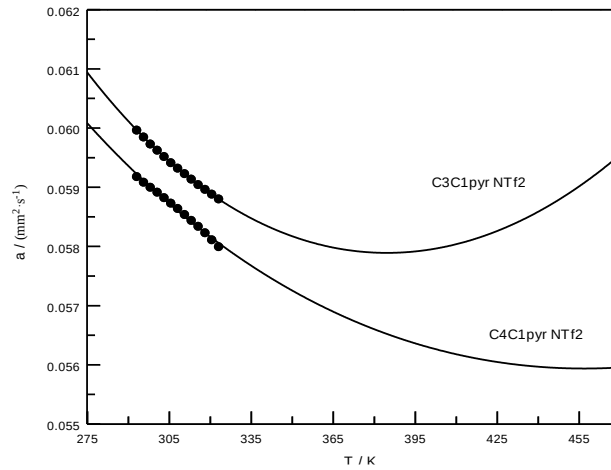


Fig. 2. Derived, from the present thermal conductivity and our previously reported heat capacity and density [11] data, values of thermal-diffusivity, $a = \lambda / \rho C_p$, for ILs [C₃C₁pyr][NTf₂] and [C₄C₁pyr][NTf₂]. Solid curves were calculated using correlation equations for C_p from Ref. [11].

The relation (3) can be used to check thermodynamic consistence independent measurements of the thermodynamic (heat capacity, C_p , and density, ρ) and transport (thermal diffusivity, a , and thermal conductivity, λ , measurements). Unfortunately, there are no directly measured thermal diffusivity (a) data for the ILs under study to compare with the present derived values of a . As one can see from Fig. 2, derived values of thermal-diffusivity are decreasing function of temperature. The temperature behavior of the thermal diffusivity (a) completely defines from the temperature dependences of the thermal conductivity (λ), heat capacity (C_p) and density (ρ), *i.e.*, superposition of the temperature behavior of C_p , ρ and λ . Therefore, thermal diffusivity (a) is a complex functions of temperature which depends on many factors. There is large scattering of the reported data for heat-capacity for the ILs (see, for example Ref. [11]). In the low temperature range, at temperatures up to 333 K, temperature dependence of C_p close to linear, while at high temperatures (above 333 K), slope of the C_p vs T plot is slightly decreasing. Temperature behavior of the experimental $C_p(T)$ can be best represented as quadratic function of temperature (see, for example Ref. [11]). As follows from relation (3), thermal-diffusivity $a \propto (\rho C_p)^{-1}$. The temperature behavior of thermal diffusivity (Fig. 2) is very close to temperature behavior of experimental $(\rho C_p)^{-1}$, *i.e.*, reflects the reverse temperature behavior of the heat capacity. This means that contribution of the temperature behavior of C_p dominates the thermal-conductivity, *i.e.*, the temperature behavior of a^{-1} and C_p are strongly correlated. Usually for most liquids the thermal diffusivity decreases markedly in the low temperature range (between room temperature and about 363 K). At high temperatures the values of thermal diffusivity changes very

slightly asymptotically approaches to constant value. The measured values of (ρC_p) are monotonically increases, while thermal conductivity λ decrease with temperature increase (see Fig. 1). However, derived values of thermal -diffusivity (ratio $\lambda/\rho C_p$) are monotonically decrease with temperature, which means that ρC_p increases faster than λ decrease. Thus, $(\rho C_p)^{-1}$ is defining the temperature behavior of the thermal diffusivity.

For the present ILs samples, the ratio λ/a (i.e. $\rho C_p = \lambda/a$) changes from $(1.95 \text{ to } 2.00) \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ in the temperature range from room temperature to 335 K. For most molecular liquids (even for solids materials) the value of ρC_p changes within $(1.9 \text{ to } 2.3) \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. Our result for the ILs is within the same range. According to the relation (2), the values of $(\rho C_p)^{-1}$ are defining the slope of a versus λ plot, i.e., $a = (\rho C_p)^{-1} \lambda$ or the ratio of (a/λ) . At 298 K the values of $(\rho C_p)^{-1}$ for the ILs $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ are $0.506 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ and $0.512 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively. For most liquids and solids the value of $(\rho C_p)^{-1}$ is within from $0.45 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ to $0.55 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$.

The thermal conductivity of most molecular liquids can be estimated by using the Bridgman equation $\lambda = \rho C_p u \Lambda$, where $a = u \Lambda$ (diffusivity coefficient) is the energy travels between the two successive collisions of molecules, $\Lambda = (V/N)^{1/3}$ is the mean intermolecular spacing, i.e., microscopic mean free path length of molecules between two successive collisions, which is function of temperature; $u(T) = \Lambda(T)/\tau(T)$ is the acoustic velocity (sound velocity); $\tau(T)$ is the mean time of the molecules traveling between the two successive collisions which decreases smoothly with temperature due to increasing frequencies of the collisions. In the case of solid materials $\Lambda(T)$ is the mean free path length of phonons (energy carrier), which is function of temperature; $u(T)$ is the acoustic velocity (average phonon speed, $\tau(T)$ is the mean free lifetime of the phonons which decreases smoothly with temperature due to increasing the number of the vibronic state population due to activating higher frequency modes [12-17]. The high-temperature asymptote (high temperature limit, $a^{-1} \rightarrow a_{\text{sat}}^{-1}$ at very high temperature, $T \rightarrow T_{\text{sat}}$, which is related to the mean free path, which $\langle \Lambda(T) \rangle$ approaches the size of the unit cell or lattice constant l in the acoustic model). The combination of $\langle \Lambda(T) \rangle$ and l is controlling the temperature behavior of thermal-diffusivity of the system. A theoretically based correlation for the thermal diffusivity [12,14,15] is complex and requires the known temperature behavior of the microscopic parameters (average phonon speed, mean free path, interactions of optical mode with vibrational modes). Thus, there is direct analogy between the microscopic physical bases of the temperature effect on the properties of liquid and solid system. The present derived thermal diffusivity data can be used to estimate the values of average intermolecular distance (microscopic mean free path length of molecules between two successive collisions) using our previous speed of sound data as

$$\Lambda = \frac{a}{u}, \quad (4)$$

where a in mm^2/s and u in m/s ; $\Lambda = \Delta - d$, Δ is the center-to-center distance of molecules of diameter d . The free space volume in liquids can be approximately estimated as $V = \Lambda^3 N$. The values of $\Lambda(T)$ calculated from Eq. (4) for the ILs samples are showing in Fig. 3.

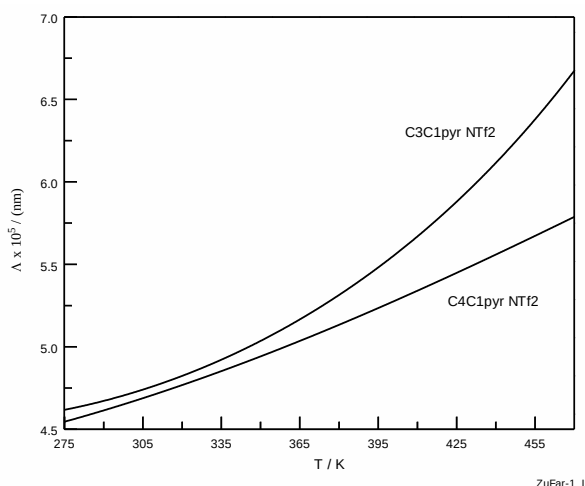


Fig. 3. Average intermolecular space in ILs $[C_3C_1\text{pyr}][NTf_2]$ and $[C_4C_1\text{pyr}][NTf_2]$ as a function of temperature derived from the present thermal diffusivity data and our previously reported speed of sound measurements [11].

Conclusions. The thermal conductivity of two pyrrolidinium-based ionic liquids has been measured over the temperature range from (279 K to 438) K at atmospheric pressure using the steady-state hot-wire method. The measured thermal conductivities were used to check the accuracy, reliability and predictive capabilities of the various predictive models. It was showed that generalized and group contribution model proposed by Fröba et al. [9] and Ferreira et al. [8] are capable to predict the values of the thermal conductivity of pyrrolidinium-based ILs within (0.3 to 0.8) % for $[C_3C_1\text{pyr}][NTf_2]$ and (2.8 to 5.0) % for $[C_4C_1\text{pyr}][NTf_2]$. Measured values of thermal conductivity together with our previously measured densities and heat capacities for the same ILs samples were used to calculate the thermal diffusivity using well-known thermodynamic relation $\alpha = \lambda / \rho C_p$.

References:

1. Ge R., Hardacre Ch., Nancarrow P., Rooney D.W. Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K. *J. Chem. Eng. Data* 2007, v. 52, p.1819-1823.
2. Nieto de Castro C.A., Lourenco M.J.V., Ribeiro A.P.C., Langa E., Vieira S.I.C. Thermal properties of ionic liquids and ionic fluids of imidazolium and pyrrolidinium liquids, *J. Chem. Eng. Data* 2010, v.55, p.653-661.
3. Zaripov Z.I., Mukhamedzyanov G.K. Thermophysical Properties of Liquids and Liquid Mixtures. Kazan: Kazan State Technological Institute, 2008.
4. Abdulagatov I.M., Assael M.J. In: Hydrothermal Properties of Materials, ed. by V.M. Valayshko, London: John Wiley & Sons, 2008, Chap.6, pp. 249-271.
5. Shamsetdinov F.N., Zaripov Z.I., Abdulagatov I.M., Huber M., Gumerov F., Gabitov F.R. Experimental study of the thermal conductivity of H_2O +ammonia mixture at temperatures from 298 K to 363 K and at pressures up to 20 MPa. *Int. J. Refrigeration*, 2013, v. 36, p.1347-1368.
6. Wu K-J, Zhao C-X, He C-H. A simple corresponding-states group-contribution method for estimating surface tension of ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2012, v. 328, p. 42–48.
7. Oster K., Jacquemin J., Hardacre C., Ribeiro A.P.C., Elsinawi A. Further development of the predictive models for physical properties of pure ionic liquids: Thermal Conductivity and Heat Capacity. *J. Chem. Thermodyn.* 2018, v.118, p.1–5.
8. Ferreira A.G.M., Simões P.N., Ferreira A.F., Fonseca M.A., Oliveira M.S.A., Trino A.S.M. J. Transport and thermal properties of quaternary phosphonium ionic liquids and ionic fluids. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, v.64, p.80–92.
9. Fröba A.P., Rausch M.H., Krzeminski K., Assenbaum D., Wasserscheid P., Leipertz A. Thermal conductivity of ionic liquids: measurement and prediction. *Int. J. Thermophys.* 2010, v.31, p. 2059–2077.

10. Wu K.-J., Chen Q.-L., He C.-H. Speed of sound of ionic liquids: Database, estimation, and its application for thermal conductivity prediction. *AIChEJ.* 2014, v.60, p.1120–1131.
11. [Zorebski E.](#), [Zorebski M.](#), [Dzida M.](#), [Goodrich P.](#), [Jacquemin J.](#) Isobaric and isochoric heat capacities of imidazolium-based and pyrrolidinium-based ionic liquids as a function of temperature: Modeling of isobaric heat capacity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, v.56, p.2592–2606.
12. Hofmeister A.M. Thermal conductivity of Earth's deepest mantle. In: *Superlumes: Beyond Plate Tectonics*, ed. by D.A. Yuen, S. Maruyama, S.I. Kavato, B.F. Windley, Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007, pp. 269–292.
13. Geisting P.A., Hofmeister A.M. Thermal conductivity of disordered from infrared spectroscopy, *Phys. Rev. B* 2002, v.65, p.144305-1 - 144305-16.
14. Hofmeister A.M. Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from phonon lifetimes, *Science* 1999, v.283, p.1699–1706.
15. Hofmeister A.M. Thermal conductivity of spinels and olivines from vibrational spectroscopy at ambient conditions, *Amer. Mineralogist* 2001, v.86, p.1188–1208.
16. Hofmeister A.M. Thermal diffusivity of olivine-group minerals, *Amer. Mineralogist* 2006, v.91, p. 1747–1760.
17. Geisting P.A., Hofmeister A.M., Wopenka B., Gwanmesia G.D., Jolliff B.L. Thermal conductivity and thermodynamic properties of majorite: implications for the transition zone, *Earth Planet Sci. Lett.* 2004, v.218, p.45–56.

К РАСЧЕТУ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КСЕНОНА, ИСПОЛЬЗУЯ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ДРОБНОМ ИСЧИСЛЕНИИ

Магомедов Р.А.¹ Мейланов Р.Р.¹, Ахмедов Э. Н.¹, Бейбалаев В.Д.^{1,2},
Аливердиев А.А.^{1,2}

¹ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, пр. Шамиля, 39, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

ramazan_magomedov@rambler.ru

Аннотация:

В докладе приводятся расчеты теплофизических параметров ксенона, сделанные в рамках проведения обобщения термодинамики в формализме производных дробного порядка.

Переход к производным дробного порядка [1-6] представляет собой один из естественных способов учета принципа локального неравновесия. Реализуя его на основе экспериментально измеренных значений P, V, T и полученного однопараметрического «фрактального» уравнения состояния можно определить значение показателя производной дробного порядка по термодинамическим параметрам и далее рассчитать термодинамические характеристики, пользуясь полученными аналитическими выражениями. Это позволяет учесть нелокальные эффекты в термодинамических процессах. Более того, переход к производным дробного порядка не является формальным математическим переходом, а связан с фундаментальными аспектами физики многочастичных систем. Причем переход к классической термодинамике Карно, Клаузиуса и Гельмгольца получается в частном случае, когда показатель производной дробного порядка равен единице, что и было исследовано в наших недавних работах [7-11]. Развивая предложенный там подход, на основе однопараметрического «фрактального» уравнения состояния:

$$P = \rho R_A T \left\{ 1 + \rho B + (1 - \alpha) \cdot \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right]^{3/2} \right) + \psi(1) - \psi(2 - \alpha) - \rho B \right] \right\} \quad (1)$$

мы провели расчет теплофизических параметров инертного газа ксенона (Xe) – энтропии S :

$$S = R_A \left\{ \ln \left[\frac{e\dot{I}}{\rho N_A} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \left[\frac{1}{2 - \alpha} + \psi(2) - \psi(3 - \alpha) \right] \right\} - \\ - R_A \frac{\rho}{\dot{I}} \left\{ b - (1 - \alpha) \frac{5 - 2\alpha}{(2 - \alpha)(3 - \alpha)} \frac{a}{N_A kT} \right\}, \quad (2)$$

и изохорной теплоемкости C_V :

$$C_V = \frac{3}{2} \frac{R_\Gamma}{\Gamma(2 - \alpha)} \left\{ 1 - \frac{18P_c b^2}{N_A kT} + (1 - \alpha) \times \right. \\ \times \left. \left[\ln \left(\left(\frac{eM}{\rho N_A} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) - 1 - \rho b \left(\frac{2}{3} - \frac{18P_c b^2}{N_A kT} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

В выражениях (1)–(3) где PP – давление, $Па$; ρ – плотность, $кг/м^3$; R_Γ – удельная газовая постоянная, $Дж/(кг \cdot K)$, рассчитываемая для каждого вещества из универсальной газовой постоянной R и молярной массы; M – молярная масса, $кг/моль$; $N_A = 6,022141292 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot c$ – постоянная Больцмана; $B(T) = b - \frac{a}{kT}$ – второй вириальный коэффициент, a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, $P_c P$ – критическое давление, $Па$; $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

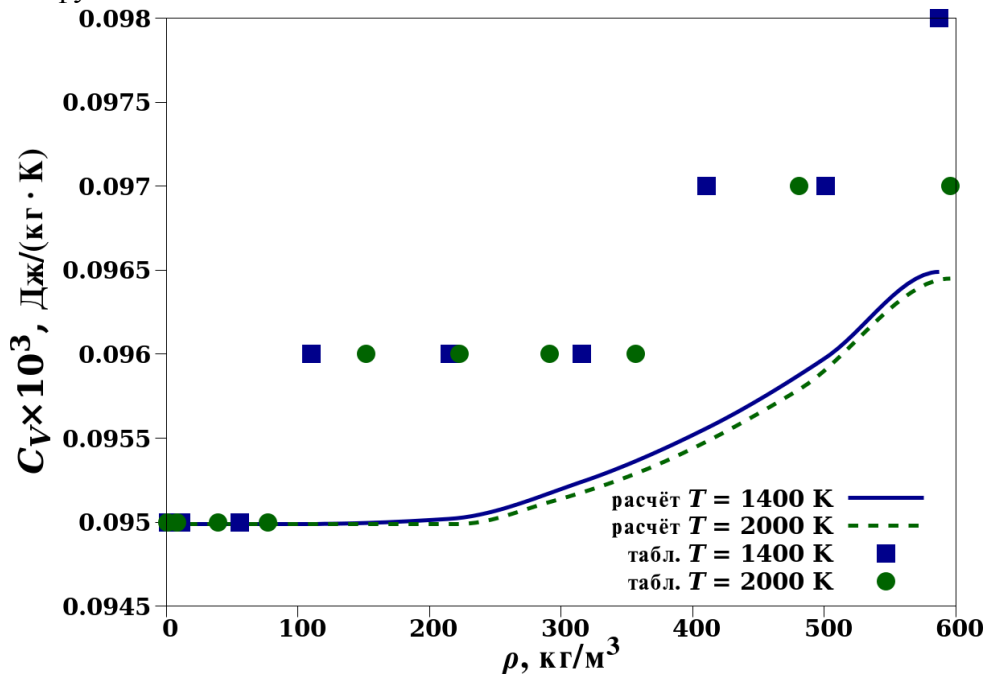


Рисунок 1 (цветной on-line). Зависимость изохорной теплоемкости C_V от плотности ρ при $T=1400 \text{ K}$ и $T=2000 \text{ K}$

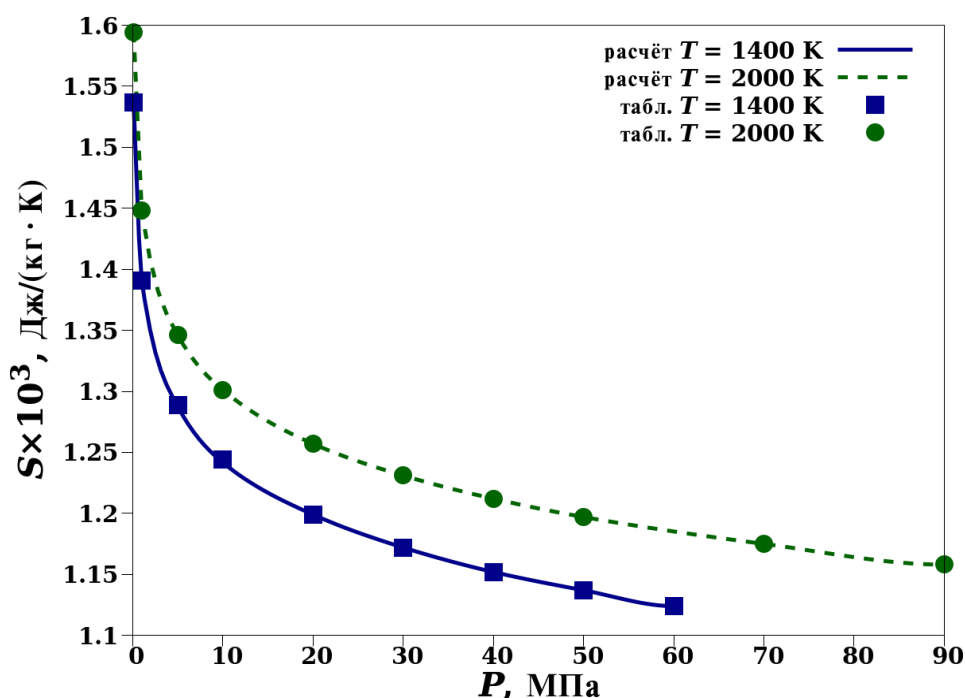


Рисунок 2 (цветной on-line). Зависимость энтропии S от давления P при $T=1400$ К и $T=2000$ К

Зависимости изохорной теплоемкости и энтропии от давления при температурах 1400 К и 2000 К приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.

Результаты достаточно хорошо согласуются с табличными данными [12,13] (так же смотри рис. 1,2), что позволяет надеяться на перспективность предлагаемого метода для расчета термодинамических характеристик с использованием единственного параметра – показателя дробного порядка по термодинамическому параметру, вычисленного из фрактального уравнения состояния.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

Литература:

1. Нахушев А.М. Элементы дробного исчисления и их применение. Нальчик, 2003, 299с.
2. Потапов А.А. Фрактальный метод и фрактальная парадигма в современном естествознании. Воронеж. ИПЦ “Научная книга”. 2012. 109 с.
3. Herrmann R., Fractional Calculus: An Introduction for Physicists (2nd Edition). World Scientific. New Jersey London Singapore Beijing Shanghai Hong Kong Taipei Chenna. 2014. 500 p.
4. Uchaikin V.V., Fractional Derivatives for Physicists and Engineers // Higher Education Press, Springer Berlin Heidelberg, 2013, 385 p.
5. Caputo M., Fabrizio M., Applications of new time and spatial fractional derivatives with exponential kernels, Progress in Fractional Differentiation and Applications, V. 2, N. 1, 2016, pp. 1-11
6. Hristov J. An approximate analytical (integral-balance) solution to a nonlinear heat diffusion equation // Thermal Science. 2015. V. 9. p. 723-733.
7. Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., and Aliverdiev A.A. Calculation of multicomponent compound properties using generalization of thermodynamics in derivatives of fractional order, Journal of Physics: Conference Series, **774**, 2016, 012025.
8. Magomedov R.A., Meilanov R.R., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., Beybalaev V.D., and Aliverdiev A.A. To the fractal equation of state // J. Phys.: Conf. Ser., 2017, **891**, 012331

9. Магомедов Р.А., Мейланов Р.Р., Ахмедов Э.Н., Бейбалаев В.Д., Аливердиев А.А. Фрактальное уравнение состояния и расчет теплофизических характеристик аргона // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки, **32**, No. 1, 2017, 6-11.
10. Магомедов Р.А., Мейланов Р.Р., Ахмедов Э.Н., Бейбалаев В.Д., Аливердиев А.А., Фрактальное уравнение состояния и расчет теплофизических характеристик воды // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки, **32**, No. 4, 2017, 63-69.
11. Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N. and Aliverdiev A.A., Generalization of Thermodynamics in Fractional Order Derivatives and Calculation of Heat-Transfer Properties of Noble Gases // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133 (2). 1189-1194
12. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник // Зубарев В. Н., Козлов А. Д., Кузнецов В.М. и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 232 с.
13. Физические величины: Справочник // Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 316 с.

К ОПИСАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНО-БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КАЛЬЦИЦИЗИРОВАННОГО ОКВАРЦОВАННОГО АНДЕЗИТА

Эмиров С.Н.¹, Бейбалаев В.Д.^{1,2}, Рамазанова А.Э.¹, Амирова А.А.³,
И.А. Давудов⁴, Аливердиев А.А.^{1,2}, Алхасов Ш. М.¹

¹ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, пр. Шамиля, 39, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

³ Институт физики ДНЦ РАН, ул. Ярагского, 94, Махачкала, Россия

⁴ Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия

wemirov@mail.ru

Аннотация:

На основе экспериментальных измерений получены данные о влиянии температуры (273-523 К) и гидростатического давления (до 400 МПа) на теплопроводность кальцицизированного окварцованного андезита.

Теплоперенос в идеальных кристаллических твёрдых телах имеет волновой характер, описывается моделями Эйкина [1,2] и Дебая [3], и может быть описан в виде $\lambda \sim T^{-1}$, в то время как в аморфных телах преобладает активационный характер (т.е. передача тепла от атома к атому) и температурная зависимость теплопроводности может быть представлена как $\lambda \sim T^{0.5}$ [4]. В неупорядоченных кристаллических средах атомы, хотя и занимают правильное положение в узлах решётки, порядок расположения атомов различных сортов не соблюдается, в связи с чем, массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу, вызывая дополнительное рассеяние тепловых волн. Помимо этого, значительное влияние на величину $\square$ эффективной теплопроводности оказывают границы блоков и дефекты кристаллической решётки. Всё это приводит к достаточно сложному характеру процесса теплопереноса в неупорядоченных структурах. Тем не менее, анализ множества экспериментальных и теоретических работ [4-8 и др.] показал, что температурная зависимость теплопроводности горных пород может быть достаточно хорошо описана степенным законом:

$$\frac{\lambda(T, P)}{\lambda(T_0, P)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n(P)}, \quad (1)$$

где показатель степени n обычно находится в относительно узкой области от 0,4 до 0,5. Гидростатическое сжатие создает внутренние напряжения сложного характера, которые вызывают изменение ее объема и упругих параметров решетки, а также приводят к развитию продольных и поперечных деформаций. Описание количественного и качественного влияния высокого давления на теплофизические свойства горных пород имеет большое как фундаментальное, так и прикладное значение, что делает актуальной тему данной работы.

В качестве примера в докладе приводятся результаты экспериментальных измерений температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности для кальцицизированного окварцованного андезита – базальт из Саатлинской С/Г (глубина залегания 6240 м, пористость около 1 %, плотность $2,54 \cdot 10^3$ кг/м) (см. рис. 1.), для которого характерна крайне слабая температурная зависимость теплопроводности.

Рисунок 2 демонстрирует барические зависимости степенного коэффициента n , вычисленного из экспериментальных данных методом наименьших квадратов (верхний рисунок), эффективной теплопроводности при $T_0=300$ К, а также скорости звука для той же скорости распространения продольных звуковых волн [9].

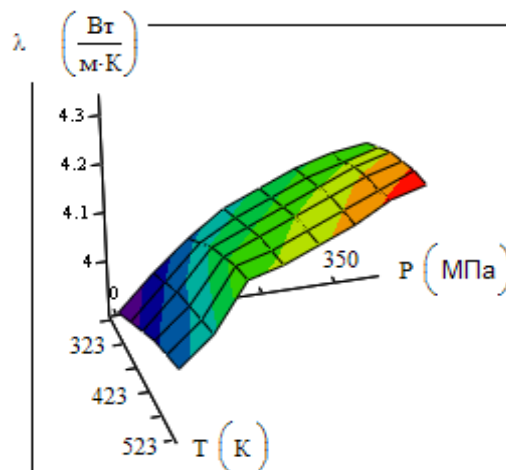


Рис. 1 (цветной on-line). Температурно-барическая зависимость эффективной теплопроводности для кальцицизированного окварцованного андезита.

Как видно из рисунка 2 для образцов андезита- базальта температура при малых давлениях слабо влияет на величину эффективной теплопроводности и степенной коэффициент составляет примерно 0,05. С ростом давления n меняется нелинейно, испытывая существенный скачок вверх примерно при 100 МПа (что соответствует изменению характера барической зависимости как эффективной теплопроводности при заданной температуре, так и скорости звука), последующее падение до 0,05 последующий рост после 250 МПа. Тем не менее, при столь малых значениях абсолютной величины коэффициента, его температурной зависимостью в большинстве возможных приложений можно пренебречь. Следует особо отметить, что при повышении давления до 400 МПа и последующем уменьшении до атмосферного в измерениях теплопроводности гистерезис отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-08-00059а.

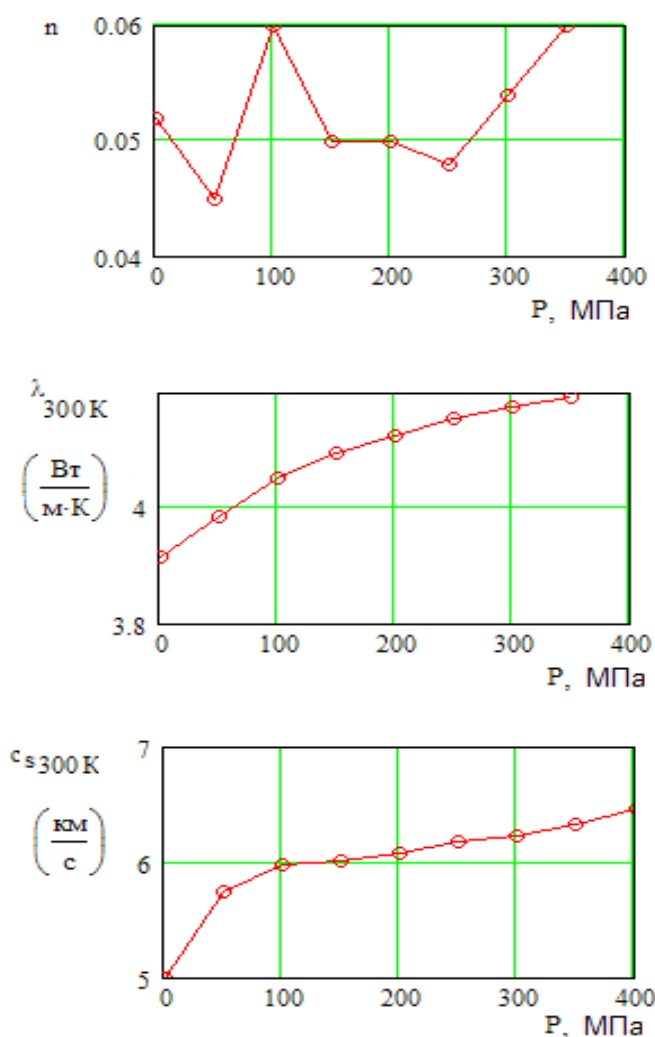


Рис. 2 (цветной on-line). Барическая зависимость степенного показателя n температурной зависимости (верхний рисунок), эффективной теплопроводности при $T=300\text{ K}$ (средний рисунок) и скорости звука при $T=300\text{ K}$ (нижний рисунок) для кальцицизированного окварцованного андезита.

Литература:

1. Eucken A. Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle, Annalen der Physik, **339**, N. 2, 1911, 185-221.
2. Eucken A. Forsch. Gebiete Ingenieurue B3, Forschung, **353**, 1932, 16-28.
3. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen, Ann. Phys, **344**, No. 14, 1912, 789-839.
4. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Давудов И.А., Амирова А.А., Аливердиев А.А., О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности композитных материалов, Известия РАН, Серия Физическая, (2018) **82** (7) 142–145
5. Aurangzeb, Khan L. A., Maqsood A. Prediction of effective thermal conductivity of porous consolidated media as a function of temperature: a test example of limestones, Journal of Physics D: Applied Physics, **40**, No. 16, 2007, 4953-4958.
6. Horai K., Susaki G. The effect of pressure on the thermal conductivity of silicate rocks up to 12 kbar, Physics of the Earth and Planetary Interiors, **55**, 1989, 292-305.
7. Clark S.P. Handbook of Physical Constant, New York, Geological Society of America, 1966, 587 p.

8. Emirov S.N., Beybalaev V.D., Gadzhiev G.G., Ramazanov A.E., Amirova A.A., and Aliverdiev A.A. To the description of the temperature and pressure dependences of the thermal conductivity of sandstone and ceramics, Journal of Physics: Conference Series, **891**, 2017, 012335

9. Efimova G.A., Zhukov J.V., Kalinin V.A. Spectral approach to determination of Longitudinal elastic wave attenuation in rock at pressures up to 1.5 GPa. High Pressure Investigations in Geosciences. Ak. Ver. Berlin. 1989, 9-14.

К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ НЕЛОКАЛЬНОЙ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВО ФРАКТАЛЬНЫХ СРЕДАХ

В.Д. Бейбалаев^{1,2}, Р.Р. Мейланов¹, Э.Н. Ахмедов¹,
М.Ш. Назаралиев^{2,1}, Р.А. Магомедов¹, А.А. Аливердиев^{1,2,*}

¹ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, пр. Шамиля, 39, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*

Аннотация:

Проведено описание процессов неизотермической фильтрации с использованием математического аппарата производных дробного порядка, что позволяет обеспечить естественный учет пространственной и временной нелокальности.

Математическое описание явлений тепломассопереноса в пористых многофазных структурах (характерных для реальных систем скважина-пласт) затруднено из-за наличия нелокальных эффектов памяти, сильных пространственных корреляций и самоорганизации. Моделирование таких процессов сталкивается с необходимостью учета нелокальных свойств по времени (эффект памяти) и пространству (эффект корреляций). Дробное исчисление открывает новое направление в теории нелокальных дифференциальных уравнений и принципиально иные возможности интерпретации экспериментальных данных [1-3].

Нелинейный закон Дарси описывается уравнением

$$v = -\frac{\kappa}{\mu} \text{grad}P + F(v, P, T, \varepsilon),$$

где v – скорость фильтрации, P – давление, T – температура, ε – параметр, характеризующий свойства флюида и пласта, $F(v, P, T, \varepsilon)$ – некоторая нелинейная функция, зависящая от этих параметров.

В монографиях [4-9] рассматривались конкретные уравнения нелинейного закона Дарси. Как отмечалось в [10], закон Дарси имеет более сложную природу, выходящую и за рамки нелинейной фильтрации. В этом случае достаточно хорошо зарекомендовали себя модели, основанные на использовании математического аппарата дробного дифференцирования, где параметр дробной производной позволяет учитывать нелокальности по времени (эффект памяти) и по координате (пространственные корреляции), приводящие к проявлению процессов самоорганизации. Таким образом, на основе обобщенного закона Дарси в производных дробного порядка [11] в линейном приближении по возмущениям температуры и давления нами была получена следующая система уравнений неизотермической фильтрации:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^\alpha P(\xi, \tau)}{\partial \tau^\alpha} - D_p(\xi, \tau) \frac{\partial^\beta P(\xi, \tau)}{\partial \xi^\beta} &= \frac{P(\xi, 0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} + \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}} \frac{\partial^\alpha T(\xi, \tau)}{\partial \tau^\alpha}, \\ \frac{\partial^\alpha T(\xi, \tau)}{\partial \tau^\alpha} - D_T(\xi, \tau) \frac{\partial^\beta P(\xi, \tau)}{\partial \xi^\beta} &= \frac{T(\xi, 0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} + \frac{\tilde{\beta}}{c_p \rho_0} T(\xi, 0) \frac{\partial^\alpha P(\xi, \tau)}{\partial \tau^\alpha}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $D_p(\xi, \tau) = \frac{l_0^2}{t_0} \frac{\tilde{k}\rho(\xi, \tau)}{m\rho_0\mu\tilde{\alpha}}$, $D_T(\xi, \tau) = \frac{l_0^2}{t_0} \frac{\lambda}{c_p\rho}$, μ – вязкость жидкости, P – давление, T – температура, ρ – плотность, λ – теплопроводность, c_p – теплоемкость при постоянном давлении, $\tilde{\alpha}$ – коэффициент изотермической сжимаемости, $\tilde{\beta}$ – коэффициент теплового расширения, $\chi = \frac{\lambda}{c_p\rho}$ – температуропроводность.

Решения системы уравнений (1) для начальных условий $P(\xi, 0) = P_0\delta(\xi)$, $T(\xi, 0) = T_0\delta(\xi)$, что соответствует резкому изменению температуры и давления (взрыв) дает:

$$\begin{aligned} P(\xi, \tau) &= \frac{P_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik\xi} dE_{\alpha,1}(-d|k|^\beta \tau^\alpha) - \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}(d-\chi)} \frac{T_0}{2\pi} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik\xi} (dE_{\alpha,1}(-d|k|^\beta \tau^\alpha) - \chi E_{\alpha,1}(-\chi|k|^\beta \tau^\alpha)) \\ T(\xi, \tau) &= \frac{T_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik\xi} dE_{\alpha,1}(-\chi|k|^\beta \tau^\alpha) + \frac{\tilde{\beta}}{c_p\rho_0} \frac{P_0 T_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk dk' \frac{e^{ik\xi}}{\chi|k|^\beta - d|k'|^\beta} \times \\ &\times (d|k'|^\beta E_{\alpha,1}(-d|k'|^\beta \tau^\alpha) - \chi|k|^\beta E_{\alpha,1}(-\chi|k|^\beta \tau^\alpha)) \end{aligned} \quad (2)$$

Описание неизотермических процессов фильтрации на основе дифференциальных уравнений дробного порядка обеспечивает естественный учет пространственной и временной нелокальности свойств материи. Дифференциальные уравнения в производных дробного порядка имеют широкий класс решений, зависящий от показателей производных дробного порядка. Эти величины могут быть определены из выборочных экспериментальных данных, что позволяет получить решение, точно описывающий тот или иной процесс фильтрации. В докладе приводятся разработанная разностная схема решения и результаты численного моделирования по формулам (2).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

Литература:

1. Meilanov R.P., Shabanova M.R., Akhmedov E.N., Chaos, Solitons & Fractals **75**, 29-33 (2015).
2. Shabanova M.R., Meilanov R.P., Meilanov R.R., Akhmedov E.N., Izvestiya Physics of the Solid Earth **51**(1), 80-86 (2015).
3. Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N. and Aliverdiev A.A., Generalization of Thermodynamics in Fractional Order Derivatives and Calculation of Heat-Transfer Properties of Noble Gases // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133 (2). 1189-1194
4. Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В., Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений. Москва, «Недра», 1985., 271 с.
5. Лейбензон Л.С., Движение природных жидкостей и газов в пористой среде., ОГИЗ, Гостехиздат, 1947, 244 с.
6. Бочеввер Ф.М., Гармонов И.В., Лебедев А.В., Шестоков В.М., Основы гидрогеологических расчетов. Москва, «Недра», 1965, 306 с.
7. Климентов П.П., Богданов Г.Я., Общая гидрогеология. Москва, «Недра», 1977, 357 с.
8. Бондаренко И.Ф., Физика движения подземных вод. Ленинград, Гидрометеиздат, 1975, 216 с.
9. Чарный И.А., Подземная гидрогазодинамика. Москва, ГНТИ, 1963, 396 с.

10. Мейланов Р.П., Шабанова М.Р., Особенности неізотермической фильтрации с учетом эффектов памяти и пространственных корреляций. «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы». Материалы научной сессии Института проблем геотермии, посвященной Дню российской науки, 2014, Вып. 3, С.96-99.

11. Meilanov R.R., Akhmedov E.N., Beybalaev V.D., Magomedov R.A., Ragimkhanov G.B., and Aliverdiev A.A., To the theory of non-local non-isothermal filtration in porous medium // J. Phys.: Conf. Ser., 2018, **946**, 012076, doi: 10.1088/1742-6596/946/1/012076

ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ГОРОДА ВЕЛИНГРАДА, БОЛГАРИЯ, НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Свалова В.Б.¹, Тетимова С.²

¹Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Россия, Москва

²Санаторно-курортный комплекс, Велинград, Болгария

e-mail: inter@geoenv.ru

Аннотация:

Комплексное использование термоминеральных вод является важной народно-хозяйственной задачей. В России развитие проекта «Курорты Северного Кавказа» дает возможность на новом уровне подойти к проблеме комплексного использования термальных вод, когда строительство горнолыжных курортов должно сочетаться с развитием курортологии, основанной на термоминеральных источниках и спа. В Болгарии наряду с широко развитой системой гидрогеотермальных курортов предлагается использовать высокотемпературные воды для экологически чистого теплоснабжения курортных городов. Разработан и экономически обоснован проект теплоснабжения города Велинграда, район Каменица.

Введение.

Термальные воды используются для многих целей – для выработки электроэнергии, для теплофикации и хладоснабжения, для горячего водоснабжения, в земледелии, животноводстве, рыбоводстве, в пищевой, химической и нефтедобывающей промышленности, в бальнеологии и курортологии, в рекреационных целях.

Термальные воды с высокой минерализацией расположены на большей территории России и б. СССР. Они известны почти во всех районах. Рассолы с минерализацией выше 200 г/л известны в Пермской и Куйбышевской областях, Татарии, Московской, Рязанской и других центральных областях. В Москве, например, на глубине 1650 м встречены хлоридные рассолы с минерализацией 274 г/л. В Западной и Восточной Сибири существуют крупные месторождения рассолов с высокой температурой. Отдельные месторождения имеют минерализацию 400-600 г/л. Много термальных рассолов в Средней Азии, Казахстане, на Украине, Камчатке, Курильских островах, Сахалине.

Есть химические элементы, которые возможно извлекать только из подземных вод. Так йод добывается из рассолов, т.к. йодистые соединения хорошо растворимы и в породах йод не накапливается. В больших количествах йод концентрируется морскими водорослями, но добывать эти водоросли как промышленное сырье эффективно лишь при большом их скоплении. Бром можно добывать из некоторых солей и водорослей, но традиционно бром также получают из сверхкрепких хлоридных рассолов.

Значительная часть месторождений термальных вод высокоминерализована и представляет собой рассолы, содержащие от 35 до 400 и более г/л солей. Они являются минеральным сырьем на многие химические элементы. Многие рассолы, находящиеся на большой глубине, могут стать месторождениями ценнейших химических элементов: цезия, бора, стронция,

тантала, магния, кальция, вольфрама и др. По дешевой технологической схеме из природных растворов в основном можно извлекать йод, бром, бор, хлористые соли аммония, калия, натрия, кальция, магния. Извлечение других химических элементов затруднено из-за дороговизны технологии.

Промышленные подземные воды характеризуются широким региональным распространением и большими геологическими и эксплуатационными запасами. Они являются поликомпонентным сырьем и могут одновременно использоваться в бальнеологии и теплоэнергетике.

Выбор направления комплексного использования термальных вод должен определяться не только их составом и свойствами, но и уровнем развития комплексных технологических процессов добычи и переработки гидроминерального сырья и технологией теплоэнергетических процессов. Решающую роль при этом играет наличие потребителей и потребности в термальной воде [3-15].

В то же время проблема наиболее эффективного использования природных источников сырья, в том числе термоминеральных вод и рассолов, выдвигается в разряд актуальных народно-хозяйственных задач. Вовлечение этих вод в хозяйственную деятельность может способствовать решению многих социально - экономических и экологических проблем.

Термальные воды Болгарии

В Болгарии существует более 3250 минеральных источников с различными химическими соединениями и температурой (от 10 °С до 100 °С). Минеральные воды в Болгарии используются для лечения, профилактики и потребления. Теплые и горячие минеральные воды в Болгарии являются природным источником энергии для отопления зданий, теплиц и др. Они используются в повседневной жизни - стирка, ванны, и т.д. Они могут быть использованы для сельского хозяйства - для полива сельскохозяйственных культур, где могут играть положительную биостимулирующую роль; для производства безалкогольных напитков, которые становятся более полезными для здоровья и обладающими лучшими вкусовыми качествами.

В Болгарии много курортов на минеральных источниках. Одним из самых известных является город Велинград, который называют курортной столицей Балкан. (Рис.1-2). Город Велинград является лучшим горным бальнеологическим курортом в Болгарии. Курорт Велинград расположен между горами Родопы и Рила на 700 - 800 м над уровнем моря.

Горы, хребты, и прекрасные сосновые леса окружают город. Климат умеренно-континентальный, мягкий, и горно-свежий. Атмосферное давление относительно низкое (693 мм ртутного столба). Средняя температура воздуха составляет + 10 °С. Лето не жаркое, а зима только умеренно холодная. Там нет опасности перегрева или слишком сильного охлаждения. Более 2000 часов солнечного света в год делают облачные и туманные дни редким явлением. Ветры не сильные [1].

Важнейшей ценностью курорта являются его обильные горячие и холодные минеральные источники. Также здесь находится уникальный гидро-минеральный источник с суммарным дебитом 7630 л / с. Минеральные воды Велинграда были известны и использовались людьми с глубокой древности. Все минеральные источники в Велинграде слегка минерализованы, они содержат минеральные вещества до 1 г/л. Эта разновидность вод наиболее часто встречается в Болгарии (Рис. 3-16).

Минеральные воды Велинграда поднимаются с большой глубины, они кристально чистые, теплые и горячие. Они делятся между тремя районами города, где есть родники и скважины - Чепино, Каменица и Леджене (Рис. 17).



Рис. 1. Город Велинград на карте Болгарии [2].



Рис. 2. Панорама города Велинграда. (Фото Сваловой В. с фото в музее города)



Рис. 3. Бассейн в отеле. (Фото Сваловой В.)



Рис. 4. Бальнеокомплекс «Акватоник». (Фото Сваловой В.)



Рис.5. Горячие лечебные ванны доступны везде. (Фото Сваловой В.)



Рис. 6. Турецкая баня. (Фото Сваловой В.)



Рис.7. Бассейн в бане. (Фото Сваловой В.)



Рис.8. Городской бассейн. (Фото Сваловой В.)



Рис. 9. Бассейн в лечебнице. (Фото Сваловой В.)



Рис. 10. Бассейн в лечебнице. (Фото Сваловой В.)

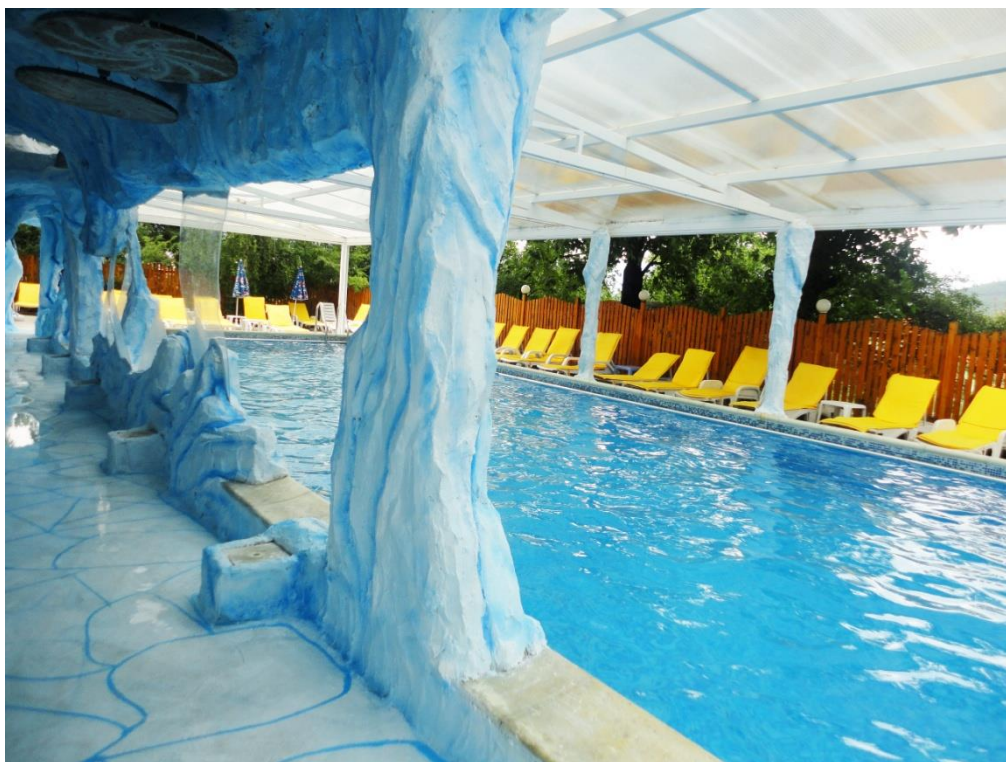


Рис. 11. Бассейн в лечебнице. (Фото Сваловой В.)



Рис. 12. Отель при водолечебнице. (Фото Сваловой В.)



Рис. 13. Местные жители стирают в горячих источниках. (Фото Сваловой В.)



Рис. 14. Озеро Клептуза. (Фото Сваловой В.)



Рис. 15. Водопад на озере Клептуза. (Фото Сваловой В.)



Рис. 16. Озеро Клептуза. (Фото Сваловой В.)



Рис. 17. План города Велинграда.

В Чепино до 1957 было девять самоизливающихся и три неизливающих источника с температурой между 43 и 48 °С и дебитом 3180 л / с. После научного бурения мощность выросла до 3615 л / с. Вода здесь характеризуется как гипертермальная, слабо минерализованная гидро-карбонатно-сульфатно-натриевая, фтористая, кремнеземная и радоновая.

В Леджене источники распределяются в три основные группы: западная до Вельова Баня, состоящая из 18 источников; группа у мужской и женской бани из 11 источников, и у Топилата из семи источников. Минеральная вода здесь характеризуется как гипертермальная, слабо минерализованная гидро-карбонатно-сульфатно-натриевая, фтористая и кремнеземная.

В Каменице 8 источников, из которых наиболее важными являются источники в Серной Бане и Власе. Вода характеризуется как гипертермальная, слабо минерализованная сульфатно-гидро-карбонатно-натриевая, фтористая и кремнеземная. Физические и химические характеристики минеральных вод Велинграда приведены в Таблице 1 [1].

Анализ физических и химических показателей трех групп минеральных вод указывает на рост температур, минерализации и содержания отдельных минеральных веществ, в то время как есть снижение газовых компонентов в направлении Чепино -Леджене - Каменица. Количественное содержание показателей имеет большое значение для лечебных процессов. Особенно важно наличие радона в лечебных концентрациях, что имеется только в минеральной воде в Чепино (более 5 nCi / 1).

Термальные воды в Каменице используются для теплоснабжения 2 школ, но этого недостаточно. (Рис. 18, 19).

Таблица 1.

Физические и химические характеристики минеральных вод Велинграда.

Физико-химические показатели	Чепино	Леджене	Каменица
Дебит (л/с)	62	65	30
Температура (ТоС)	48	60	90
Минерализация (мг/л)	187	317	551
РН	9.2	8.2	8.3
Твердость (Но)	0.3	0.3	0.7
Радон (пКи/л)	10	3	1.7
Метасалициловая кислота	48	63	91
Гидрокарбонат	68	85	122
Сульфат	26	71	171
Фтор	4.2	5.5	6.3
Хлор	4	6	10
Натрий	43	84	144
Кальций	2	2	4
Магний	0.3	следы	0.4



Рис. 18. Школа на гидротермальном теплоснабжении. (Фото Сваловой В.Б.)

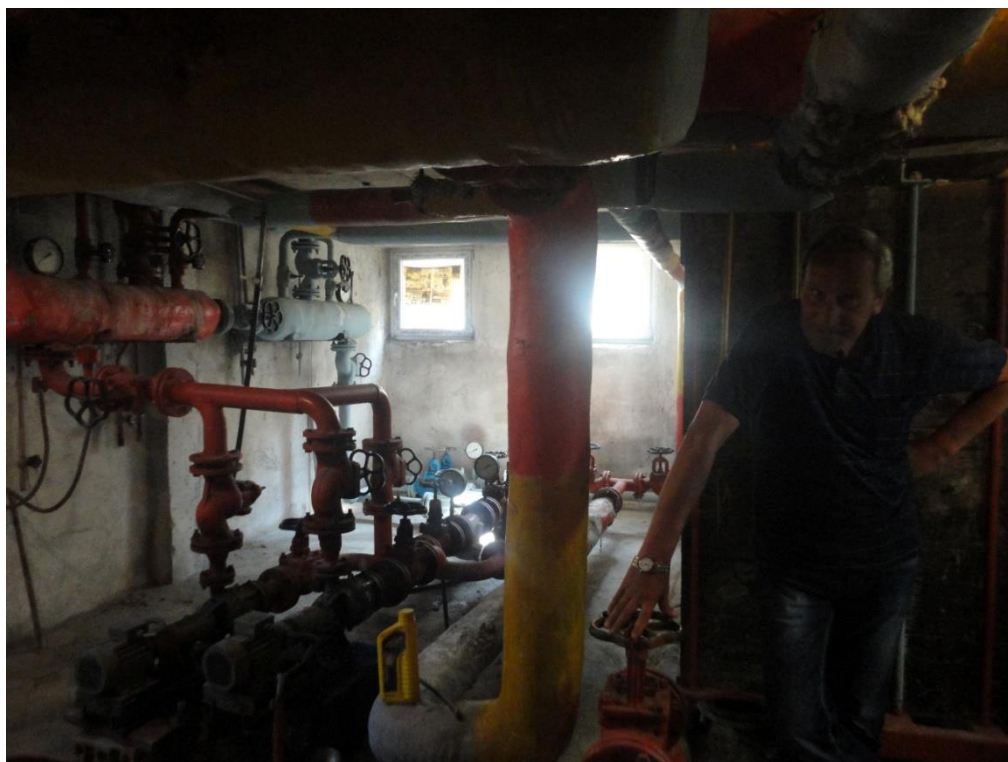


Рис. 19. Система теплоснабжения школы. (Фото Сваловой В.Б.)

В настоящее время предложен новый проект теплоснабжения. Он включает в себя 6 зданий - Исторический музей (2 здания), библиотека, школа и 2 детских сада (Рис 20-24). Принципиальная схема теплоснабжения в Каменице приведена на рис 25.



Рис. 20. Библиотека «Васил Левски».



Рис. 21. Детский сад «Радость».



Рис. 22. Школа «Драган Манчов».



Рис. 23. Исторический музей.



Рис. 24. Детский сад «Детский рай».

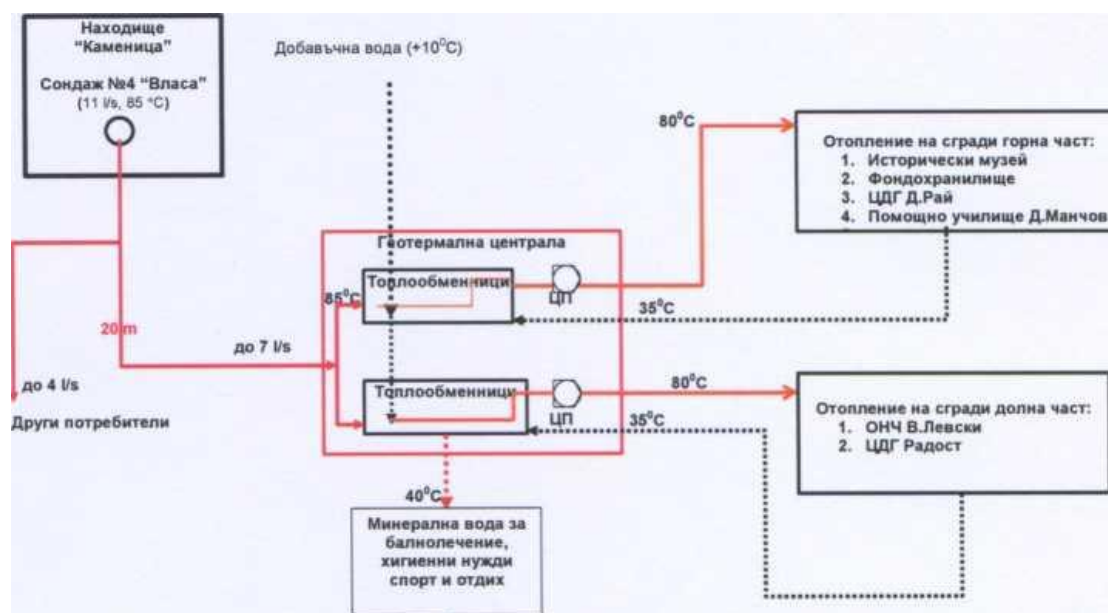


Рис. 25. Принципиальная схема теплоснабжения в Каменице.

Проект прошел стадию экономической проработки и находится на стадии поиска инвестиций.

Литература:

1. Крестева-Йорданова Д. Минералните води на Велинград. София. ИВРАЙ. 2005. 24 с.
2. Пачев А. Велинград. Балнео-климатичен бисер на Европа. София. МПБ ООД. 2008. 114с.
3. Свалова В.Б. Геотермальная энергетика в ЖКХ.// Независимая газета. НГ- ЭНЕРГИЯ. № 267 (6313), 9 декабря 2014 г., с. 14.
4. Свалова В.Б. Геотермальные ресурсы России: проблемы и перспективы комплексного использования. // Мониторинг. Наука и технологии. №2(3), 2010, 16-29.
5. Свалова В.Б. Геотермальные ресурсы России и их комплексное использование.// Альтернативная энергетика и экология. 2009, №7, 69-79.
6. Свалова В.Б. Проблемы и перспективы использования геотермальных ресурсов.//Использование и охрана природных ресурсов в России. № 5, 2008, стр. 3-10.
7. Свалова В.Б. "Добыть тепло из-под Земли". // Газета «Тверская, 13», №115, 25 сентября 2010 г.
8. Свалова В.Б. Термоминеральные воды России и их комплексное использование. //Гидрометеорология и экология, №2, 2010 г., стр. 174-191.
9. Свалова В.Б., Тетимова С. Термоминеральные воды России и Болгарии и проблемы теплоснабжения города Велинграда. Мониторинг. Наука и технологии. №2(23), 2015, 61 -71.
10. Bertani R. Geothermal Power Generation in the World 2005-2010 Update Report. Proceedings of the World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia. CD.
11. 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.
12. 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.
13. Svalova V.B. Mineral extraction from brines and geothermal resources complex use in Russia.// Proceedings of World Geothermal Congress 2010, Indonesia, 7 pp, CD.
14. Svalova V., Povarov K.Geothermal Energy Use in Russia. Country Update for 2010-2015 Proceedings of World Geothermal Congress 2015, Australia, 7 pp, CD.

15. 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.

УДК 536.633.2; 543. 544.054.92

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МАХАЧКАЛА-ТЕРНАЙРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.И. Дворянчиков, Д.К. Джаватов, Э.Г. Искендеров, Г.А. Рабаданов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН

e-mail: vasilii_dv01@mail.ru

Аннотация.

С использованием установки адиабатического калориметра, определена изохорная теплоёмкость геотермальных флюидов 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 десятки процентов. Результаты исследования изохорной теплоёмкости в зависимости от температуры описаны аналитическими зависимостями.

Идентификация фенолов растворенных в геотермальной воде произведена методом жидкостной хроматографии. В результате проведенных исследований установлена зависимость теплоемкости геотермальных флюидов от температуры.

Важной проблемой геотермальной энергетики является повышение конкурентоспособности по сравнению с традиционными энергетическими отраслями. Для улучшения технико-экономических показателей геотермального производства необходимо как применение новейших технологий извлечения, использование и применение систем комбинированных с традиционными источниками энергии, так и разработка и исследование соответствующих моделей геотермальных систем с целью оптимизации их параметров.

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 [1-4].

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.

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 [5]. Применение современных физико-химических методов исследования необходимо для успешного освоения и использования термальных вод в теплоэнергетике.

С этой целью проведены исследования геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения, а именно, образцы взятые из скважен № 22Т; 28; 28Т; 32; 36.

Экспериментальная часть

Для определения изохорной теплоёмкости на линии фазового равновесия нами использована установка адиабатного калориметра Х.И. Амирханова. Ранее этим методом были исследованы ряд водно-солевых систем и геотермальные флюиды [6-8]. Описание методики измерения даны в предыдущих работах [7-10].

Тепловой эквивалент калориметра был определён по воде [6], т.е с использованием стандартного вещества с хорошо изученной теплоёмкостью, в интервале температур $T=30-200^{\circ}\text{C}$. 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 · 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 $T_s - \rho_s$ данные на кривой сосуществования фаз, измерить величину скачка ΔC_v и получить надежные данные C_v в различных фазовых состояниях.

Метод позволяет определить изохорную теплоёмкость в двухфазной, однофазной областях и на кривой фазового равновесия. Оценка точности эксперимента по температуре $\pm 10\text{мК}$, удельного объёма $\pm 0,1\%$, теплоёмкости 0,8-1% со стороны жидкости и 1,5-3,5% со стороны паровых изохор.

Исследование теплоемкости C_v геотермальных флюидов различной минерализации в однофазной и двухфазной областях, включая линию фазового равновесия, представляет интерес, связанный с использованием геотермальной энергии и тепла. Измерения проводились для флюидов

с минерализацией 6,3; 12,23 и 22,1 г/л в интервале температур от 20 до 207,6 °С.

Геотермальные образцы имели следующий состав, мг/л :

Минерализация 6,3 г/л, (скважина 36)

Na ⁺ + K ⁺	2112,6	SO ₄ ²⁻	1687,7
Ca ²⁺	31,0	Cl ⁻	1636,2
Mg ²⁺	15,2	HCO ₃ ⁻	829,6
		CO ₃ ²⁻	8,4

Минерализация 12,23 г/л, (скважина 22 Т)

Na ⁺ + K ⁺	4195,9	Cl ⁻	4117,0
Ca ²⁺	51,6	CO ₃ ²⁻	-
Mg ²⁺	25,7	HCO ₃ ⁻	1129,3
Sr ²⁺	7,4	SO ₄ ²⁻	2545,3
Cu ²⁺	10,7		
Pb ²⁺	0,001		
NH ₄ ⁺	1,0		

Минерализация 22,1 г/л, (скважина 28 Т)

Na ⁺ + K ⁺	8221,4	Cl ⁻	11875,8
Ca ²⁺	86,0	SO ₄ ²⁻	132,1
Mg ²⁺	15,2	HCO ₃ ⁻	1689,7

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1 и 2, показаны на рисунках 2-4. Зависимость C_V - однофазной от температуры вдоль линии фазового равновесия показана на рисунке 3.

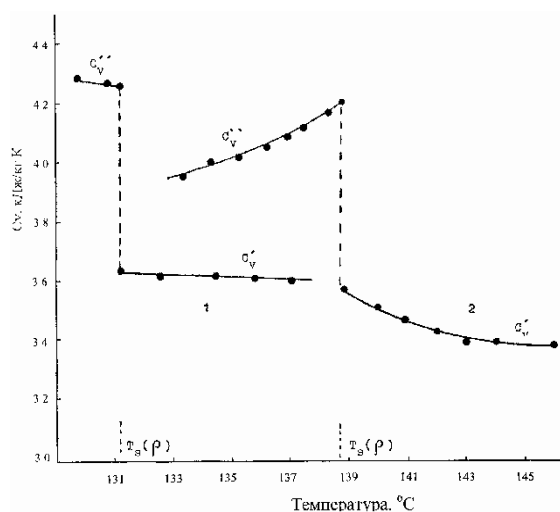


Рис. 2. Температурная зависимость C_V воды (1), и геотермальной воды (2), с минерализацией $x = 12,23$ г/л, $\rho = 937,60$ кг/м³.

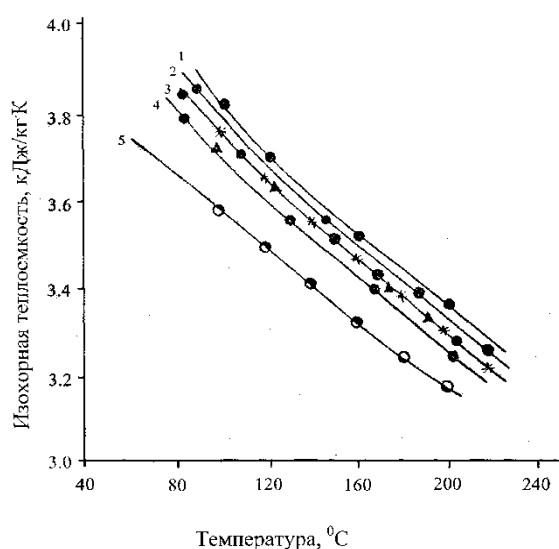


Рис.3. Температурная зависимость изохорной теплоемкости $C_v^{o.ф.}$

1. Вода;
2. Минерализация 6,3г/л;
3. Минерализация 12,23 г/л;
4. Минерализация 21,1 г/л.;
5. раствор NaCl($x=35$ г/л);
- * - раствор NaCl($x=10,3$ г/л)
- ▲ – раствор NaOH ($x=11.5$ г/л).

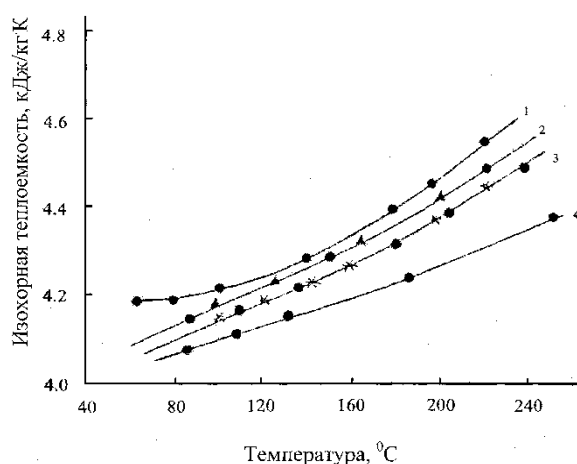


Рис. 4. Температурная зависимость изохорной теплоемкости $C_v^{д.ф.}$

1. Вода;
2. Минерализация 6,3г/л;
3. Минерализация 12,23 г/л;
4. Минерализация 21,1 г/л.;
- * - раствор NaCl($x=10,3$ г/л)
- ▲ - раствор NaOH ($x=11.5$ г/л)

Экспериментальные значения теплоемкости C_v геотермальной воды в двух- и однофазной области для различных изохор.

Минерализация $x = 12, 23$ г/ л

Таблица 1.

Двухфазная область

$\rho = 956,6 \text{ кг/ м}^3$		$\rho = 937,6 \text{ кг/ м}^3$		$\rho = 868,7 \text{ кг/ м}^3$	
$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК	$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК	$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК
108,87	4,462	133,75	3,975	199,93	4,150
109,19	4,377	134,81	4,024	200,21	4,161
109,42	4,129	136,10	4,122	201,50	4,112
109,63	4,119	137,16	4,215	202,09	4,101
109,85	4,107	138,22	4,217	203,06	4,275
110,08	4,049	138,64	4,271	204,43	4,405

Однофазная область

$\rho = 956,6 \text{ кг/ м}^3$		$\rho = 937,6 \text{ кг/ м}^3$		$\rho = 868,7 \text{ кг/ м}^3$	
$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК	$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК	$t, ^\circ\text{C}$	C_v кДж/кгК

110,29	3,576	138,64	3,593	204,81	3,633
110,52	3,571	139,91	3,533	205,21	3,292
110,74	3,554	141,80	3,442	205,60	3,259
110,96	3,627	143,90	3,424	206,00	3,170
111,18	3,699	145,95	3,413	207,60	3,268

Экспериментальные значения теплоемкости C_v , плотности ρ и температуры геотермальных вод на линии фазового равновесия в двух - и однофазных областях.

Таблица 2.

Минерализация $x = 6,3$ г/л

$t, ^\circ\text{C}$	C_v Дж/г·К (двухфазная)	C_v Дж/г·К (однофазная)	ρ , г/см ³
20,00	-	-	1,004
86,95	4,149	3,832	0,972
151,78	4,292	3,534	0,927
200,37	4,409	3,320	0,874

Минерализация $x = 12,23$ г/л

$t, ^\circ\text{C}$	C_v Дж/г·К (двухфазная)	C_v Дж/г·К (однофазная)	ρ , г/см ³
26,50	-	-	1,005
110,08	4,164	3,699	0,957
138,64	4,271	3,556	0,938
204,43	4,405	3,253	0,869

Минерализация $x = 22,1$ г/л

$t, ^\circ\text{C}$	C_v Дж/г·К (двухфазная)	C_v Дж/г·К (однофазная)	ρ , г/см ³
20,00	-	-	1,015
85,86	4,087	3,771	0,988
132,17	4,135	3,648	0,950
180,00	4,236	3,345	0,912

На основе рассчитанных данных были получены соответствующие функциональные зависимости:

$$C_v = T^2 \cdot 10^{-5} - 0.0014 \cdot T + 4.2 \quad (R^2 = 0.9968)$$

$$\rho = -2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0.0004 \cdot T + 1.0121 \quad (R^2 = 0.9968)$$

На рисунке 5 приведена зависимость теплоемкости C_p геотермальной системы с различной минерализацией от температуры. Зависимость C'_v и C_p от состава геотермальной воды вдоль линии насыщения показана на рисунке 6, как видно эти зависимости носят линейный характер. На рисунке 5 также приведены значения теплоемкости бинарного водного раствора NaCl, полученные ранее. Практическое значение этих исследований определяется развитием энергетики, созданием различных тепловых установок и аппаратов, а также развитием теории жидкого состояния и фазового равновесия водно-солевых систем.

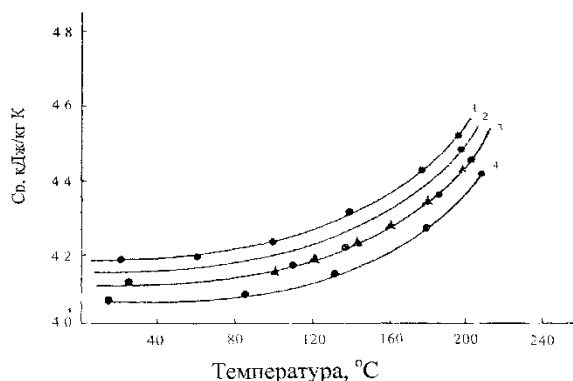


Рис.5. Температурная зависимость изобарной (расчетной) теплоемкости геотермальной воды по изотермам

- 1 - вода;
- 2 - минерализация 6.3 г/л;
- 3 - минерализация 12.23 г/л;
- 4 - минерализация 21.1 г/л;
- ▲ - раствор NaCl, $x = 10.3$ г/л.

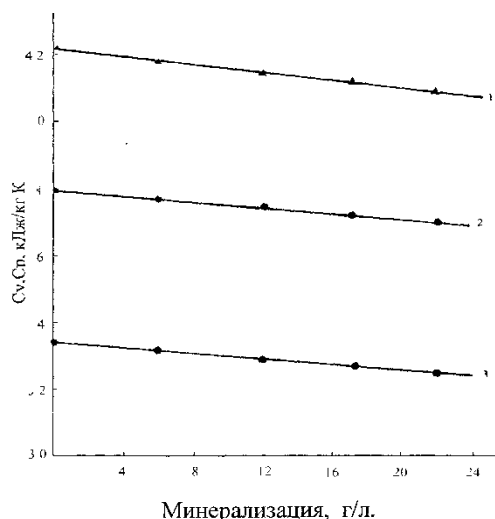


Рис.6. Температурная зависимость C_p и C_v геотермальной воды от минерализации.

- 1, 2-100°C; 3- 200 °C. ● - C_v ;
- ▲ - C_p .

Полученные данные изохорной теплоёмкости водных растворов сравнивались с данными по воде и водным растворам NaCl и NaOH, полученными ранее, которые могут быть представлены как модель геотермальной и морской воды.

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 [5].

Для качественной идентификации фенолов, растворённых в термальной воде применён метод газожидкостной хроматографии [12-13]. Исследования проводили на лабораторном хроматографе «ЛХМ- 8МД» (модель 3) с детектором по теплопроводности (ДТП), при изотермическом режиме нагрева насадочных разделительных колонок, газ- носитель- гелий. В качестве разделительной использовали стальную колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм, наполненную сорбентом: динахром II (носитель, фракция 0,25-0,5 мм), пропитанный силиконовым маслом – ПФМС-4 (11% от массы носителя).

Анализом смеси эталонных фенолов: фенола, 2, 3 и 4- метилфенолов были определены оптимальные условия хроматографирования, а именно скорость газа – носителя – 50 мл/мин, температура термостата колонок – 160°C, температура термостата детектора -300 °C, ток моста – 140 мА, скорость движения бумаги самописца 60 см/ч. При данных условиях хроматографирования были определены времена удерживания фенолов- времена между моментом ввода пробы и прохождения максимума вещества через детектор (таблица 3). Величину времени удержания (абсолютную или относительную к какому-либо стандарту) в аналитической хроматографии используют для качественной идентификации анализируемого вещества [14], так как она является характеристической величиной как температура кипения или плавления.

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что 3- и 4- метилфенолы имеют одинаковое время удерживания, т.е. на хроматограмме фиксируются в виде одного пика.

Из хроматограммы, приведённой на рисунке 7, следует, что эфирный экстракт, выделенный из термальной воды Тернаирского месторождения (скважина 28, 32) состоит из фенола – 52%, 2- метилфенола – 12%, 3- и 4- метилфенолов – 31% и неидентифицированного вещества – 5%. Для расчёта хроматограммы применили метод нормализации площадей [15-16].

Таблица 3.

Вещество	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	τ удержания, мин.
Фенол	182	2.8
2-метилфенол	192	4.0
3-метилфенол	203	4.5
4-метилфенол	202	4.5

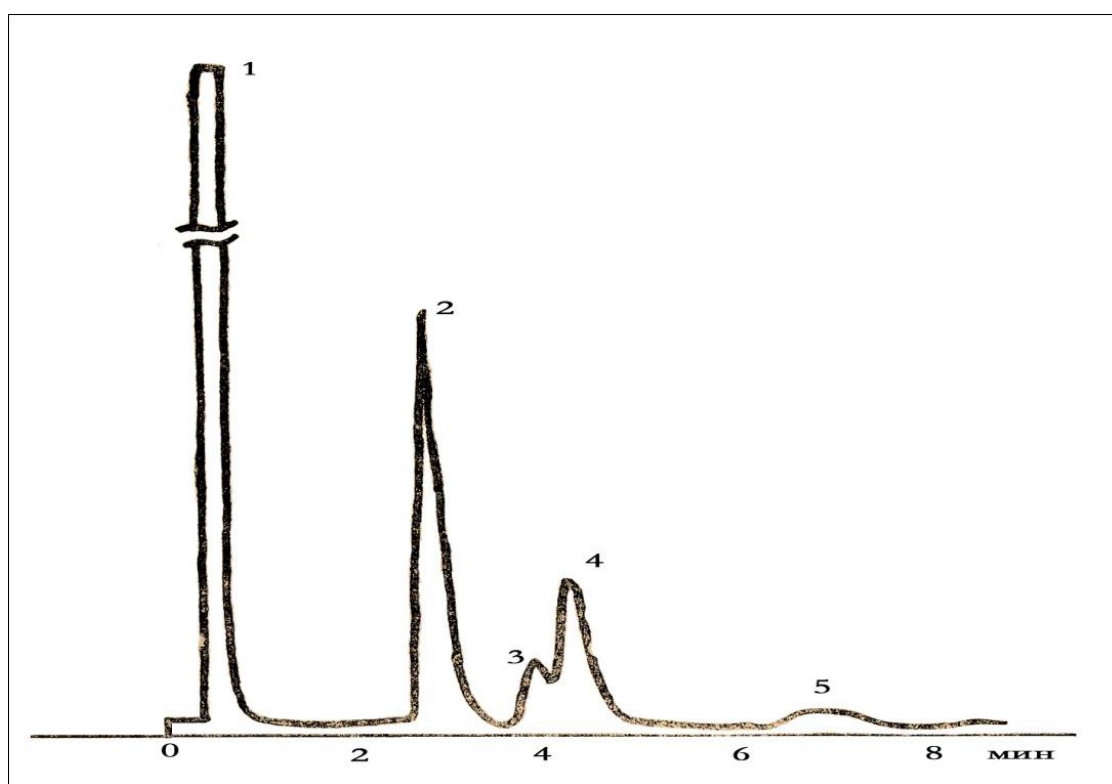


Рис.7. Хроматограмма экстракта фенольной фракции геотермальной воды.

Выводы

Экспериментально, с использованием установки адиабатического калориметра, определена изохорная теплоёмкость геотермальных флюидов вдоль линии фазового равновесия, идентификацию фенолов растворенных в геотермальной воде проводили метод жидкостной хроматографии.

В результате проведенных исследований установлено, что учёт температурной зависимости полученных параметров при решении оптимизационных задач эффективности в геотермальной энергетике крайне необходим.

Результаты исследования теплоёмкости в зависимости от температуры описаны аналитическими зависимостями.

Литература:

1. Макаров А.А., Фортов В.Е. // Вестник Российской академии наук. 2004. Т.24. №3. С. 195-208.
2. Безруких П.П. // Энергия: экономика, техника, экология. 2002. №10. С.2-8.
3. Типы и мощности геотермических установок. *Warme und Strom aus der Tiefe. Shuiz Anja. Sonne Wind und Wind und Wärme.* 2001. №4. Р.71-73 (Нем.).
4. Поваров О.А., Томаров Г.В. Всемирный геотермальный конгресс // Теплоэнергетика. 2001. №2. С.74-77.
5. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К. Термодинамические свойства геотермальных флюидов применительно к задачам оптимизации геотермальных систем. // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2009. № 55. С.186-188.
6. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоёмкость воды и водяного пара. Махачкала. 1969. 216 с.
7. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида магния. // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» Махачкала. Вып.6. Т.1. 2017. С.290-297.
8. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А., Искендеров Э.Г., Шихахмедова Д.П. // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11. №2. С.121- 131. DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2121-131.
9. Шихахмедова Д.П., Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К. Изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида кальция. // Материалы IV Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» Махачкала. 2015. Вып.5. Т.1. С.336-342.
10. Дворянчиков В.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия водных растворов электролитов. Наука-Дагестан. Махачкала. 2016. 292с.
11. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во МЭИ. Москва. 2003. 164 с.
12. Крайнов С.Р., Швеи В.М.. Основы геохимии подземных вод . М.: Недра, 1980.
13. Кирюхин В.К, Мелькановицкая С.Г., В.М. Швеи. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. 149 с.
14. Сакодынский К.И. Аналитическая и жидкостная хроматография. // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Т.25.№ 6. 1980. С.626-636.
15. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1975. 127 с.
16. Рабаданов Г.А., Султанов Ю.М., Гасаналиев А.М. и др. О возможности получения водорода из попутных углеводородных газов в присутствии катализаторов. // Известия ДГПУ. 2017. Т.11. № 1. С. 38-43.

ОБ ОТЛОЖЕНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ТЕПЛООБМЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Курбанисмаилова А.С., Ахмедов Г.Я., Камалутдинова И.А, Эфендиев К.А.

*ФГБУН «Институт проблем геотермии» ДНЦ РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ganapi@mail.ru*

Аннотация

В статье приводятся результаты исследования выделения твердой фазы карбоната кальция из растворов геотермальных вод типа месторождения Тернаур (Махачкала РД) на теплообменной поверхности. Описана методика учета температуры стенок теплообмена

при расчете стабильности воды и оценка возможности солеотложения в зависимости от гидродинамики потока воды в контурах теплообменников.

Образование твердых отложений на теплообменных поверхностях геотермального оборудования сдерживает внедрение энергетических технологий в практику геотермального тепловодоснабжения (рис.1). На многих месторождениях геотермальных вод в России и ряда зарубежных стран твердые отложения представлены, в основном, кристаллами карбоната кальция CaCO_3 модификаций кальцит или арагонит. Их образование связано с нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в растворах вод при выходе на поверхность Земли. Если коррозию оборудования можно предотвратить, используя для изготовления оборудования нержавеющую сталь, титан, пластик и т.д., то отложение солей идет практически на любой поверхности [1]. При этом образование небольшого ($1 \div 4$ мм) слоя отложений на теплообменной поверхности резко снижает коэффициент теплопередачи [2]. Проведенные в работах [3,4] исследования свидетельствуют о существенном влиянии температуры теплообменной стенки на образование на ее поверхности твердой фазы CaCO_3 . На основе проведенных исследований предложены устройства и технологические решения, при которых отсутствуют отложения CaCO_3 и в то же время отсутствуют потери, связанные с охлаждением стенки [5].

Проведенные ранее в работе [2] исследования отложений CaCO_3 на теплообменной поверхности на примере модели теплообменника типа «труба в трубе» показали, что изменение коэффициента теплоотдачи в одном из контуров теплообменника за счет изменения скорости потока жидкости в нем приводит к изменению температуры жидкости у теплообменной

стенки в обоих контурах. В данном случае снижение температуры пристенного слоя геотермальной воды создает условия к ее стабилизации и отсутствию отложений на этой стенке. На рис.2. наглядно представлено распределение температуры воды в окрестности стенки теплообмена и температуры в самой стенке. К примеру, при увеличении скорости потока холодной воды в контуре II толщина ламинарного подслоя Δx_2 уменьшается и линия 1 на стенке опускается вниз в обоих контурах, что приводит к уменьшению скорости солеотложения на теплообменной поверхности в контуре I с геотермальной водой.

Оценка температуры стенки теплообмена была выполнена, исходя из уравнений тепловых потоков через теплообменную стенку

$$Q_1 = \alpha_1(t_{ж1} - t_{c1})F \quad (1)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda}{\delta}(t_{c1} - t_{c2})F \quad (2)$$

$$Q_3 = \alpha_2(t_{c2} - t_{ж2})F \quad (3)$$

$$Q_3 = \alpha_2(t_{c2} - t_{ж2})F \quad (3)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплоотдачи соответственно в первом и во



Рис. 2. Распределение температуры в окрестности стенки теплообмена

втором контуре, Вт/м²°К; λ – теплопроводность стенки, Вт/м°К; δ – толщина теплообменной стенки, м; F – усредненная величина площади поверхности теплообмена, м²; $t_{ж1}, t_{ж2}, t_{с1}, t_{с2}$ – температура, соответственно, жидкости 1, жидкости 2, поверхности стенки 1 и стенки 2, °К; Δx_1 и Δx_2 – ламинарный подслои воды у стенок 1 и 2, м.

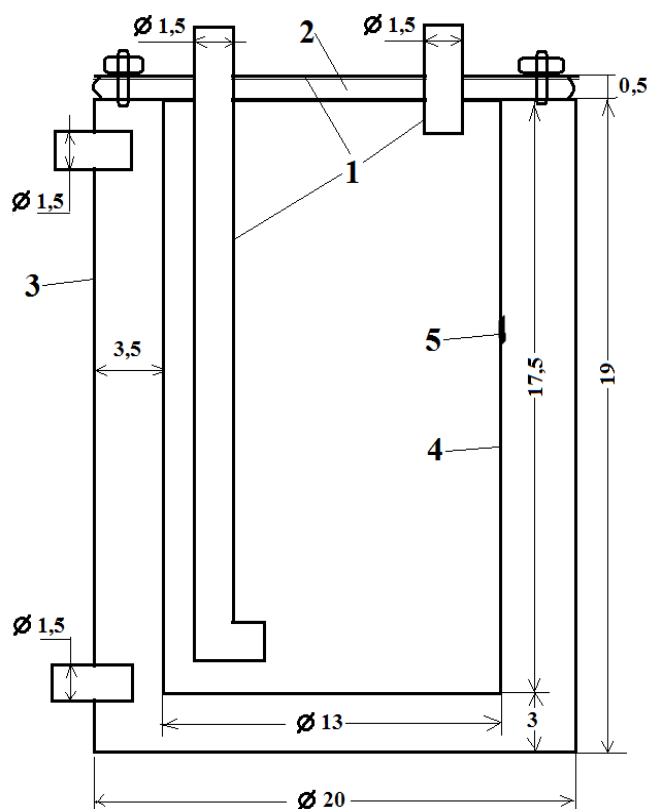


Рис.3. Экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия в воде у стенки теплообмена и ее схема: 1 – крышка с патрубками подвода и отвода геотермальной воды; 2 – резиновая прокладка – уплотнитель; 3 – внешний корпус установки с патрубками подвода и отвода холодной воды; 4 – внутренний корпус с теплообменной стенкой из меди; 5 – датчик температуры теплообменной стенки.

Ранее с целью исследования процесса солеотложения в условиях теплообмена было разработано устройство и изготовлен его рабочий макет, моделирующий теплообменный процесс в скважине с погружным теплообменником в динамическом режиме в интервале температур раствора воды 303–343°К с автоматизированным контролем заданных параметров [6]. В работе оценивалась масса выпавшей на змеевике карбоната кальция при разных режимах движения воды в реакторе и змеевике. В процессе исследований было зафиксировано заметное изменение отложений карбоната кальция на поверхности змеевика при разной гидродинамике потоков воды в реакторе и змеевике. В частности, было установлено, что при относительном уменьшении числа Рейнольдса в реакторе по сравнению с числом Рейнольдса внутри змеевика, где протекала холодная вода, заметно снижается масса карбоната кальция, выпавшей на поверхности змеевика в реакторе, что свидетельствовало об уменьшении температуры стенки теплообмена. Но, с другой стороны, наличие обогревателя воды в реакторе вносило существенные погрешности в оценке, выпавшей на поверхности змеевика, количества взвеси. В связи с этим было принято решение проводить аналогичные исследования непосредственно в натурных условиях на скважине месторождения Тернаир (Махачкала), что исключалась необходимость в обогреве исследуемой воды. Для этой цели была собрана экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия у стенки теплообмена в интервале температур раствора воды 343–373°К (рис.3). В верхней части рисунка представлен внешний вид установки, а в нижней – ее схема с указанием размеров составных элементов в сантиметрах.

Наличие проградированной термопары ([хромель-алюмелевые](#) - ТХА - Тип К), установленной непосредственно в самой теплообменной стенке (рис.3, поз.5), позволяет определять ее температуру в процессе теплообмена в динамическом режиме.

В стационарном режиме теплообмена

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 \quad (4)$$

Совместное решение уравнений (1) – (4) позволяет найти температуру стенки теплообмена со стороны геотермальной воды, а также оценить стабильность воды в пристенном слое, зная равновесные значения давления и температуры используемой воды.

$$t_{c1} = t_{ж1} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{t_{ж1} - t_{ж2}}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (5)$$

Коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2 определялись с помощью критериальных уравнений теплообмена. При турбулентном течении жидкости ($3 \cdot 10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$) расчет теплообмена внутри емкости можно произвести по формуле [7]

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,33} \psi, \quad (6)$$

Величина $\psi = \left(\frac{\mu_c}{\mu_{жс}} \right)^{-0,17}$, где $\mu_{жс}$ и $\mu_{жс}$ - динамический коэффициент вязкости воды при температуре стенки и жидкости в потоке. Число Рейнольдса и числа Нуссельта и Прандтля определены из выражений:

$$Re = \frac{n d^2}{\nu}; \quad Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}; \quad Pr = \frac{\mu c}{\lambda} \quad (7)$$

В выражениях (7): ν – коэффициент кинематической вязкости, m^2/s ; λ – коэффициент теплопроводности, $Вт/(м \cdot ^\circ K)$; d – диаметр внутренней емкости, $м$; α – коэффициент теплоотдачи, $Вт/(м^2 \cdot ^\circ K)$; c – теплоемкость среды, $Дж/кг \cdot ^\circ K$, число оборотов вращения жидкости внутри емкости за единицу времени, $1/с$.

Расчет теплообмена в кольцевом канале между теплообменной и наружной стенкой можно произвести по формуле $Nu_{\epsilon} = Nu_{mp} \left[1 - \frac{0,45}{2,4 + Pr} \right] \cdot \left(\frac{d_n}{d_{\epsilon}} \right)^n \epsilon$ (8)

В этой формуле

$$Nu_{\epsilon} = \frac{\alpha d_{\epsilon}}{\lambda}; \quad n = 0,16 \cdot Pr^{-0,15}; \quad d_{\epsilon} = d_n - d_{\epsilon}$$

d_n и d_{ϵ} – наружный и внутренний диаметр кольцевого канала; Nu_{mp} вычисляется по широко распространенной в расчетной практике формуле

$$Nu_{mp} = 0,0296 Re^{0,8} Pr^{0,43} \left(\frac{Pr_{жс}}{Pr_c} \right)^{0,25} \quad (9)$$

При $d_{\epsilon}/d_n \geq 0,2$ $\epsilon = 1$. При этом, число Рейнольдса определен исходя из формулы

$$Re = \frac{v d_{\epsilon}}{\nu}$$

Результаты приближенного расчета представлены в таблице. Так как для меди термическое сопротивление δ/λ намного меньше, чем термическое сопротивление среды в процессе теплоотдачи ($1/\alpha_1$ и $1/\alpha_2$), то в формуле (5) слагаемым δ/λ в знаменателе можно пренебречь и температуру стенки принять одинаковой с обеих сторон ($t_{c1}=t_{c2}=t_c$), как обозначено в таблице.

Таблица

Зависимость температуры теплообменной стенки от гидродинамики потока воды

№	Re _I	α_1 , Вт/м ² °К	Re _{II}	α_2 , Вт/м ² °К	$t_{ж1}$, °С	$t_{ж2}$, °С	t_c , °С
1	4000	125	8000	2000	100	20	25
2	4000	125	4000	1200	100	20	28
3	12000	300	3000	900	100	20	40
4	8000	260	3000	900	100	20	44

Как видно из таблицы, при неизменном значении коэффициента теплоотдачи в первом контуре температура стенки с увеличением числа Рейнольдса во втором контуре меняется в сторону температуры жидкости в нем. Сравнивая равновесные величины давления и температуры для раствора используемой воды, можно оценить склонность ее к выпадению твердой фазы карбоната кальция на поверхности теплообмена. Использование данной методики позволит эксплуатировать оборудование геотермальных теплообменных систем в режиме без карбонатных отложений. Учет температуры стенки позволит оценить возможности не только эксплуатации энергетического оборудования в условиях декарбонизации геотермальных вод [8], но также и очистки ранее образовавшихся отложений [9].

Ниже на рис.4 представлены 2 схемы эксплуатации геотермального оборудования систем отопления и горячего водоснабжения. В обоих случаях имеется возможность отключения системы отопления, сохраняя при этом подачу горячей воды потребителю, что важно в неотапительный сезон. В тоже время, не влияя на работу теплообменников отопления, можно регулировать температуру подаваемой потребителю горячей воды. Однако по первой схеме геотермальная вода, использованная в теплообменнике отопления, идет на сброс или закачку при высокой температуре, чем по второй схеме, так как температура вторичного теплоносителя в системе отопления выше, чем для горячего водоснабжения.

По этой причине и температура стенки теплообмена в теплообменнике отопления

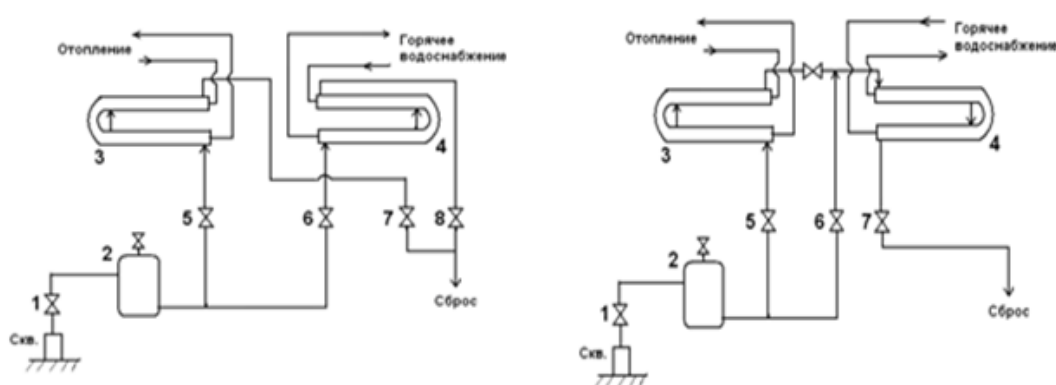


Рис.4. Схемы эксплуатации геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения: 1- скважина; 2- дегазатор; 3- теплообменник отопления; 4- теплообменник горячего водоснабжения; 5,6, 7, 8 – запорная арматура

выше, чем в теплообменнике горячего водоснабжения. По второй схеме геотермальная вода последовательно проходит сначала в теплообменнике отопления, затем в теплообменнике горячего водоснабжения, что уменьшает температуру отработанной геотермальной воды, идущей на сброс. Однако в обоих случаях температура стенки теплообменников отопления выше, чем для горячего водоснабжения.

К тому же, практика показывает, что отложения карбоната кальция наблюдаются, чаще всего, в теплообменниках отопления, что объясняет, согласно проведенным исследованиям,

существенную роль температуры стенки теплообмена. Для безнакипного режима работы геотермального оборудования целесообразно устанавливать датчики солеотложения [10, 11], которые позволят своевременно устранить образовавшиеся отложения путем изменения режима эксплуатации поврежденного теплообменника.

Литература:

1. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С. 81- 86.
2. Ахмедов Г. Я. Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения / //Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.
3. Ахмедов Г.Я. К вопросу о влиянии теплопередачи на отложение твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности //Энергосбережение и водоподготовка.- 2011.- № 6.- С. 6 – 8.
4. Ахмедов Г.Я., Магомадова Р.А. Об отложении карбоната кальция на охлаждаемой поверхности геотермального оборудования //Альтернативная энергетика и экология.- 2013.- № 01/2.- С. 98 -102.
5. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений //Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С. 18-21.
6. . Ахмедов Г.Я., Гаджимурадов Р.А., Камалутдинова И.А. Изучение кальций-углекислотного равновесия в системах минерализованных геотермальных вод в условиях теплообмена и в его отсутствии/Фундаментальные и прикладные проблемы математики, информатики в современной науке: теория и практика актуальных исследований: материалы Всероссийской научно-технической конференции (19-21 октября 2016 г., Махачкала ДГТУ). Под ред д.т.н. Исмаилова Т.А. Махачкала: ДГТУ, 2016.- С. 166-170.
7. Тепло - и массообмен. Теплотехнический эксперимент (теплоэнергетика и теплотехника): справочник /Е.В.Аметистов, В.А.Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; под общей ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
8. 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.
9. Ахмедов Г.Я. Очистка геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения от карбонатных отложений//Водоснабжение и санитарная техника.- 2012.- № 1.- С. 59-63
10. Ахмедов Г. Я. О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике//Промышленная энергетика.- 2010.- № 6.- С. 58-62.
11. Ахмедов Г.Я. Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах //Ползуновский вестник.- 2011.- № 3/1.- С. 175 – 178.

ПЛОСКИЕ ЗАДАЧИ СТАЦИОНАРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

Алишаев М.Г.

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

Аннотация.

Приводятся решения некоторых классических стационарных плоских задач фильтрации для случая нарушения закона Дарси при малых градиентах давления. Определяются формы и площади застойных зон в угловых точках течений, устанавливаются размеры области движения при разработке пластов скважинами.

Содержание в нефти (от 8% и выше) парафинов, смол и асфальтенов при пониженных температурах пласта ведёт к нарушению классических законов фильтрации и прекращению движения в областях с низким градиентом пластового давления. При пониженных температурах нефть ведёт себя не как вязкая жидкость, а проявляет структурно-механические свойства [1-8].

В качестве закона фильтрации структурированной нефти выберем в одномерном случае модификацию закона Дарси

$$v = 0 \quad \text{при} \quad G < G_0, \quad v = kG / \mu \quad \text{при} \quad G \geq G_0. \quad (1)$$

Здесь $v > v_0 > 0$ – модуль скорости фильтрации, G – модуль градиента давления, k – проницаемость коллектора, μ – вязкость жидкости, G_0 – так называемый начальный градиент.

Эта модель очень удобна благодаря своей простоте и способности в решении задач точными аналитическими методами. Модель описывает особенности фильтрации жидкостей, в которых структура разрушается по достижению модулем градиента значения G_0 . В такой модели нефти предельное напряжение сдвига проявляется лишь статически. При переходе модуля градиента G через значения G_0 жидкость переходит в обычную вязкую жидкость, а скорость фильтрации обретает сразу конечное минимальное значение $v_0 = kG_0/\mu$. В области движения жидкость предельным напряжением сдвига не обладает, ведет себя как обычная вязкая жидкость.

Как и в классическом случае фильтрации вязкой жидкости при решении плоских стационарных задач удобно применение методов функций комплексной переменной. Введём, как обычно, потенциал скорости фильтрации φ и выразим компоненты скорости для области течения в виде

$$\varphi(x, y) = -\frac{k}{\mu} p(x, y), \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}. \quad (2)$$

Уравнение неразрывности будет удовлетворено, если ввести функцию тока ψ согласно формулам

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (3)$$

Сравнивая компоненты скорости фильтрации можно видеть, что условия Коши-Римана удовлетворяются и можно вводить аналитическую функцию W комплексной переменной z в виде

$$W(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y), \quad z = x + iy. \quad (4)$$

При фильтрации жидкости в отличие от классического случая течения, движением охвачена конечная область, в которой скорость фильтрации обязана быть не ниже значения v_0 . Неизвестная граница области течения определится одним из соотношений равенства модуля скорости фильтрации значению v_0 , т.е.

$$\varphi_x^2 + \varphi_y^2 = v_0^2, \quad \psi_x^2 + \psi_y^2 = v_0^2, \quad |dW/dz| = v_0 \quad (5)$$

Это означает, что граница области течения на плоскости потенциала представляет собой дуги окружности радиуса v_0 . По значениям скорости на дугах и асимптотическому поведению в особых точках предстоит найти функцию комплексной переменной $W(z)$.

Метод годографа состоит в следующем. Вводится вспомогательная комплексная плоскость ζ производной по z комплексного потенциала W . Пусть

$$W = f(z), \quad dW/dz = f'(z) = u - iv = \zeta. \quad (6)$$

Ищется z как аналитическая функция ζ , и интегрированием (6) находится зависимость W от ζ . Такой подход зачастую приводит к результату. Иногда удобнее, вместе с ζ , вводить другую, однозначно с ней связанную комплексную плоскость. Эта так называемая плоскость Жуковского

$$\eta = \ln \frac{v_0 dz}{dW} = \ln \frac{v_0}{v} + i\theta, \quad (7)$$

где v - модуль скорости фильтрации, θ – её направление.

На плоскости Жуковского η границе течения $v=v_0$ соответствуют отрезки на мнимой оси, а линиям постоянного наклона скорости соответствуют отрезки, параллельные действительной оси, что облегчает изображение области течения на комплексной плоскости η . Применение метода годографа скорости лучше всего проиллюстрировать на примерах.

Фильтрация возле угла и диполь.

В качестве первого примера рассмотрим определение формы и площади застойной зоны угла α , меньшего π , при фильтрационном обтекании её Снефтью. В классическом случае отсутствия структурирования в нефти комплексный потенциал течения определяется степенной функцией

$$W(z) = cz^{\pi/\alpha}. \quad (8)$$

Вычислив комплексную скорость как производную по z и её модуль, в качестве области течения, где скорость меньше минимальной v_0 по модулю, получим сектор круга в физической области z

$$W'(z) = \frac{\pi c}{\alpha} z^{\frac{\pi}{\alpha}-1}, \quad v = \frac{\pi c}{\alpha} |z|^{\frac{\pi-\alpha}{\alpha}}, \quad |z| < \left(\frac{\alpha v_0}{\pi c} \right)^{\frac{\alpha}{\pi-\alpha}}. \quad (9)$$

Однако такое решение для застойной области Сжидкости непригодно, зона неподвижного целика не может быть сектором, она должно быть вогнутой.

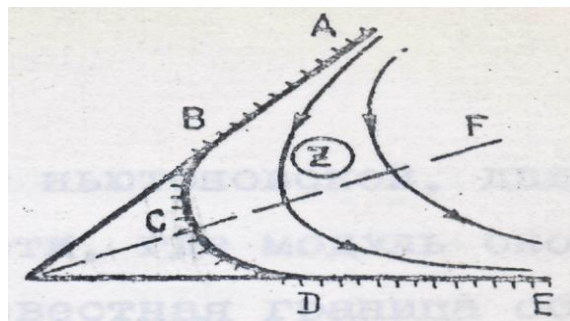


Рис. 1. Фильтрационное течение Сжидкости внутри угла $\alpha < \pi$ с образованием неподвижного целика нефти.

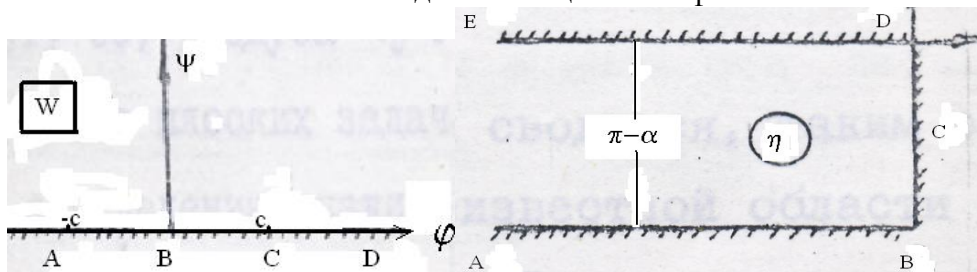


Рис. 2. Плоскость комплексного потенциала и плоскость Жуковского в задаче обтекания угла для модели Сжидкости.

Конформное отображение полу-полосы η на полуплоскость W с соблюдением соответствия точек даст зависимость комплексного потенциала от комплексной переменной Жуковского, а связь с физической плоскостью найдётся интегрированием (7). Для инженерных ра-

ботников конформные отображения – мало знакомо, но математики и механики этим аппаратом хорошо владеют [6,7,9]. В нашем случае связь переменной Жуковского с комплексным потенциалом дается формулой

$$W(z) = ach \frac{\pi\eta}{\pi - \alpha}, \quad (10)$$

где a – некоторая неизвестная пока постоянная. Из (7), интегрированием дифференциального соотношения $\nu_0 dz = e^\eta dW$, находим, что

$$z = \frac{\pi a}{2a\nu_0} e^{-\frac{\alpha\eta}{\pi-\alpha}} \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi-\alpha} e^{\frac{2\pi\eta}{\pi-\alpha}} \right) \quad (11)$$

Неизвестный параметр a можно выразить через интенсивность потока, пользуясь тем, что на бесконечности комплексный потенциал должен переходить в классическое решение (8). Тогда получим

$$a = \frac{2a\nu_0}{\pi} \left(\frac{\alpha\nu_0}{\pi c} \right)^{\frac{\alpha}{\pi-\alpha}}. \quad (12)$$

Чтобы получить уравнение неизвестной границы целика BCD, достаточно положить $\eta = -i\omega$, $0 < \omega < \pi - \alpha$. Разделив действительные и мнимые части в выражении (11), получаем уравнение границы целика

$$\begin{aligned} x(\omega) &= \left(\frac{\alpha\nu_0}{\pi c} \right)^{\frac{\alpha}{\pi-\alpha}} \left\{ \cos \frac{\alpha\omega}{\pi-\alpha} + \frac{\alpha}{2\pi-\alpha} \cos \left(2\omega + \frac{\alpha\omega}{\pi-\alpha} \right) \right\} \\ y(\omega) &= \left(\frac{\alpha\nu_0}{\pi c} \right)^{\frac{\alpha}{\pi-\alpha}} \left\{ \sin \frac{\alpha\omega}{\pi-\alpha} - \frac{\alpha}{2\pi-\alpha} \sin \left(2\omega + \frac{\alpha\omega}{\pi-\alpha} \right) \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

Для площади целика неподвижной нефти вычисления дают значение

$$S = \frac{\alpha(\pi-\alpha)}{2\pi-\alpha} \left(\frac{\alpha\nu_0}{\pi c} \right)^{\frac{2\alpha}{\pi-\alpha}}. \quad (14)$$

Оценим теперь, насколько ошиблись бы мы, если бы за застойный целик приняли бы сектор, в котором вязкая нефть без аномалий имеет скорости менее ν_0 согласно (9). Площадь сектора получится равной

$$S_{сек} = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha\nu_0}{\pi c} \right)^{\frac{2\alpha}{\pi-\alpha}}. \quad (15)$$

Отношение интуитивно определяемой площади целика по сектору к правильно найденной площади целика Сжидкости составляет значение

$$\frac{S_{сек}}{S} = \frac{2\alpha(\pi-\alpha)}{2\pi-\alpha}. \quad (16)$$

График на рис. 3 показывает поведение этого отношения от угла α в интервале его изменения $0 < \alpha < \pi$. Площадь сектора оказывается близкой к площади застойной зоны при значениях углов $1 < \alpha < 2.5$ в радианах.

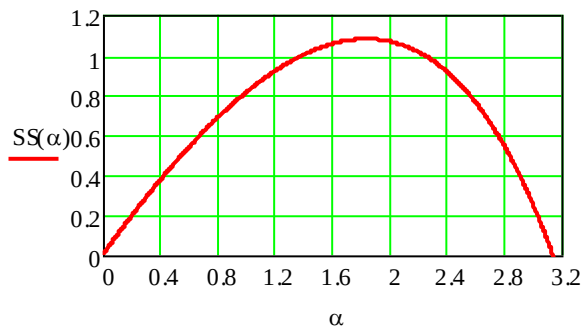


Рис. 3. Отношение площади сектора к площади целика застойной зоны

для нефти со структурными свойствами.

Как показывает этот рисунок, при малых углах близости эти площадей нет, площадь сектора весьма не дотягивает до площади целика. Однако при углах, близких к прямому углу, площади эти почти одинаковы. В случае прямого угла контур течения будет выглядеть особенно просто

$$x(\omega) = \frac{v_0}{2c} \left(\cos \omega + \frac{1}{3} \cos 3\omega \right), \quad y(\omega) = \frac{v_0}{2c} \left(\sin \omega - \frac{1}{3} \sin 3\omega \right), \quad (17) \quad \text{представ-}$$

ляет собой четверть астроида. На рис. 4 даны сосчитанные по формулам (13) для случая $c = v_0$ контуры целиков при $\alpha = \pi/2$, $\pi/3$ и $\pi/6$. Как видно из рисунка, резкого изменения размеров целиков с уменьшением угла или его увеличением не происходит.

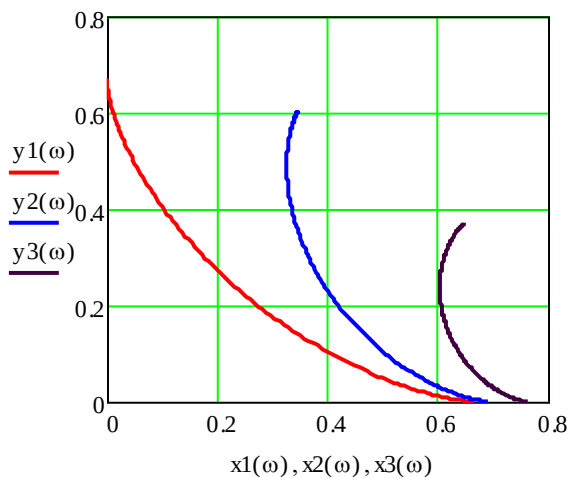


Рис. 4. Рассчитанные контуры целиков неподвижной нефти по формуле (13) для течения внутри прямого угла, угла в 60° и угла в 30° для одного соотношения $c = v_0$.

В качестве второго эталонного примера применения метода годографа рассмотрим фильтрационный поток, образуемый диполем с моментом $-M$. Диполь представляет интерес как предельный случай дублета – источника и стока равной интенсивности, которые приближаются вдоль прямой одной и той же точке комплексной плоскости, например $z=0$. Он позволяет оценить размеры области течения в зависимости от значения момента диполя $-M$.

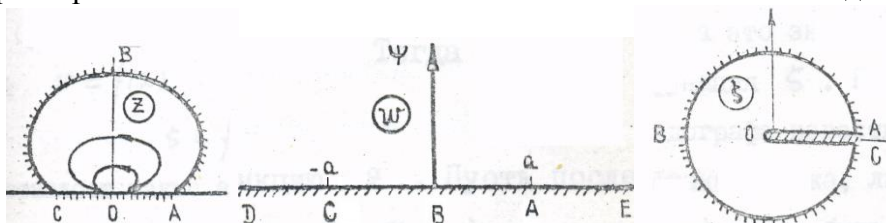


Рис.5. Физическая плоскость течения z , комплексный потенциал W и плоскость Кирхгофа ζ с указанием соответствия точек.

На физической плоскости течение из точки $+0$ направляется вправо, в точке A , где скорость фильтрации станет равной v_0 , направится вдоль дуги ABC , на которой модуль скорости фильтрации равно v_0 , в точке C снова поток направится в точку -0 с возрастающей скоростью

вдоль оси абсцисс. Примем значение функции тока равным нулю на линии тока $OABCD$, а на оси ординат в силу симметрии значение потенциала скорости равным нулю. Точкам A и C , в силу их симметрии и обратимости течения, соответствуют значения потенциала $\varphi = +a$ и $\varphi = -a$ соответственно. Плоскость Кирхгоффа представляет собой круг единичного радиуса с вырезом

$$\zeta = \frac{v_0 dz}{dW}. \quad (18)$$

Неизвестный параметр задачи a находится из условия перехода решения в классическое решение $W(z) = -M/z$ при $z \rightarrow 0$.

Отобразив плоскость ζ на плоскость комплексного потенциала W , интегрируя затем (18) и определяя постоянную по соответствию точек, имеем параметрическую зависимость комплексного потенциала W и плоскости z

$$W(\zeta) = -\sqrt{\frac{Mv_0}{\zeta}}(\zeta + 1), \quad z(\zeta) = \sqrt{\frac{M\zeta}{v_0}} \left(1 - \frac{\zeta}{3}\right). \quad (19)$$

Решение для диполя получено. Границе зоны движения соответствует окружность единичного радиуса на плоскости Кирхгоффа ζ . Чтобы получить границу зоны течения на физической плоскости z , достаточно выразить контур окружности в виде $\zeta = \cos \omega + i \sin \omega$, $0 < \omega < 2\pi$, и, разделив действительные и мнимые части в представлении $z(\zeta)$ формулы (19), имеем

$$x(\omega) = \sqrt{\frac{M}{v_0}} \left(\cos \frac{\omega}{2} - \frac{1}{3} \cos \frac{3\omega}{2} \right), \quad y(\omega) = \sqrt{\frac{M}{v_0}} \left(\sin \frac{\omega}{2} - \frac{1}{3} \sin \frac{3\omega}{2} \right). \quad (20)$$

Полученные формулы указывают, что для диполя граница течения представляет собой эпициклоиду, которую описывает фиксированная точка окружности радиуса R , при её качении без скольжения по неподвижному кругу того же радиуса, причём в нашем случае

$$R = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{M}{v_0}}. \quad (21)$$

О размерах зоны течения можно судить по максимальным значениям координат зоны течения $\max|x| = R\sqrt{2}$, $\max|y| = 2R$. На рис. 6 дана расчётная граница диполя для случая $M = v_0$.

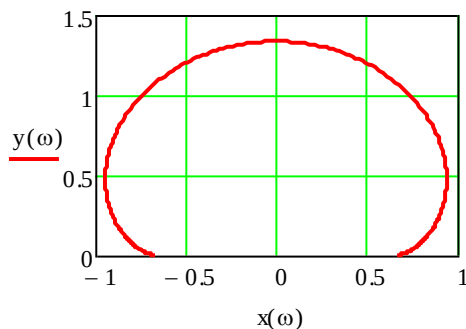


Рис. 6. Форма области течения диполя в случае фильтрации структурированной нефти. Область течения занимает ограниченную зону.

С изменением аномальных свойств форма границы течения останется такой же, меняется лишь размер радиуса R эпициклоиды. Застойная область велика, бесконечных областей фильтрации нет.

Плоское течение для пары равно-дебитных скважин.

Приведём более поучительный пример применения метода годографа для дублета. Пусть в точках физической плоскости $(-a, 0)$ и $(+a, 0)$ расположены нагнетательная и добычная скважины с одним и тем же дебитом Q . Пласт бесконечный и однородный, нефть обладает структурными свойствами, либо не течёт при градиенте пластового давления $G < G_0$, а при градиентах $G > G_0$ фильтрация следует закону Дарси. Толщина пласта всюду одинакова и равна 1. В силу симметрии задачи достаточно рассмотреть течения лишь в верхней полуплоскости $\text{Im } z \geq 0$. Плоскости комплексного потенциала W соответствует полоса $-\infty < \varphi < \infty$, $0 \leq \psi \leq Q/2$. Естественно перейти и к безразмерным величинам, вводя масштабы измерений: для координат – расстояние a ; для комплексного потенциала – Q ; для скорости фильтрации – Q/a .

В безразмерном виде плоскость комплексного потенциала изобразится полосой $-\infty < \varphi < \infty$, $0 \leq \psi \leq 1/2$, причем значение потенциала φ на оси Oy можно принять равным нулю, а потенциалы в точках B и D равны и противоположны по знаку. Функция тока равно нулю на главной линии тока LOF , и равна 0.5 на линии, ограничивающей зону течения $ABCDE$. На рис 7 изображены физическая плоскость и плоскость комплексного потенциала.

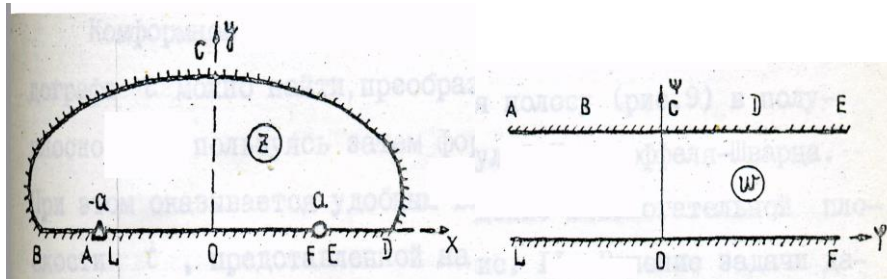


Рис. 7. Физическая плоскость течения дублета и плоскость комплексного потенциала.

Область течения в плоскости годографа скорости η , введенная формулой выше (7) изобразится полосой с вырезом, соответствующим главной линии тока LOF , на которой модуль скорости убывает от ∞ до минимального в точке O , и затем вновь возрастает до ∞ . Получить конформное отображение плоскости комплексного потенциала на плоскость годографа можно, если преобразовать полосу в полуплоскость, и затем пользуясь формулой Кристоффеля - Шварца получить отображение z . Оказалось удобным ещё ввести новую плоскость комплексной переменной t , данной на рис. 8 рядом с плоскостью Жуковского. Связи между плоскостями годографа скорости и комплексного потенциала, как оказалось, можно представить в параметрическом виде через комплексную переменную t элементарными функциями, представленными формулами (22).

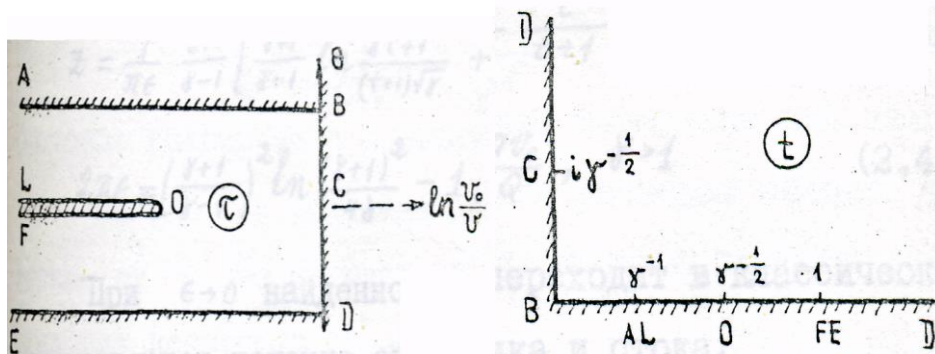


Рис. 8. Плоскость Жуковского τ и вспомогательная плоскость t .
Решение задачи представляется формулами

$$W = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{\gamma t^2 - \gamma^{-1}}{1 - t^2}, \quad \tau = \ln \frac{(\gamma t - 1)(1 - t)}{(\gamma t + 1)(1 + t)},$$

$$z = \frac{1}{\pi \varepsilon} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left[\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \ln \frac{\gamma t + 1}{\sqrt{\gamma}(t + 1)} + \frac{1}{\gamma t + 1} - \frac{t}{t + 1} \right], \quad (22)$$

$$2\pi \varepsilon = \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right)^2 \ln \frac{(\gamma + 1)^2}{4\gamma} - 1, \quad \varepsilon = \frac{av_0}{Q}, \quad \gamma > 1$$

При $\varepsilon \rightarrow 0$ найденное решение переходит в классическое решение для дублета. Проследим зависимость размеров зоны течения и контура её границы от параметра ε . На плоскости t

границе области течения соответствует мнимая ось $t = i\omega$, $\omega > 0$. Разделив действительные и мнимые части в z , для контура границы имеем

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\pi\epsilon} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[\frac{1}{2} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \ln \frac{1+\gamma^2\omega^2}{\gamma(1+\omega^2)} + \frac{1-\gamma^2\omega^4}{(1+\omega^2)(1+\gamma^2\omega^2)} \right], \\ y &= \frac{1}{\pi\epsilon} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \arctan \frac{(\gamma-1)\omega}{(1+\gamma\omega^2)} - \frac{\omega(1+\gamma+2\gamma\omega^2)}{(1+\omega^2)(1+\gamma^2\omega^2)} \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

В частности, для точек B и C при $\omega=0$ и $\omega = 1/\sqrt{\gamma}$ получим

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{1}{\pi\epsilon} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \ln \gamma \right], \\ y_C &= \frac{1}{\pi\epsilon} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \arctan \frac{\gamma-1}{2\sqrt{\gamma}} - \frac{2\sqrt{\gamma}}{1+\gamma} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

Охват площади течением зависит от параметра γ , который связан с параметром ϵ , определённым в формулах (24). Параметр ϵ растёт с увеличением расстояния a , а также с ростом начального градиента или минимально допустимой скорости v_0 . Для больших значений ϵ асимптотическое поведение безразмерных координат точек B и C определяется формулами $x_B \approx -1$ и $y_C \approx 1/2\epsilon$. Следовательно, при малых темпах нагнетания и добычи и значительном удалении скважин пары будет создаваться конечная область охвата течением, ширина которой составит

$$2ay_C = \frac{Q}{v_0} = \frac{\mu Q}{kG_0}. \quad (25)$$

Если же ϵ мало, т.е. мал начальный градиент или мало расстояние между скважинами, то для указанных точек получим асимптотические оценки

$$x_B \approx -\frac{2}{3\sqrt{\pi\epsilon}}, \quad y_C \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi\epsilon}}, \quad (26)$$

что совпадают с соответствующими формулами для диполя.

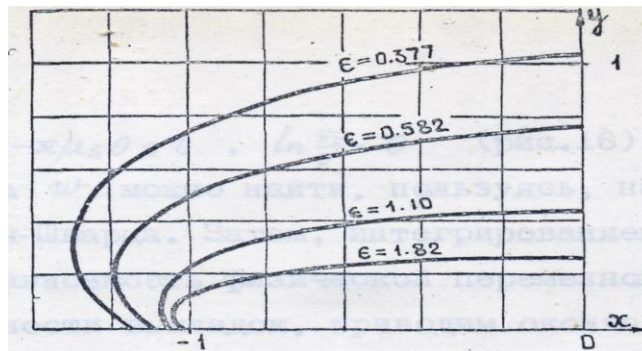


Рис. 9. Расчётные контуры зон течения дублета для некоторых значений ϵ .

На рис. 9 показаны расчётные контуры границы течения для четверти области течения и некоторых практически возможных значений ϵ . Как видно из рис. 7, размеры зон течения невелики, добычная скважина притягивает на себя фильтрационный поток. Подсчитаем для промысловых условий Узени возможные размеры зон охвата дублетами. Пусть желаемый дебит составляет $15 \text{ м}^3/\text{сутки}$ на метр мощности пласта, а вязкость нефти в пластовых условиях равна $3 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Проницаемость на Узени от 0.2 мкм^2 и выше, примем её равной 0.4 мкм^2 , а начальный градиент $G_0=0.05 \text{ атм/м}$. Минимальная скорость фильтрации будет равна $v_0=0.0576 \text{ м/сутки}$. При расстояниях между скважинами 800 м параметр $\epsilon=1.54$. Для таких ϵ подходит асимптотика (26) и расчёты дают для ширины коридора, занятого фильтрационным движением $2ay_C = 260 \text{ м}$, что маловато. Выбор расстояний 800 м , очевидно, не подходит. Если же

выберем расстояние 400 м между скважинами дублета, а проницаемость возьмём 0.2 мкм^2 , то параметр $\epsilon=0.39$ и расчёт показывает ширину полосы около 400 м. Это уже приемлемая для проектировщика цифра. Решение (23) полезно для проектирования.

Оценка площади застойных целиков между скважинами.

Рассмотрим эксплуатационный ряд равно-дебитных скважин с расстояниями между скважинами в ряду $2l$, питаемый с бесконечности равномерным фильтрационным потоком скорости $v_\infty > v_0$. Посередине между скважинами образуются застойные целики, форма которых для элемента симметрии представлена на рис. 8. На неизвестной границе течения BCF модуль скорости $v=v_0$, в точке O (добывающей скважине – стоке) $v=\infty$. На линии тока DO функция тока имеет нулевое значение, на линии тока $ABCO$ она равна произведению $v_\infty l$. На рис. 10 изображена плоскость комплексного потенциала W .

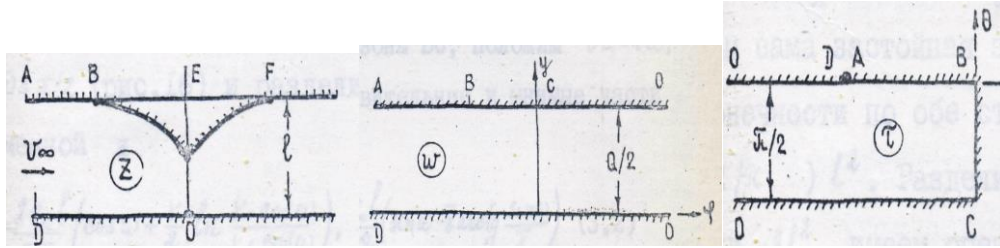


Рис. 10. Физическая плоскость z , плоскость комплексного потенциала W , плоскость годографа скорости в модификации Жуковского τ .

Подробности конформных отображений опустим. Они есть в работах автора. Удобным оказалось введение двух новых безразмерных параметров γ и $\bar{\gamma}$. Решение представляется в параметрическом (через τ) виде

$$W(\tau) = \frac{v_\infty l}{\pi} \ln \left(\frac{ch^2 \tau}{\gamma^2} - 1 \right), \quad \gamma = \frac{v_\infty^2 + v_0^2}{2v_\infty v_0}, \quad \bar{\gamma} = \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{2v_\infty v_0}, \quad (27)$$

$$z = \frac{2l}{\pi v_0} \left(e^\tau + \frac{\bar{\gamma}}{2} \ln \frac{sh\tau - \bar{\gamma}}{sh\tau + \bar{\gamma}} + \frac{\gamma}{2} \ln \frac{ch\tau - \gamma}{ch\tau + \gamma} \right)$$

Чтобы найти границу застойной зоны BC , полагаем $\tau = i\omega$, в пределах $0 \leq \omega \leq \pi/2$, как это видно на плоскости Жуковского, рис. 9. Разделив далее действительные и мнимые части переменной z , получаем

$$\frac{x}{l} = \frac{2v_\infty}{\pi v_0} \left(\cos \omega + \frac{\gamma}{2} \ln \frac{\gamma - \cos \omega}{\gamma + \cos \omega} \right), \quad \frac{y}{l} = 1 - \frac{2v_\infty}{\pi v_0} \left(\sin \omega - \bar{\gamma} \operatorname{arctg} \frac{\sin \omega}{\bar{\gamma}} \right). \quad (28)$$

На рис. 11 даны контуры целиков нефти для ряда отношений $v_0/v_\infty \leq 1$, при этом переменная ω меняется в пределах $0 \leq \omega \leq \pi/2$, а в предельно допустимом случае $v_0/v_\infty = 1$, уравнения границы целика примут вид

$$\frac{x}{l} = \frac{2}{\pi} \left(\cos \omega + \ln \tan \frac{\omega}{2} \right), \quad \frac{y}{l} = 1 - \frac{2}{\pi} \sin \omega. \quad (29)$$

В этом предельном случае целик BCF простирается в обе стороны до бесконечности, но имеет конечную площадь. Предельная площадь целика, изображённого на рис. 11, составляет $S = l^2/\pi$.

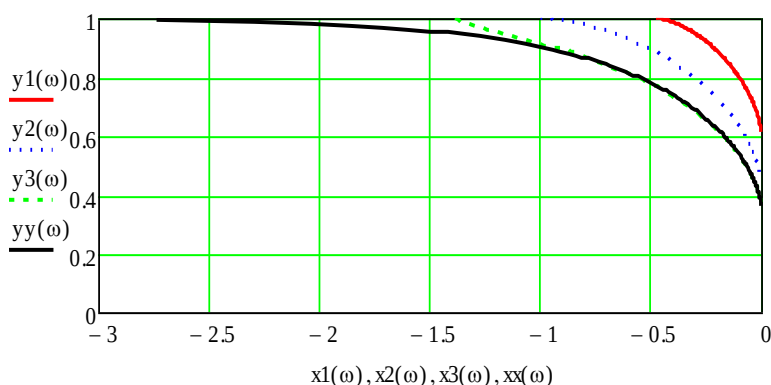


Рис. 11. Расчётные профили целиков застойных зон в зависимости от отношения $\nu_0/\nu_\infty=0.5$ (сплошная красная), 0.8 и 0.9 (обе линии пунктиром), и предельный случай $\nu_0/\nu_\infty=1$ (сплошная чёрная кривая).

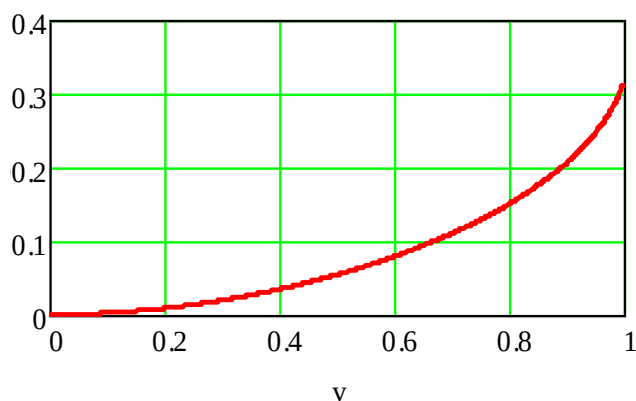
Как явствует из представленного рисунка, влияние аномальных свойств мало, если

скорости фильтрации ν превышают минимально скорость ν_0 в 2 и более раза. В общем случае для площади застойной зоны, удаётся выписать квадратурную формулу, которую легко реализовать в пакете Mathcad.

В размерном виде точная формула для площади целика имеет вид

$$\frac{S}{l^2} = \frac{4\nu_\infty^2}{\pi^2\nu_0^2} \int_0^{\pi/2} \left(\sin \omega - \bar{\gamma} \arctg \frac{\sin \omega}{\bar{\gamma}} \right) \frac{\cos^2 \omega \sin \omega}{\gamma^2 - \cos^2 \omega} d\omega. \quad (30)$$

Рис. 12. Рост площади целика с ростом отношения минимальной скорости к скорости фильтрации вдали от стока. По оси ординат отложено отношение площади целика к величине l^2 .



Расчёты, проведённые по этой формуле (30),

показывают значения

ν_0/ν_∞	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	1
S/l^2	0.0341	0.0537	0.0785	0.1096	0.1495	0.2049	0.2450	0.3183

С потерями нефти при проявлении аномальных свойств борются не только повышением темпов разработки, уменьшая отношение ν_0/ν_∞ . Главными становятся тепловые методы, недопущение снижения температуры пластовой нефти. Тепловое воздействие на пласт даёт больший эффект.

Список литературы.

1. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А. Оценка градиента динамического давления сдвига пластовой нефти. Нефтяное хозяйство, №6, 1972, с. 55-57.
2. Девликамов В.В. Исследование фильтрации структурированной нефти. Известия вузов, «Нефть и газ», №12, 1972, с. 57-61.
3. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Исследование аномалии вязкости пластовых нефтей месторождений Башкирии. Известия вузов. «Нефть и газ», №8, 1972, с. 41-44.

4. Алишаев М.Г., Вахитов Г.Г., Глумов И.Ф., Фоменко И.Е. Особенности фильтрации пластовой девонской нефти при пониженных температурах// Ежегодник ВНИИ «Теория и практика добычи нефти». – М.: Недра. 1966, с. 214-226.
5. Алишаев М.Г., Вахитов Г.Г., Гехтман М.М., Глумов И.Ф. О некоторых особенностях фильтрации пластовой девонской нефти при пониженных температурах. Известия АН СССР. МЖГ. 1966, №3, с. 166-169.
6. Алишаев М.Г. О стационарной фильтрации с начальным градиентом// Ежегодник ВНИИ «Теория и практика добычи нефти». – М.: Недра. 1968, с. 202-211.
7. Алишаев М.Г. Гидродинамические основы разработки нефтяных месторождений со структурно - механическими свойствами нефтей в пластовых условиях// Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. – М.: ВНИИ, 1975. – 331 с.
8. Султанов Б.И. О фильтрации вязко-пластичных нефтей в пористой среде// АНХ, 1962, №1, с. 25-28.
9. Фукс Б.А., Шабат Б.В. Функции комплексного переменного и некоторые их приложения. – М.: Наука, 1973. – 390 с.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ТЕЛЕСКОПИЧЕСКИХ СКВАЖИН

Джаватов Д.К.^{1,2}, Азизов А.А.¹

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

²ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия; e-mail: djavatdk@mail.ru

Аннотация

Проведен сравнительный анализ горизонтальной одноразмерной скважины и горизонтальной телескопической скважины, с целью показать эффективность использования горизонтальных телескопических скважин. Расчеты проводились для геотермального месторождения Кизляр. Анализ результатов расчетов показал, что использование горизонтальной телескопической скважины позволяет добиться меньших значений гидравлических потерь давления, чем в одноразмерной горизонтальной скважине. Увеличение количества секций в горизонтальной телескопической скважине позволяет повысить дебит, при незначительном росте гидравлических потерь давления на трение. Можно усовершенствовать конструкцию горизонтальной телескопической скважины, оптимизировав диаметры и длины секций горизонтального ствола, тем самым повысить её эффективность.

При разработке геотермальных месторождений использование горизонтальных скважин приобретает особую актуальность, т.к. позволяет решить целый комплекс задач, которые были не под силу при разработке месторождений вертикальными скважинами. Интенсификация добычи термальной воды является одним из основных способов улучшения технико-экономических показателей геотермального производства и повышения конкурентоспособности геотермальной отрасли по сравнению с традиционными энергетическими отраслями. Одним из путей интенсификации добычи термальной воды является создание дополнительных каналов в пласте для значительного увеличения поверхности фильтрации и зоны дренирования. Это достигается созданием горизонтального ствола, который расходится на сотни метров по

пласту. Такое вскрытие продуктивного пласта позволяет в десятки раз увеличить полезную протяженность ствола в пласте и многократно повысить производительность скважины [1].

Для определения дебита одиночной горизонтальной скважины в научной литературе приводится ряд формул [2-4], мы будем пользоваться формулой В.Григулецкого [4]:

$$G = \frac{2 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot h \cdot \rho \cdot \Delta P}{\mu \cdot B_0 \cdot \left(\ln \frac{4 \cdot R}{a} + \frac{\beta \cdot h}{a} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d} \right)} \quad (1)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa_v}}$$

где G – массовый дебит горизонтальной скважины, кг/с; κ – горизонтальная проницаемость пласта, м²; h – мощность продуктивного пласта, м; ρ – плотность термальной воды, кг/м³; ΔP – перепад давления на границе кругового контура питания и на стенке скважины, Па; μ – вязкость термальной воды, Па·с; B_0 – пластовый объемный фактор; R – радиус кругового контура питания, м; a – длина горизонтального ствола, м; d – диаметр скважины, м; κ_v – вертикальная проницаемость пласта, м².

С учетом гидравлических потерь давления по горизонтальному стволу, формула (1) примет вид [5,6]:

$$G = \frac{d^5 \cdot \left(\sqrt{F^2 + \frac{4 \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot a}{d^5}} - F \right)}{2 \cdot m_2 \cdot a} \quad (2)$$

$$\text{где } F = \left(\ln \frac{4 \cdot R}{a} + \frac{\beta \cdot h}{a} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d} \right), \quad m_1 = \frac{2 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot h \cdot \rho \cdot \Delta P}{\mu \cdot B_0}, \quad m_2 = \frac{4 \cdot \kappa \cdot h \cdot \lambda}{\mu \cdot B_0 \cdot \pi}$$

Проведем расчеты одиночной скважины с одноразмерным горизонтальным стволом для гипотетического геотермального месторождения (рис. 1): $h = 40$ м; $\kappa_r = 4 \cdot 10^{-13}$ м²; $\kappa_v = 1.33 \cdot 10^{-13}$ м²; $a = 1200$ м.

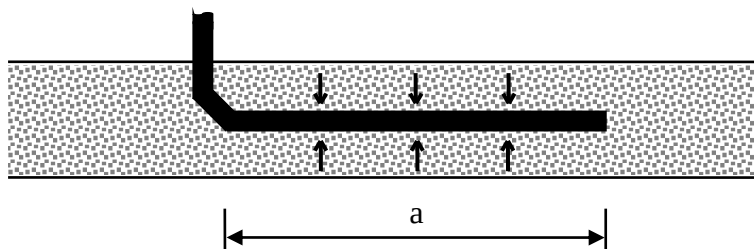


Рис.1. Схема горизонтальной скважины

Из приведенных в табл.1 результатов расчетов видно, что с увеличением диаметра горизонтального ствола растут значения дебита. При этом гидравлические потери давления в горизонтальном стволе уменьшаются. Анализ представленных результатов показывает, что применяя разные диаметры эксплуатационной колонны на разных участках, можно добиться снижения гидравлических потерь давления, тем самым повысить эффективность горизонтальной скважины.

Таблица 1.

**Зависимость дебита и гидравлических потерь давления
в горизонтальном стволе от диаметра.**

Диаметр ствола, м	Длина горизонтального ствола, м	Массовый дебит, кг/с	Потери давления, МПа
0.1471	1200	83.9	0.783
0.157	1200	96.7	0.751
0.1719	1200	117.1	0.701
0.1987	1200	156.3	0.605
0.2245	1200	195.0	0.512
0.2527	1200	235.9	0.414
0.2763	1200	267.4	0.341
0.3019	1200	297.7	0.271
0.3179	1200	314.3	0.233
0.329	1200	324.7	0.210
0.355	1200	346.0	0.163
0.3842	1200	365.1	0.122
0.404	1200	375.6	0.101
0.4509	1200	394.2	0.064

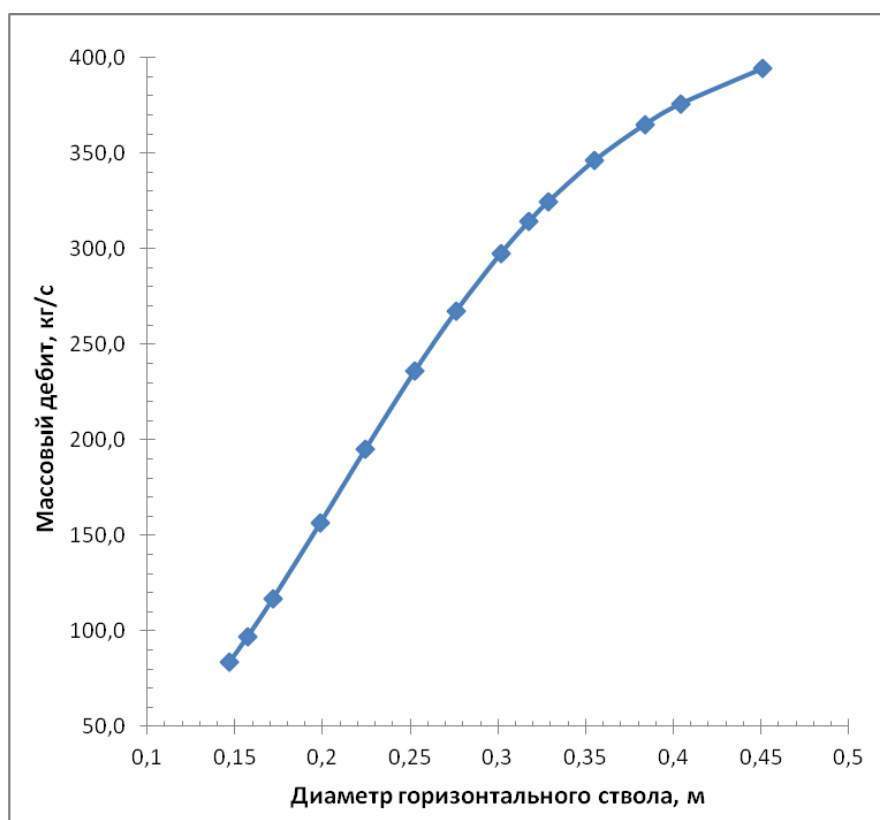


Рис.2. Массовый дебит в горизонтальном стволе при различных значениях диаметра

Рассмотрим скважину с горизонтальным стволом в виде ступенчатой конструкции, состоящей из нескольких секций одной длины (рис. 4). Назовем её горизонтальной телескопической скважиной. Диаметр каждой секции увеличивается от забоя горизонтального участка до вертикального ствола.

Для определения дебита одиночной скважины телескопической конструкции, было получено следующее выражение:

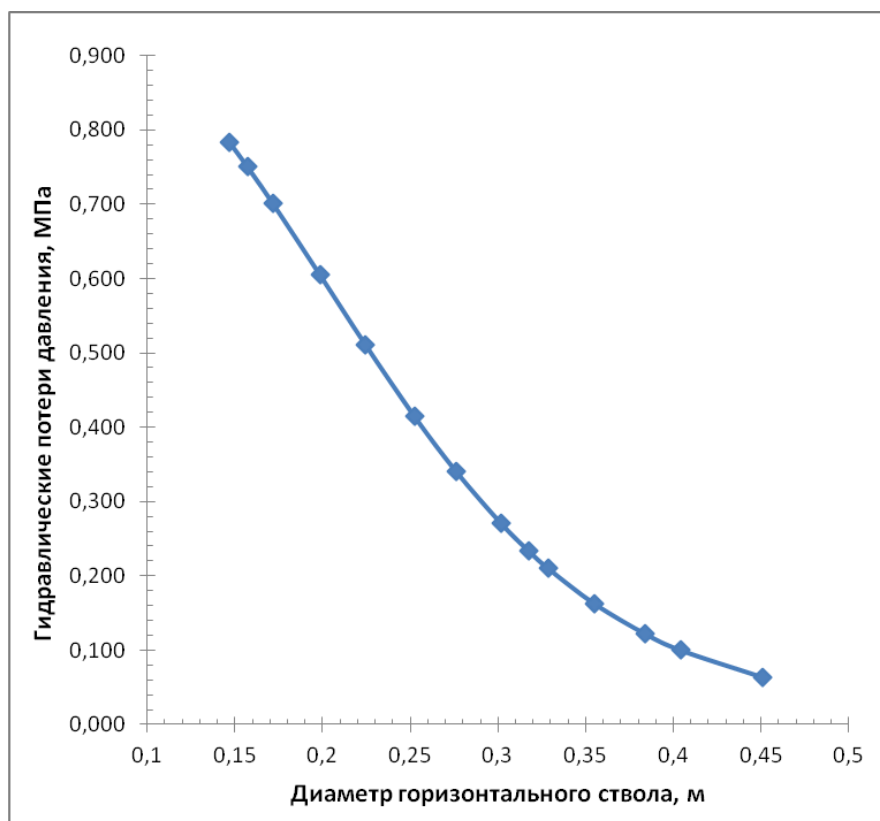


Рис.3. Гидравлические потери давления в горизонтальном стволе при различных значениях диаметра

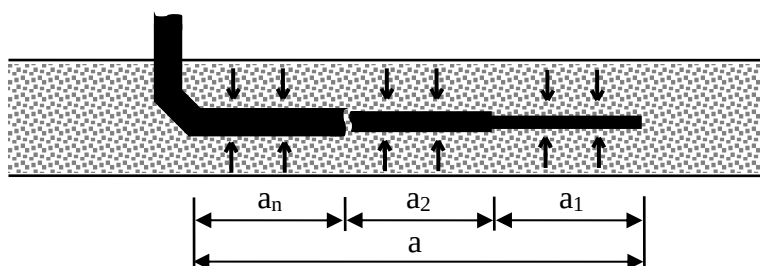


Рис.4. Схема горизонтальной телескопической скважины

$$Q_i(x) = \frac{\sqrt{F^2(x) + 4 \cdot m_1 \cdot S_1(x)} - F(x)}{2 \cdot S_1(x)}$$

где

$$m_1 = \frac{2 \cdot \left(\Delta P - \sum_{j=0}^{i-1} \Delta P_{TP}^j \right) \cdot \pi \cdot \kappa \cdot h \cdot \rho}{\mu \cdot B_0},$$

$$S_1(x) = \frac{4 \cdot \lambda \cdot \kappa \cdot h \cdot \left(x - \sum_{j=0}^{i-1} L_j \right)}{\pi \cdot \mu \cdot B_0 \cdot d_i^5},$$

$$F(x) = \ln \frac{4 \cdot R_k}{x} + \frac{\beta \cdot h}{x} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d_i}$$

где $\Delta P_{TP}^i(x)$ – гидравлические потери в i -й секции ствола; d_i, L_i – диаметр и длина соответственно i -й секции.

В табл.2 показаны результаты расчетов для двух вариантов горизонтальной телескопической скважины:

- горизонтальная скважина состоит из 3 секций по 400 метров;
- горизонтальная скважина состоит из 4 секций по 300 метров.

Таблица 2.

Значения дебита и гидравлических потерь давления в горизонтальном телескопическом стволе

Диаметр ствола, м	Длина секции, м	Массовый дебит, кг/с	Потери давления, МПа
Вариант 1			
0.1471	400	56.03	0.118
0.157	400	80.78	0.294
0.1719	400	103.85	0.433
Вариант 2			
0.1471	300	49.02	0.068
0.157	300	71.9	0.172
0.1719	300	93.8	0.270
0.1987	300	124.13	0.319

Использование горизонтальной телескопической скважины с большим количеством секций наиболее выгодно, т.к. при этом гидравлические потери давления в горизонтальном стволе меньше, а значение дебита выше.

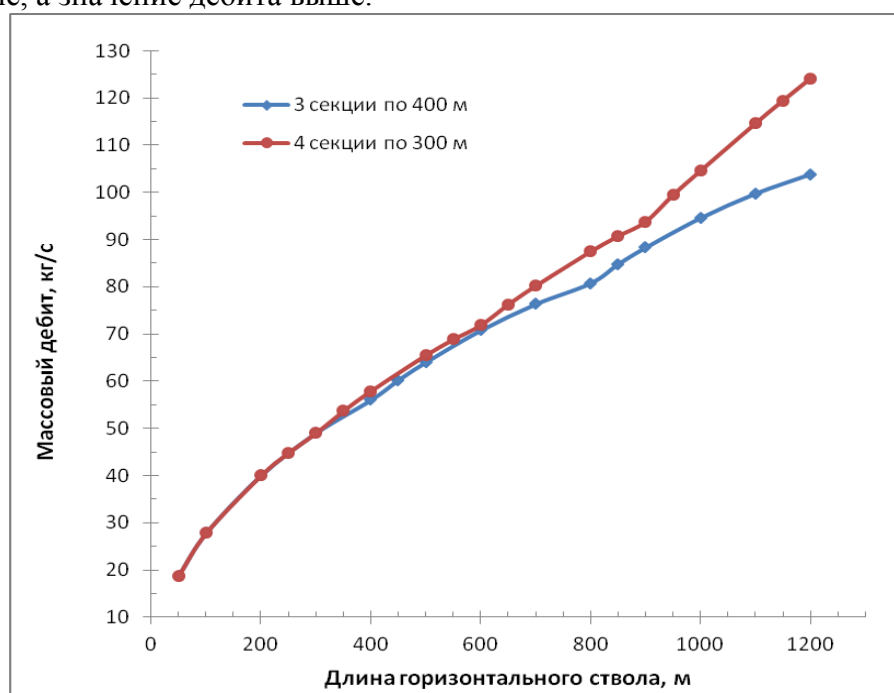


Рис.5. Изменение дебита в горизонтальной скважине телескопической конструкции

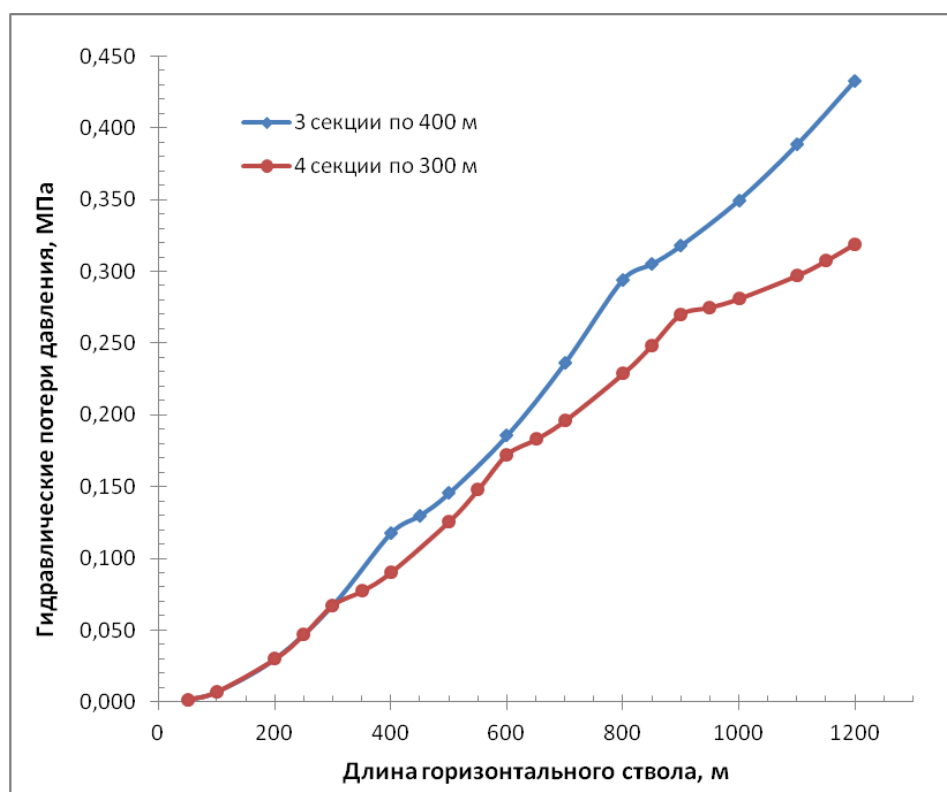


Рис.6. Гидравлические потери давления в горизонтальной скважине телескопической конструкции

Анализируя результаты расчетов, можно сделать следующие выводы:

1. Использование горизонтальной скважины телескопической конструкции по сравнению с одномерной горизонтальной скважиной позволяет добиться меньших значений гидравлических потерь давления.
2. Увеличение количества секций в горизонтальной скважине телескопической конструкции позволяет: повысить дебит скважины (рис.5); уменьшить гидравлические потери давления (рис. 6).
3. Оптимизировав диаметры и длины секций горизонтального ствола можно усовершенствовать конструкцию горизонтальной телескопической скважины, повышающую её эффективность.

Литература:

1. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.
2. Евченко В.С., Захарченко Н.П., Каган Я.М. и др. Разработка нефтяных месторождений наклонно-направленными скважинами М.: Недра. 1986. 278 с.
3. Магомедов К.М., Алиев Р.М., Азизов Г.А. Сравнительный анализ расчета производительности горизонтальной скважины // Геотермия. Геотермальная энергетика. Махачкала. Сб. науч. тр. ИПГ ДНЦ РАН. 1994. С. 50-58.
4. Григулецкий В.Г. Основные допущения и точность формул для расчета дебита горизонтальных скважин // Нефтяное хозяйство. 1992. № 12. С. 5-6
5. Джаватов Д.К. Математическое моделирование геотермальных систем и проблемы повышения их эффективности. Махачкала: Ин-т проблем геотермии ДНЦ РАН. 2007. 248 с.
6. Алхасов А.Б., Магомедбеков Х.Г. Перспективы строительства ГеоТЭС на базе среднетемпературных геотермальных вод // Геотермия. Геотермальная энергетика. Махачкала. Сб. науч. тр. ИПГ ДНЦ РАН. 1994. С. 17-34.

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ ТЕЛЕСКОПИЧЕСКАЯ СКВАЖИНА И ЕЁ МОДЕЛЬ

Джаватов Д.К.^{1,2}, Азизов А.А.¹

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

²ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия; e-mail: djavatdk@mail.ru

Аннотация

В работе строится математическая модель одиночной горизонтальной скважины телескопической конструкции. Используя полученную модель, проведены расчеты для геотермального месторождения Кизляр. В результате расчетов определены оптимальные длины секций горизонтальной скважины телескопической конструкции. Переход от секции одного диаметра к другому производится при достижении скорости движения флюида некоторого критического значения. Расчеты проводились для разных вариантов горизонтальной скважины телескопической конструкции. Анализ полученных результатов показал, что использование начальной секции с меньшим диаметром приводит к увеличению числа секций в горизонтальном стволе, при этом общая длина горизонтального ствола не меняется.

В последнее время в нашей стране и за рубежом активно ведутся теоретические исследования и практические работы в области применения технологии горизонтального бурения. Горизонтальная скважина имеет очевидные преимущества, связанные со значительным увеличением зоны дренирования, что особенно сильно проявляется в пластах малой продуктивной толщины. Практика использования горизонтальных скважин показала их высокую эффективность [1-4]. Продуктивность горизонтальной скважины растет с её длиной, причем ее производительность может быть многократно выше производительности вертикальной скважины [5,6].

В настоящее время используются конструкции скважины с одноразмерной эксплуатационной колонной в горизонтальном стволе. Такая конструкция горизонтального ствола, на наш взгляд, не является оптимальной.

Для горизонтальной скважины характерно наличие переменного, накапливающегося по длине горизонтального ствола притока флюида из пласта. Поэтому применение ступенчатой конструкции горизонтального ствола, с увеличением диаметра колонны от конечного забоя (рис. 1) позволит значительно сократить гидравлические потери в стволе. При этом существенно снижается вес эксплуатационной колонны, обеспечивается доводка колонны до конечного забоя при креплении скважины за счет снижения сил трения, оптимизируются параметры режима спуска колонны [7].

Скважины такой конструкции особенно актуальны для геотермального производства в системах геотермального энергоснабжения, т.к. позволяют повысить рентабельность и конкурентоспособность геотермальных энергоустановок по сравнению с традиционными энергоустановками на традиционном топливе.

Рассмотрим стационарный приток жидкости к горизонтальной скважине длины L в анизотропном пласте с вертикальной и горизонтальной проницаемостью k_v , k_h – соответственно, с продуктивной толщиной h и непроницаемой кровлей и подошвой.

Для простоты будем полагать, что скважина расположена на оси пласта, причем система координат выбрана так, что начало отсчета по оси x , совпадает с конечным забоем скважины.

Контур питания считаем двусторонним с радиусом R_k .

Считая справедливым закон Дарси, будем полагать, что на забойной поверхности скважины поддерживается постоянное рабочее давление P_0 , а на удаленном круговом контуре питания – постоянное давление P_k ($P_k > P_0$).

Воспользуемся уравнением притока жидкости к горизонтальной скважине, приведенной в работе В. Григулецкого [8]:

$$Q = \frac{2 \cdot \pi \cdot \kappa_z \cdot h \cdot \rho \cdot \Delta P}{\mu \cdot B_0 \cdot \left(\ln \frac{4 \cdot R_k}{L} + \frac{\beta \cdot h}{L} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d} \right)}$$

где Q – массовый дебит горизонтальной скважины, кг/с; κ_z – горизонтальная проницаемость пласта, м²; h – мощность продуктивного пласта, м; ρ – плотность термальной воды, кг/м³; ΔP – перепад давления на границе кругового контура питания и на стенке скважины, Па; μ – вязкость термальной воды, Па·с; B_0 – пластовый объемный фактор; R_k – радиус кругового контура питания, м; L – длина горизонтального ствола, м; d – диаметр скважины, м;

$\beta = \sqrt{\frac{\kappa_z}{\kappa_e}}$; κ_e – вертикальная проницаемость пласта, м².

Будем полагать, что горизонтальный ствол, имеющий телескопический характер, состоит из n – секций.

Обозначим через d_i , L_i – диаметр и длина соответственно i -й секции горизонтального ствола.

С учетом гидравлических потерь давления по стволу, накопленный дебит в произвольной точке x i -й секции горизонтального ствола определяется по формуле:

$$Q_i(x) = \frac{2 \cdot \pi \cdot \kappa_z \cdot h \cdot \rho \cdot (\Delta P - \Delta P_{TPi}(x))}{\mu \cdot B_0 \cdot \left(\ln \frac{4 \cdot R_k}{x} + \frac{\beta \cdot h}{x} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d_i} \right)} \quad (1)$$

где $\Delta P_{TPi}(x)$ – общие гидравлические потери в горизонтальном стволе до точки x в i -й секции; $\Delta P_{TP0}=0$; d_i – диаметр ствола i -й секции.

Для $\Delta P_{TPi}(x)$ имеем:

$$\Delta P_{TPi}(x) = \sum_{j=0}^{i-1} \Delta P_{TP}^j + \Delta P_{TP}^i(x) = \frac{2 \cdot \lambda}{\pi^2 \cdot \rho} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{Q_j^2 \cdot L_j}{d_j^5} + \frac{2 \cdot \lambda \cdot (Q_i(x))^2}{\pi^2 \cdot \rho \cdot d_i^5} \cdot \left(x - \left(\sum_{j=0}^{i-1} L_j \right) \right) \quad (2)$$

где $\Delta P_{TP}^i(x)$ – гидравлические потери в i -й секции ствола; λ – коэффициент гидравлических сопротивлений. Полагаем, что $Q_0=0$; $\Delta P_{TP}^0=0$.

Подставляя выражение (2) в формулу (1) и решая полученное квадратное уравнение, относительно $Q_i(x)$ находим соответствующее значение дебита в точке x i -й секции.

Для дебита окончательно получаем формулу:

$$Q_i(x) = \frac{\sqrt{F^2(x) + 4 \cdot m_1 \cdot S_1(x)} - F(x)}{2 \cdot S_1(x)}$$

где

$$m_1 = \frac{2 \cdot \left(\Delta P - \sum_{j=0}^{i-1} \Delta P_{TP}^j \right) \cdot \pi \cdot \kappa \cdot h \cdot \rho}{\mu \cdot B_0},$$

$$S_1(x) = \frac{4 \cdot \lambda \cdot \kappa \cdot h \cdot \left(x - \sum_{j=0}^{i-1} L_j \right)}{\pi \cdot \mu \cdot B_0 \cdot d_i^5},$$

$$F(x) = \ln \frac{4 \cdot R_k}{x} + \frac{\beta \cdot h}{x} \cdot \ln \frac{\beta \cdot h}{\pi \cdot d_i}$$

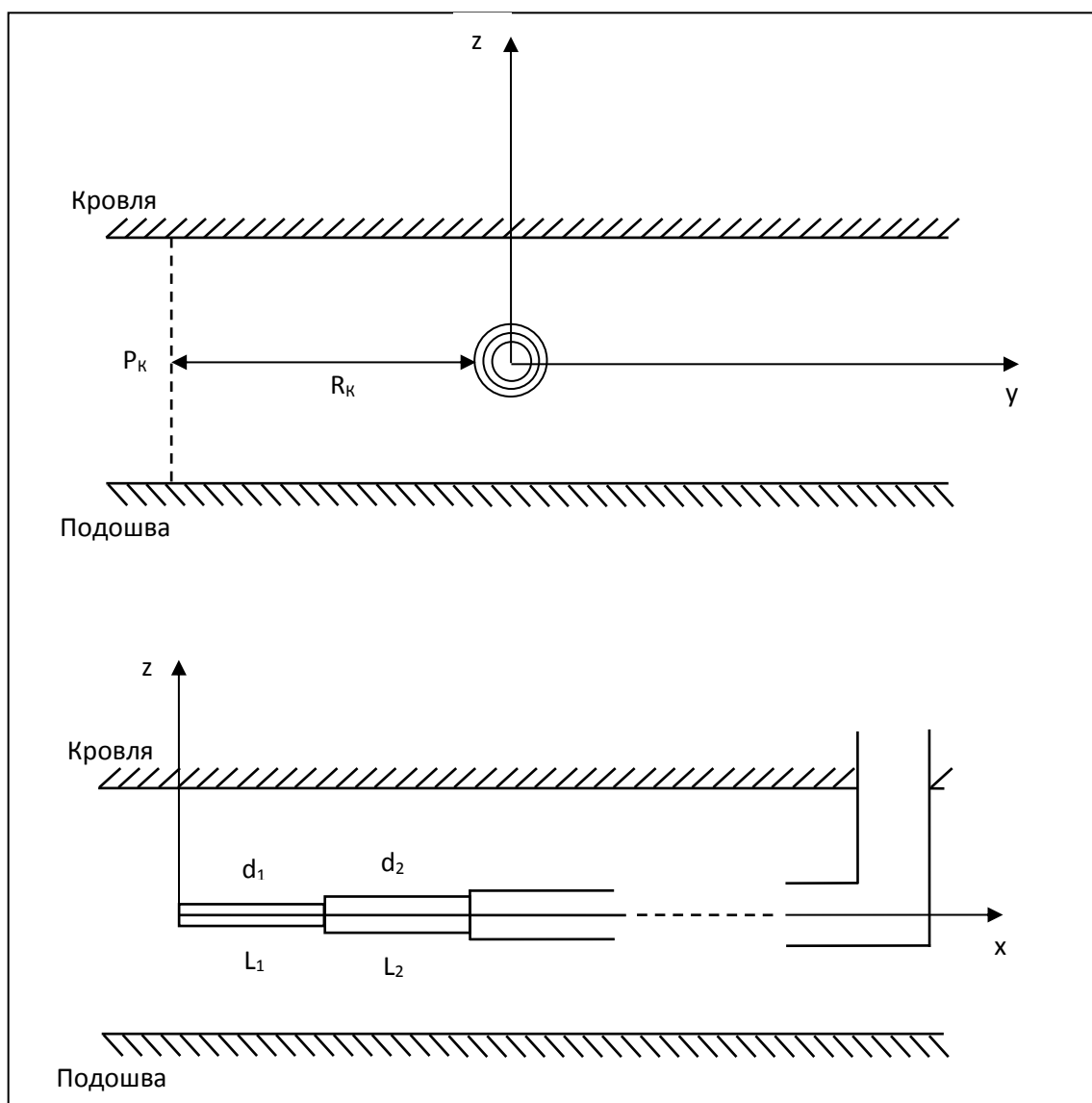


Рис. 1. Схема расчета телескопической скважины

Расчет дебита ведем последовательно по секциям от конечного забоя скважины. В результате последовательных вычислений получим значения дебитов: $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ и значения соответствующих гидравлических потерь: $\Delta P_{TP1}, \Delta P_{TP2}, \dots, \Delta P_{TPn}$.

Режим течения жидкости определяется числом Рейнольдса

$$Re = \frac{4 \cdot Q_i(x)}{\pi \cdot d_i \cdot v \cdot \rho}$$

где v – кинематическая вязкость жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$.

Коэффициент гидравлических сопротивлений определяется следующим образом:

$$\lambda = \begin{cases} \frac{64}{Re}; Re < 2000 \\ 0,11 \cdot \left(\frac{68}{Re} + \frac{\kappa}{d_i} \right); Re > 2000 \end{cases}$$

где κ – абсолютная шероховатость стенок скважины, мм.

Гидравлические потери давления на трение в стволе имеют сильную зависимость от скорости потока v .

$$\Delta P_{TPi} = \frac{\lambda \cdot v^2 \cdot L_i}{8 \cdot d_i \cdot \rho},$$

где v – средняя скорость движения потока в стволе, м/с.

Среднюю скорость движения флюида в стволе определяем по формуле:

$$v = \frac{4 \cdot Q_i}{\pi \cdot d_i^2 \cdot \rho}$$

Здесь следует отметить, что переход от секции одного диаметра эксплуатационной колонны к другому происходит при достижении скорости движения флюида некоторого критического значения.

Проведем расчеты по полученным выражениям для месторождения Кизляр с одиночной горизонтальной скважиной телескопической конструкции. Максимально допустимое значение скорости течения теплоносителя примем равным 3 м/с. Расчеты проведем для разных вариантов горизонтальной скважины телескопической конструкции.

Таблица 1.

Результаты расчета одиночной горизонтальной скважины телескопической конструкции для месторождения Кизляр

Диаметр ствола, м	Длина секции, м	Длина по горизонтальному стволу, м	Массовый дебит, кг/с	Потери давления, МПа
Вариант 1				
0,1471	87	87	48	0,019
0,157	19	106	55	0,023
0,1719	36	142	66	0,030
0,1987	85	227	88	0,044
0,2245	107	334	112	0,059
0,2527	138	472	142	0,076
Вариант 2				
0,157	106	106	55	0,021
0,1719	35	141	66	0,028
0,1987	85	226	88	0,042
0,2245	107	333	112	0,057
0,2527	138	471	142	0,074

Анализ полученных результатов показал, что использование начальной секции с меньшим диаметром приводит к росту общего количества секций в горизонтальной скважине телескопической конструкции (табл.1). При этом значение общей протяженности горизонтального ствола и дебит остаются одинаковыми. Из рис.2,3 видно, что при использовании начальной секции с меньшим диаметром на начальном участке скорость теплоносителя и гидравлические потери давления выше, чем при использовании начальной секции с большим диаметром. Однако это не говорит о преимуществе второго варианта, т.к. увеличение диаметра влияет на стоимость скважины. Поэтому чтобы дать однозначный ответ, какой из вариантов является оптимальным, необходимо провести расчеты, учитывающие экономическую составляющую.

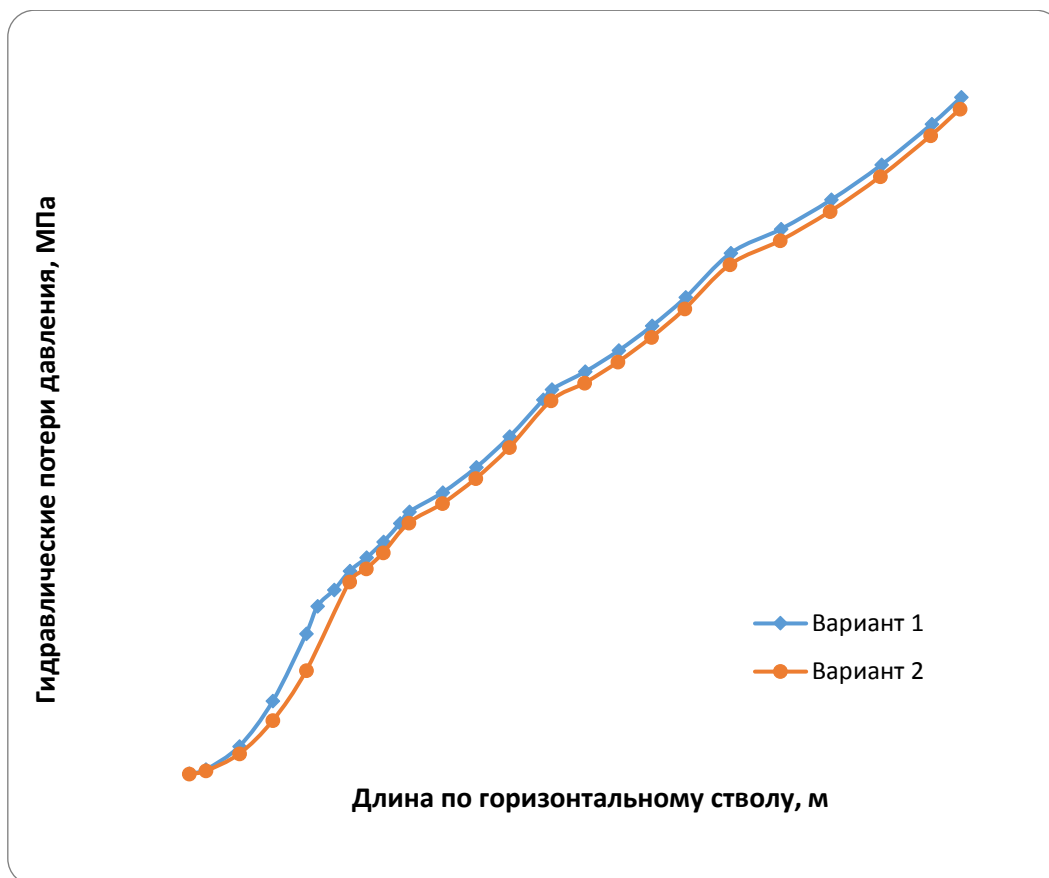


Рис.2. Гидравлические потери давления в горизонтальном стволе телескопической конструкции

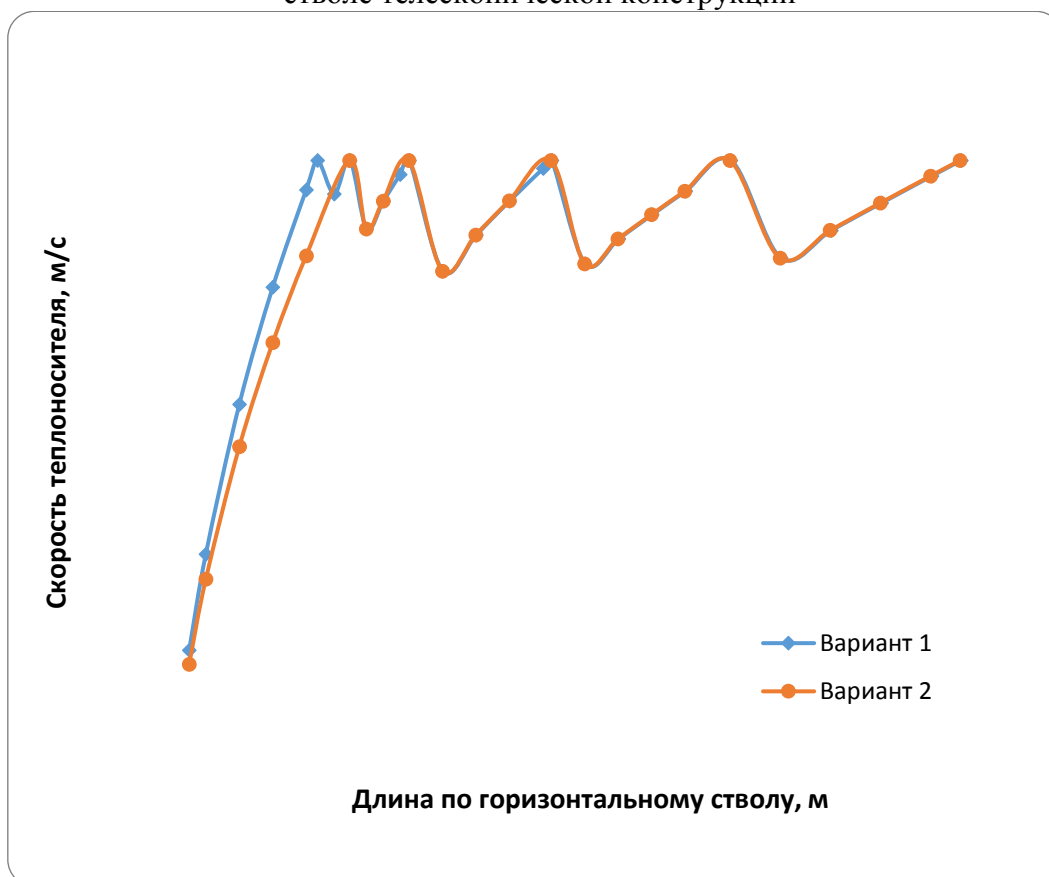


Рис.3. Скорость теплоносителя в горизонтальном стволе телескопической конструкции

Литература:

7. Алиев З.С., Шеремет В.В. Определение производительности горизонтальных скважин, вскрывших газовые газонефтяные пласты. М: Недра, 1995. 121 с.
8. Магомедов К.М., Алиев Р.М., Азизов Г.А. Сравнительный анализ расчета производительности горизонтальной скважины // Геотермия. Геотермальная энергетика. Махачкала. Сб. науч. тр. ИПГ ДНЦ РАН. 1994. С. 50-58.
9. Евченко В.С., Захарченко Н.П., Каган Я.М. и др. Разработка нефтяных месторождений наклонно-направленными скважинами. М.: Недра, 1986. 278 с.
10. Черных В.А. Гидрогазодинамика горизонтальных газовых скважин. М.: ВНИИГАЗ, 2000. 190 с.
11. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М., ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.
12. Джаватов Д.К. Математическое моделирование геотермальных систем и проблемы повышения их эффективности. Махачкала: Ин-т проблем геотермии ДНЦ РАН. 2007. 248 с.
13. Юдин А.В. Оптимизация конструкции телескопической эксплуатационной колонны для скважин с большой протяженностью горизонтального участка // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. М.: ОАО "ВНИИОЭНГ". 2012. С. 27-29.
14. Григулецкий В.Г. Основные допущения и точность формул для расчета дебита горизонтальных скважин // Нефтяное хозяйство. 1992. № 12. С. 5-6.

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПИИ УГЛЕРОДА МЕТАНА ОТ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ш.А.Магомедов, О.А.Маммаев.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, г. Махачкала

Аннотация

Исследовались вариации изотопного состава углерода метана нефтегазовых месторождений Восточного Предкавказья. Метан нефтегазовых месторождений сильно отличается по изотопному составу углерода. Изотопный состав углерода метана зависит от генезиса исходного органического вещества (морское или не морское), от степени зрелости, от глубины залегания ОВ, от типа разложения ОВ (биохимическое или термокаталитическое) и т.д. По изотопному составу углерода метана можно дать оценку степени зрелости нефти.

В мировой практике, при разведке и прогнозировании нефтегазовых месторождений, широко используются изотопные данные метана для получения первоначальных сведений о месторождении. В природе, в результате различных геофизических и геохимических процессов, происходит естественное перераспределение стабильных изотопов углерода, которое может достичь в метане до 10%.

Высококочувствительная экспериментальная методика позволяет с большой точностью определить эти изотопные вариации углерода в метане в газах из различных генетических месторождений.

Углерод имеет два стабильных изотопа: $^{12}\text{C} = 98,89\%$ и $^{13}\text{C} = 1,11\%$. Изотопы углерода фракционируют в различных природных процессах, включая фотосинтез и реакции изотопного обмена между соединениями углерода. Фотосинтез приводит к обогащению синтезированных органических соединений ^{12}C . С другой стороны, реакции изотопного обмена между газообразной CO_2 и водорастворенными карбонатами вызывают обогащение карбонатов ^{13}C .

В результате этого распространенность изотопа ^{13}C в углероде на поверхности Земли варьирует в пределах 10% [1,2].

Известно, что фракционирование изотопов углерода в основном происходит в процессе возникновения и созревания органического вещества (ОВ). Процесс созревания керогена сопровождается систематическими изменениями химических и оптических свойств ОВ. Коэффициент отражения витринита R_0 варьирует от $R_0 = 0,3\%$ в незрелом ОВ до $R_0 \geq 3\%$ в перезрелом керогене, что видно по рис.1. Помимо этого, в ходе созревания происходит изотопное фракционирование с обогащением тяжелым изотопом, которое вызвано различием энергии связи пар: $\text{C}^{13} - \text{C}^{12}$ и $\text{C}^{12} - \text{C}^{12}$. Метан, образованный из ОВ под влиянием температуры, обогащен C^{12} по сравнению с исходным материалом, поскольку для разрыва связей $\text{C}^{12} - \text{C}^{12}$ требуется меньшая энергия. Органическое вещество и возникающие углеводородные компоненты в процессе созревания керогена обогащаются тяжелым изотопом углерода. Эти изотопные сдвиги, обусловленные созреванием, в керогене и нефти часто замаскированы, но отчетливо выявляются в природных скоплениях метана.

Изотопные отношения углерода в метане варьируют в диапазоне 80%, и их величина определяется следующими моментами: 1) механизмом возникновения (биогенное или термальное); 2) общим типом исходного органического вещества, (морское или сопропеловое ОВ) подвергающегося термальным изменениям; 3) степенью зрелости исходного органического вещества.

Для большинства сырых нефтей характерен диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ от -34 до -18‰. Поскольку существует определенная связь изотопного состава углерода в нефти и керогене, то это позволяет различить нефти морского и неморского генезиса. Изотопный состав углерода метана, источником которого были преимущественно породы морского генезиса, характеризуется аналогичной связью со степенью зрелости. Метан морских осадков, однако, обогащен изотопом ^{12}C по сравнению с «сухопутным» метаном. Изменения изотопного состава углерода метана различных генетических типов показаны на рис.2. Термокаталические газы морских отложений характеризуются примерным диапазоном значений δC от -50‰ (низкая степень зрелости) до -30‰ (перезрелые исходные породы).

Считается, что значительное обеднение газов изотопом C^{13} типично для формирования бактериальных газов (δC^{13} варьирует от -55 до -100‰).

Газы плиоцен – миоценовых отложений (месторождение Русский Хутор) характеризуются сильно облегченным изотопным составом углерода и кислорода. Метан этих отложений биогенного генезиса, который характеризуется сильно облегченным изотопным составом по C^{13} .

Углерод метана мезозойских отложений характеризуется относительно тяжелым изотопным составом ($\delta\text{C}^{13} = -20 -50\%$) и соответствует газам глубинного термокаталического преобразования органического вещества

В интервале глубины от 0 до 500м., где встречается метан, предельно обогащенный легким изотопом, результаты анализов C^{13} природных образцов ложатся на теоретическую кривую.

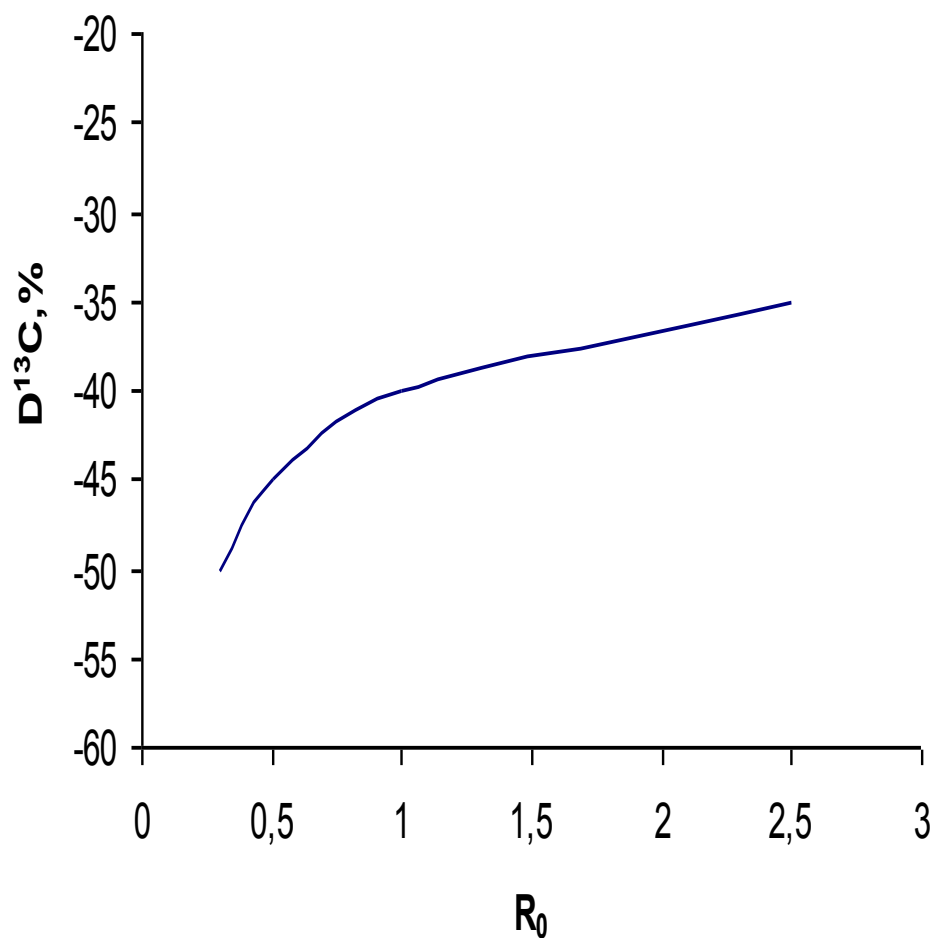


Рис.1 Зависимость изотопного состава углерода метана сопропелового ОВ от коэффициента отражения витринита.

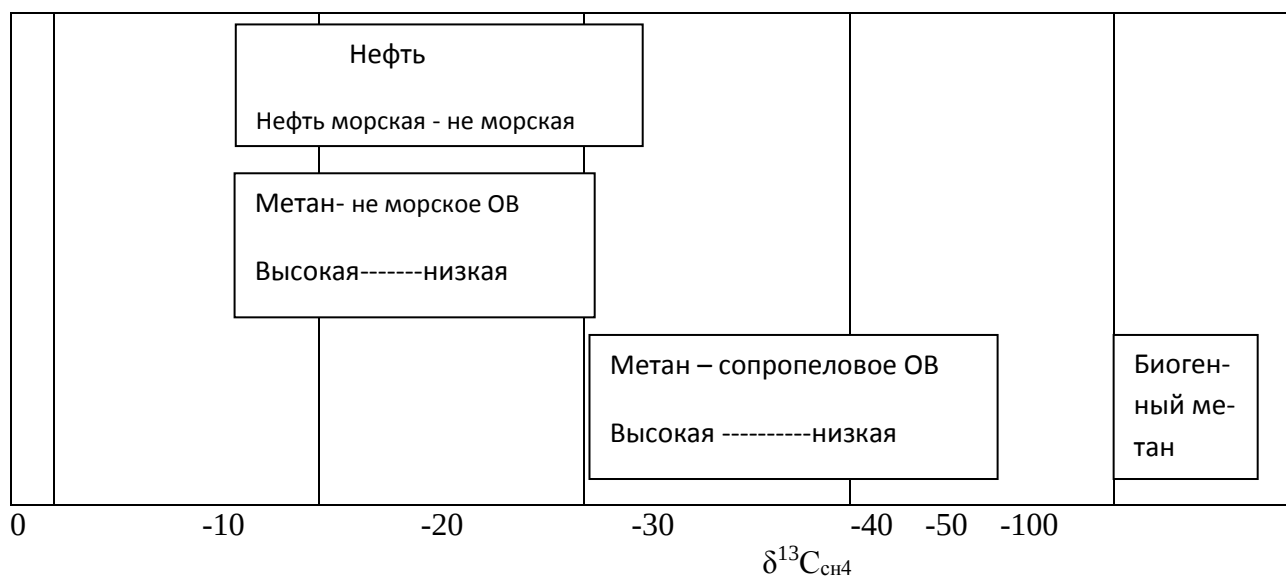


Рис2. Вариация изотопного состава углерода метана различных генетических типов.

Обогащение метана изотопом C^{12} в этой зоне можно рассматривать как результат действия системы $CO_2 — CH_4$, углеродный обмен который осуществляется бактериями. Изотопные данные показывают, что мощность биохимической зоны генерации метана значительно больше и микробиологические процессы происходят до глубины 300- 500 м., причем в масштабах, обеспечивающих образование значительных газовых скоплений.

Ниже биохимической зоны находится зона каталической генерации метана. Механизм изотопного обмена в системе $CO_2 — CH_4$, здесь отключается, так как температуры еще слишком низки для действия неорганической системы $CO_2 — CH_4$, а бактериальная деятельность практически отсутствует. Обогащение метана изотопом C^{12} по сравнению с исходным органическим веществом и вертикальный градиент значений C^{13} , наблюдаемый в этом интервале глубины и температуры, объясняется кинетическим изотопным эффектом и зависимостью кинетического изотопного эффекта от температуры.

Третья область распространения газов — зона термального метаморфизма и вулканизма. При температурах порядка $200^\circ C$ и выше создаются условия для установления равновесия изотопного обмена в неорганической системе $CO_2 — CH_4$. Метан чаще всего характеризуется изотопным составом в пределах от -20 до -29‰. Константа равновесия, вычисленная из изотопных данных, отвечает реальным температурам, наблюдающимся в этой зоне. Это обстоятельство используется некоторыми исследователями для определения при помощи $CH_4 — CO_2$ изотопного термометра глубинных температур подземных источников.

В наиболее глубоких слоях земной коры, где господствуют температуры $600 - 800^\circ C$ и выше разделение изотопов незначительно и углерод присутствующих здесь газов прямо наследует изотопный состав исходного углерода.

Термальный пояс Земли является областью гомогенизации изотопного состава газов, которые независимо от происхождения путем вторичного обмена приобретают изотопный состав определяющийся только местными температурными условиями и относительными концентрациями CH_4 и CO_2 .

В таблице 1 приведены экспериментальные данные изменения изотопного состава углерода метана нефтегазовых месторождений Прикумской зоны Восточного Предкавказья.

Таблица 1.

Изотопный состав углерода метана нефтегазовых месторождений
Прикумской зоны Восточного Предкавказья.

Месторождение, № скв.	Интервал перфорации, м	Возраст отложений	$\delta^{13}C, \text{‰}$ РДВ
Солнечная, СКВ.№2	4805 – 4495	T_1	-32
СКВ.№5	4476 – 4483	T_2	-33,2
СКВ.№37	4371 – 4380	T_1	-36,8
СКВ.№53	4364 - 4380	T_1	-45
Сухокумское, СКВ.№65	3773 – 3975	T_2	-41,2
СКВ.№31	3279 – 3286	K_2	-44,3
Солончаковая, СКВ.№4	4493 – 4508	T_1	-32
СКВ.№22	3934 – 3956	K_1	-33,8
СКВ.№17	4321 – 4352	J_1	-37,6
СКВ.№39	4370 – 4383	T_1	-36,2
Рифовая, СКВ.№5	4252 – 4275	T_2	-32,5
Центральная, СКВ.№2	3974 – 3997	K_1	-41,4
Таловая, СКВ.№8	4327 – 4356	T_1	-36,7
Кумухская, СКВ.№4	4245 – 4289	T_1	-32,6
Русский Хутор СКВ.№94	1714 – 1719	N_1	-61,3
СКВ.№93	1503 – 1514	N_1	-89,5

СКВ№102	1737 – 1741	N ₁	-74,5
Юбилейное, СКВ.№27	4438 – 4446	J ₁	-41
СКВ№6	4572 - 4589	T ₁	-43,5

Исследованные нами изотопные вариации углерода метана $\delta^{13}\text{C}$ газов термальных вод нефтегазовых месторождений Прикумской зоны Восточного Предкавказья показали, что газы плиоцен – миоценовых отложений характеризуются облегченным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -61 \div -90\text{‰}$), т.е. биогенного генезиса, а углерод метана мезозойских отложений характеризуется относительно тяжелым изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} = -20 \div 47\text{‰}$), что соответствует газам глубинного термокаталитического преобразования ОВ.

Использование изотопов углерода при поисках нефти приобретает все большее значение как ценный метод, который может эффективно содействовать разведке углеводородов.

Резюмируя изложенное можно сделать следующие краткие выводы:

1. В природе, в результате различных геофизических и геохимических процессов, происходит естественное перераспределение стабильных изотопов углерода, которое может достигнуть в метане до 10%.
2. Высокочувствительная экспериментальная методика позволяет с большой точностью определить эти изотопные вариации углерода в метане в газах из различных генетических месторождений.
3. Установлено, что метан плиоцен – миоценовых отложений генетически биогенного происхождения и характеризуется сильно облегченным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -50 \div -100\text{‰}$), а метан мезозойских отложений – зоны термального метаморфизма характеризуется менее легким изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} = -20 \div -40\text{‰}$).
4. Изотопный состав углерода метана зависит от генезиса исходного органического вещества (морское или не морское), от степени зрелости, от глубины залегания ОВ, от типа процесса разложения ОВ (биохимическое или термокаталитическое) и т.д.
5. В мировой практике, при разведке и прогнозировании нефтегазовых месторождений, широко используются изотопные данные метана для получения первоначальных сведений о месторождении.
6. По нашим экспериментальным результатам изотопного состава углерода метана нефтегазовых месторождений Восточного Предкавказья можно твердо утверждать, что исходное ОВ этого региона в основном морского происхождения.

Литература:

1. Методические указания по прецизионному масс-спектрометрическому методу определения изотопного состава водорода и углерода/ А.Д.Есиков, В.Е.Ерохин, В.С.Лебедев и др. М.ОНТИ ВНИИЯГГ, 1975.
2. Г.Фор. Основы изотопной геологии. Москва, «Мир», 1989, с.680
3. М.К.Курбанов. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М. Наука, 2001, с.258.
4. В.С.Лебедев. Изотопный состав углерода нефти и природного газа. Геохимия, 1964, №11, с1128-1137.
5. Ш.А.Магомедов, А.Ш.Магомедов, Ч.М.Чупалаев. Вариация изотопного состава углерода метана в Земной коре. //Сборник трудов: «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» Махачкала, 2010, ИПГ ДНЦ РАН, с.58-62.

ОЦЕНКА ЕСТЕСТВЕННЫХ ЗАПАСОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ЧОКРАК-ТАРХАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КАЯКЕНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

¹Меликов М.М., ^{1,2}Маммаев Б.О., ²Маммаев О.А.

¹ИГ ДНЦ РАН, ²ИПГ ДНЦ РАН

Аннотация:

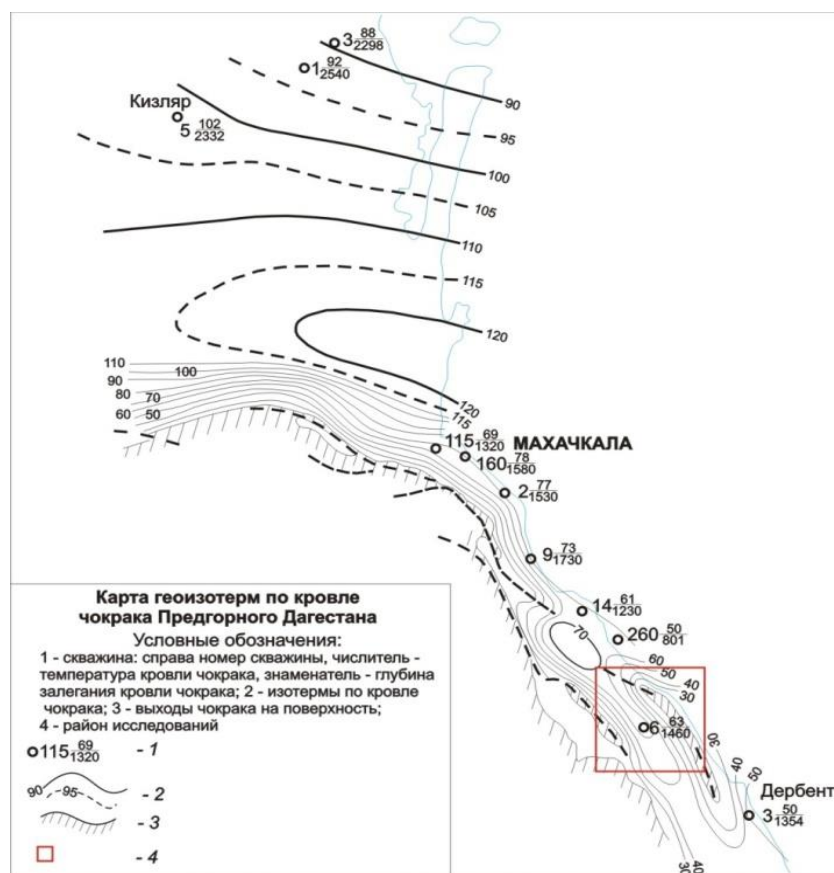
В настоящей работе анализирован большой материал фондовой и опубликованной литературы по геотермии, теплофизике горных пород, их литолого-стратиграфической характеристике и их мощностям. Проведена оценка естественных запасов геотермальных вод чокрак-тарханского горизонта площади Каякент, что позволяет их использование в качестве альтернативных источников энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные источники энергии – горючие ископаемые (нефть и газ) в последнее время, связанные с интенсивной их добычей, истощаются, поскольку скорость восполнения их запасов «отстает» от скорости их извлечения в процессе разработки.

Современная энергетика в основном базируется на невозобновляемых источниках энергии, которые, имея ограниченные запасы, являются исчерпаемыми и не могут гарантировать устойчивое развитие мировой энергетике на длительную перспективу, а их использование – один из главных факторов, приводящий к глобальному ухудшению состояния окружающей среды и ее кризисному положению.

В нашей республике эти вопросы приобретают особую актуальность, т.к. все месторождения углеводородов находятся на завершающей стадии разработки.



В Дагестане, в связи с существованием районов с геотермальными аномалиями, одной из первых в СССР начали использование глубинного тепла Земли в различных отраслях народного хозяйства [1].

Каякентское месторождение термальных вод расположено сел. Новокаякент Каякентского района Республики Дагестан (Рис.1).

В литературе достаточно подробно освещены геологическое строение и литолого-стратиграфическая характеристика исследуемого месторождения, с вязи с чем они нами приводятся в виде сводной геологической колонки [2] (Рис.2.)

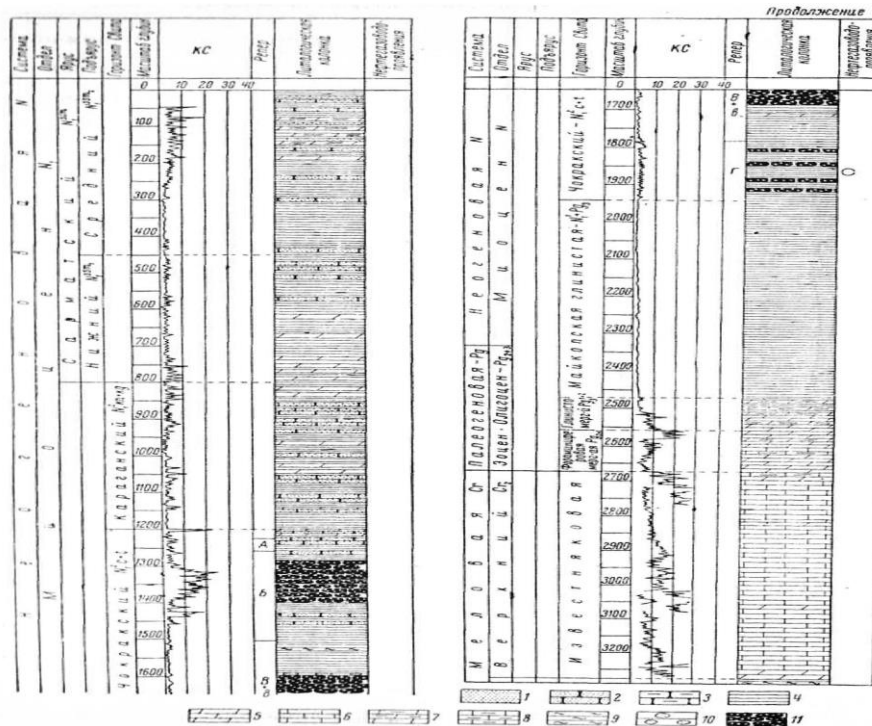


Рис.2. Сводный геологический разрез Каякентского месторождения

1– песок; 2 –песчаник; 3 – песчаник глинистый; 4– глины; 5– мергель; 6 – известняки; 7 – мергель глинистый; 8 – известняк глинистый; 9 – алевролиты; 10 – песчаные линзы; 11 – нефтеносный песчаник.

В структурном отношении, Каякентская складка представляет собой коробчатую брахиантиклиналь, вытянутую с с-з на ю-в протяженностью около 12 км. Ширина складки в контуре верхнесарматских известняков достигает 8км [2] (Рис.3-4).

Общие сведения о термальных водах

К нетрадиционным (альтернативным) относятся возобновляемые источники энергии, которые используют потоки энергии Солнца, энергию ветра, тепла Земли, биомассы, волн морей и океанов, течений рек, существующие постоянно или периодически в окружающей среде и в обозримой перспективе, соответственно практически неисчерпаемые [3].

Ориентировочные показатели энергетических ресурсов ВИЭ в мире приведены в таблице 1.

Параметры теплового поля Земли (глубинная температура и поток тепла) еще недостаточно полно изучены. Это объясняется, прежде всего, большой трудоемкостью геотермических исследований и необходимостью измерять температуру земных недр в достаточно глубоких скважинах или горных выработках.

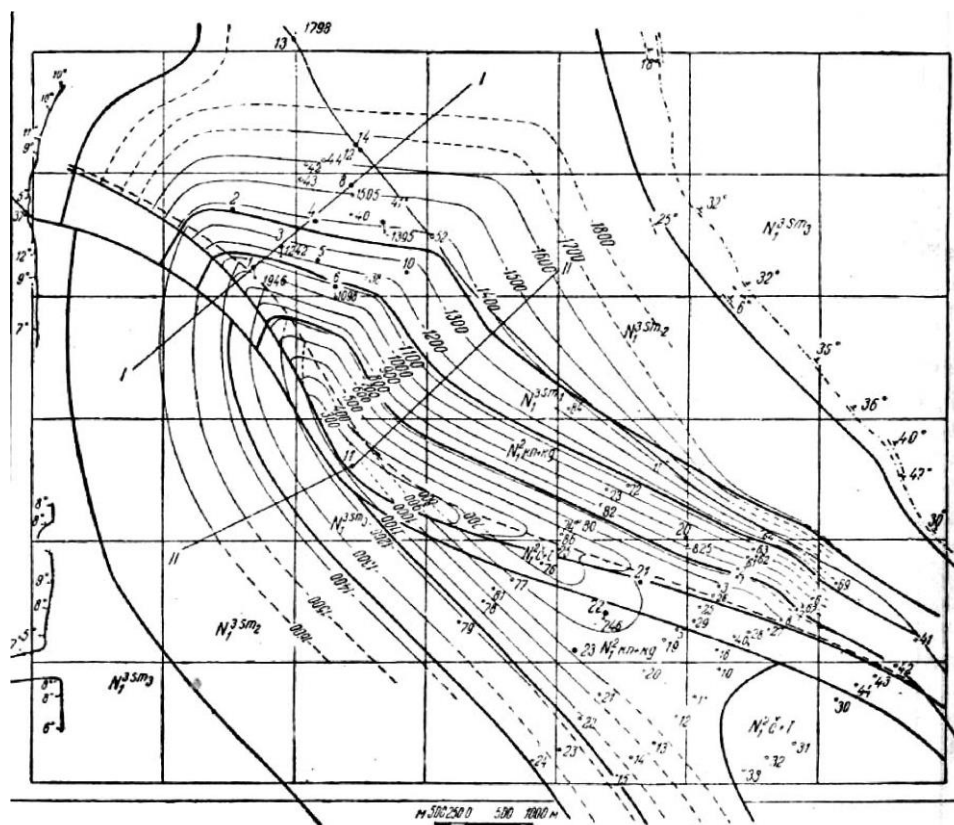


Рис.3. Структурная карта по кровле свиты «Г» чокракского горизонта (составил П.Н.Куприн, 1954г.)

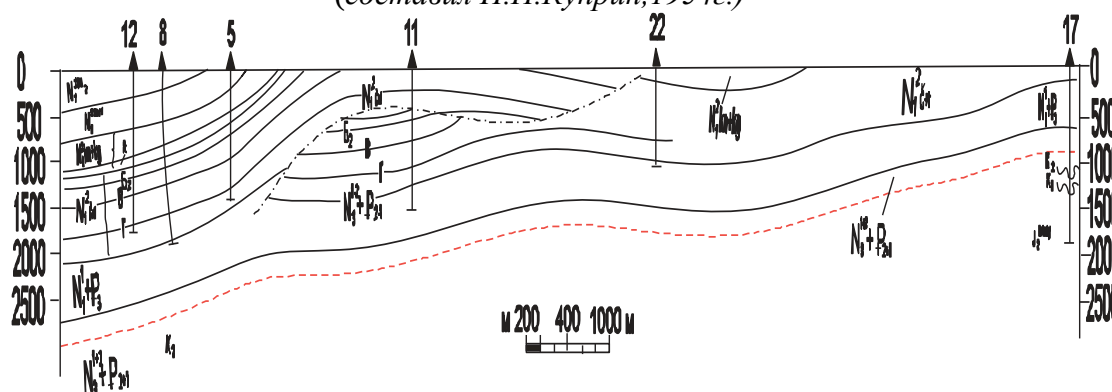


Рис.4. Продольный геологический разрез Каякентского месторождения (составил П.Н.Куприн, 1954г.)

Таблица 1.

Энергетический потенциал возобновляемых источников энергии [3].

Возобновляемые энергоресурсы	Показатели, млрд. т. у. т./год	
	Технический	Экономический
Лучевая энергия Солнца	5	1
Тепловая энергия морей и океанов	1	0,1
Энергия ветра	5	1
Гидроэнергия, в том числе:		
энергия водотоков*	4,5	2,6
энергия волн	0,05	0.01
энергия приливов	0,7	—
Энергия биомассы (за исключением дров)	2,55	2,0
Геотермальная энергия	0,4	0,2

* Гидроэнергоресурсы водотоков даны для большой и малой гидроэнергетики

Благодаря бурению многочисленных глубоких разведывательных скважин на нефть, газ, термальные и пресные артезианские воды, геотермическими исследованиями были охвачены почти все промысловые площади и разрез осадочных отложений до 5 км и более [4].

Результаты геотермических исследований осадочной толщи отражены в работах Х.А. Амирханова, Ф.А. Макаренко, Б.Г. Поляка, В.В. Суетнова, И.Г. Киссина, М.К. Курбанова, Р.А. Левковича, и других авторов[5].

Гидротермальные аномалии в Горном Дагестане – это Ахтынские, Хновские, Цущарские, Датунские, Рычальские, Карадахские, Кегерские, Казардикамские, Талгинские, Берикейские, Каякентские, Миатлинские, Алходжикентские, Ачи-су и другие термоминеральные источники с температурой от 20-25 до 53 °С. Наиболее горячие из них – Ахтынские и Хновские термоминеральные источники с температурой 36,7-53 °С, расположенные на абсолютных отметках 1165-1200 м [6].

Таким образом, температуры разгружающих источников и плотность термоаномалий в Дагестанской части Кавказского мегантиклинория не уступают таковым в районах новейшей магматической активности, хотя поверхностных ее признаков здесь нет. Ввиду недостатка термометрических данных плотность кондуктивного теплового потока в горно-складчатых сооружениях Кавказа исследована очень слабо. В отдельных изученных районах (Баксан, Кармадон, Тамисск и др.) она колеблется от 0,39 до 3,38 единица теплового потока (ЕТП) (Сухарев и др., 1966, 1968) и согласно крупным обобщениям (Поляк, Смирнов, 1968 и др.), в среднем составляет около 2 ЕТП, или примерно 90 мВт/м² [6-8].

Методика оценки естественных запасов геотермальных вод.

Под естественными запасами понимаются объем гравитационной воды, заключенной в порах, трещинах, карстовых и других пустотах горных пород, а также объем воды, высвобождающийся из напорного водоносного горизонта при снижении в нем пластового давления (упругие запасы) [9-10]/

При решении задачи по оценке естественных запасов геотермальных вод чокрак-тарханских отложений нами расчетный геологический объект рассматривается как объем физического тела, состоящего из различных литологических разностей и пластовых вод. Используя фондовые и опубликованные материалы по теплофизическим параметрам горных пород и их мощностей, литолого-стратиграфический разрез, проводим оценку естественных запасов, сосредоточенных в указанных отложениях.

Объем естественных запасов геотермальных вод соответствовать объему гравитационной термальной воды, содержащейся в порах и трещинах водовмещающих пород, т.е. объему пор и трещин [19].

Объем пор определяется по следующей формуле:

$$V_{\text{пор}} = K_n / 100 * V, \quad (1)$$

V – полный объем пород вместе спорами;

K_n – коэффициент пористости, %

Полный объем естественных запасов геотермальных вод, заключенный в указанных отложениях определяется по формуле (2) как суммарный по всему разрезу.

$$V_{\text{полн}} = \sum_{i=1}^n V_{\text{пор пл}} \quad (2)$$

Оценка естественных запасов геотермальных вод

Для оценки естественных запасов (без упругой составляющей) геотермальных вод, заключенных в чокрак-тарханских, нами выбрана простая геологическая модель горизонтов с известными теплофизическими параметрам и горных пород и их литологической составляющей (Рис.2).

Под *естественными запасами* понимается объем гравитационной составляющей термальной вод, заключенной в порах и трещинах водовмещающих пород. К естественным запасам в напорном пласте относятся также упругие запасы. Под *упругими запасами* понимается часть естественных запасов подземных (термальных) вод, которая может быть высвобождена из пласта в процессе эксплуатации за счет упругих сил воды и вмещающей породы при снижении пластового давления [11]. Величина упругих запасов по сравнению с гравитационными, обычно составляют доли % или единицы %, чем при проведении таких расчетов можно и пренебречь. Размерность естественных запасов подземных вод принято выражать в объемных единицах (м^3 и/или км^3).

Теплофизические параметры и литологический состав отложений по месторождению Каякентских термальных вод заимствованы из опубликованной и фондовой литературы [3, 6-8, 13] и приведены в таблице 2 [1, 2, 12-14, 15].

Общая мощность отложений составляет 1425 м (1,425 км), средний коэффициент пористости – 12%. Площадь рассчитываемого объекта определена по структурной карте кровли свиты «Г» чокракского горизонта (Рис.3) с учетом масштаба карты. Для удобства расчетов все единицы длин переведены в км. Таким образом, каждая квадратная сетка имеет размеры $1,875 \times 1,875 \text{ км}$, что составляет площадью $3,52 \text{ км}^2$. Допуская небольшие погрешности в расчетах истинной площади, нами принята, равной, приблизительно, $17,6 \text{ км}^2$. Для более точного определения истинной площади необходимо применение математического аппарата. Вполне возможно, что площадь завышена. Для более точных вычислений общего объема пористости нами расчеты проводились отдельно для каждого пласта, поскольку при общем вычислении дает погрешность в десятых долях. Единичный объем, т.е. в 1 км^3 указанных отложений содержится $0,12 \text{ км}^3$ естественных запасов геотермальных вод. Объем расчетных отложений составляет $25,08 \text{ км}^3$, производя простой расчет, получаем: 3 км^3 термальных вод.

Таблица 2.

Геолого-физические данные чокрак-тарханских отложений Каякентского месторождения.

Возраст отложений	Литологический состав	Мощность пород, м	Плотность пород	Средняя т-ра пласта, °C	Коэф пористости, %	Объем пласта, км^3	Объем естеств. Запасов пласта, км^3
n ₁ ² c+t	Глина	20	2,07	21,25	6	0,352	0,021
	Песчаник	25	1,95	21,75	20	0,440	0,088
	Глина	15	2,07	22,25	6	0,264	0,016
	Мергель глин	15	2,37	22,75	13	0,264	0,034
	Песчаник	25	1,95	23,5	20	0,440	0,088
	Мергель глин	30	2,37	24,5	13	0,528	0,067
	Песчаник	15	1,95	25,25	20	0,264	0,053
	Мергель глин	10	2,37	25,5	13	0,176	0,023
	Песчаник	10	1,95	25,75	20	0,176	0,035
	Глина	15	2,07	26,75	6	0,264	0,016
	Мергель	20	2,37	27,25	13	0,352	0,046
	Глина	90	2,07	28,5	6	1,584	0,095
	Песчаник	20	1,96	30,5	20	0,352	0,070
	Глина	115	2,08	32,75	6	2,024	0,121
	Песчаник	15	1,96	34,75	20	0,264	0,053
	Глина	30	2,08	35,5	6	0,528	0,032
	Песчаник	30	1,96	36,5	20	0,528	0,106
	Глина	55	2,08	37,5	6	0,968	0,058

	Песчаник	25	1,96	38,75	20	0,440	0,088
	Глина	35	2,08	40	6	0,616	0,037
	Мергель	15	2,39	41	13	0,264	0,034
	Глина	40	2,08	42	6	0,704	0,042
	Мергель	15	2,39	42,75	13	0,264	0,034
	Глина	45	2,09	43,75	6	0,792	0,048
	Мергель	50	2,39	45,25	13	0,880	0,114
	Глина	10	2,09	46,25	6	0,176	0,011
	Мергель	50	2,39	47	13	0,880	0,114
	Глина	15	2,09	48	6	0,264	0,016
	Песчаник	70	2,03	49,3	20	1,232	0,246
	Глина	30	2,09	51,25	6	0,528	0,032
	Мергель	10	2,39	52,25	13	0,176	0,023
	Глина	30	2,09	52,75	6	0,528	0,032
	Песчаник	10	1,98	53	20	0,176	0,035
1. n ₁ ² t 2.	Глина	20	2,09	53,75	6	0,352	0,021
	Мергель	25	2,4	54	13	0,440	0,057
	Песчаник	25	1,97	55	20	0,440	0,082
	Глина	35	2,1	56	6	0,616	0,037
	Песчаник	30	1,97	57	20	0,528	0,106
	Глина	60	2,1	59,75	6	1,056	0,064
	Мергель	10	2,4	60,5	13	0,176	0,023
	Песчаник	35	1,97	61,25	20	0,616	0,123
	Глина	15	2,1	61,75	6	0,264	0,016
	Песчаник	10	1,98	62	20	0,176	0,035
	Глина	10	2,1	64,25	6	0,176	0,011
	Песчаник	120	1,98	66,75	22	2,112	0,465
	Глина	25	2,1	67,25	6	0,440	0,026

Таким образом, общий объем естественных запасов составляет 3км³ геотермальной воды.

Заключение

Проведенная оценка естественных запасов геотермальных вод чокрак-тарханских отложений месторождения Каякент, показала, что в них сосредоточены огромные запасы.

Исследуемое месторождение в разрезе имеет мощность отложений 1425м. Естественные запасы составляет 3км³.

Таким образом, геотермальная энергия этих отложений наряду с другими месторождениями являются неисчерпаемыми и возобновляемыми. Результаты наших исследований указывают на перспективность их дальнейшего освоения и широкого использования в различных отраслях народного хозяйства.

Список литературы

1. Амирханов Х.И., Суетнов В.В., Гаирбеков Х.А. Геотермические исследования в Дагестане и вопросы практического использования тепла земли. Махачкала. Изд-во ДНЦРАН. 1970. 140 с.
2. Геология и нефтегазоносность Восточного Предкавказья. Труды комплексной южной геологической экспедиции (КЮГЭ) /под ред. И.О. Брода. Ленинград, 1958. 622 с.
3. Алексеев Б.А. Возобновляемые источники энергии за рубежом //Энергетика за рубежом. Приложение к журналу «Энергетик». - 2005.-Вып. 2. - С. 33-42.

4. Шарафудинов Ф.Г., Мирзоев Д.А. и др. Геология нефтегазовых месторождений Дагестана и прилегающей акватории Каспийского моря. Махачкала.: ГУЛ: Даг. книжн. изд., 2001. 297 с.
5. Амирханов Х.И., Суетнов В.В., Левкович Р.А., Гаирбеков Х.А. Тепловой режим осадочных толщ. Махачкала, 1972, 230 с.
6. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М., Наука, 2001. 260 с.
7. Гаджиев А.Г., Курбанов М.К., Суетнов В.В. и др. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. М., 1980. 280 с.
8. Киссин И.Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. М., Недра, 1964, с.240.
9. Дядькин Ю.Д., Богуславский Э.И., Вайнблат А.Б. и др. Геотермальные ресурсы СССР, методика их оценки и картирования. - Геотермия. Геофизика, геохимия и проблемы освоения геотермических аномалий. Махачкала, 1989, с. 4-16.
10. Инструкция по применению Классификации эксплуатационных запасов подземных вод к месторождениям теплоэнергетических вод. М., 1985, 27 с.
11. Плотников Н.И. Поиски и разведка пресных подземных вод: Учеб. пособие для вузов.- М.: Недра, 1985.- 370 с.
12. Джамалов А.С. Глубинный тепловой поток на территории Дагестана. М., Наука, 1969. 128 с.
13. Курбанов А.А. Закономерности изменения теплофизических свойств флюидосодержащих коллекторов в пластовых РТ-условиях и способы их применения. Махачкала. Из-во ДНЦ РАН. 2000.- 226 с.
14. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана /Под редакцией Х.И. Амирханова и С.Н. Ятрова. М., Недра, 1980.- 208 с.
15. Маммаев О.А. Подземные воды Восточного Предкавказья (формирование, гидрогеохимия и процессы радиотеплогенерации). Махачкала, ДНЦ РАН, 2006. 280с.

О ПАРО-ТЕРМАЛЬНОЙ ЗАЛЕЖИ И ЕЁ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Алишаев М.Г., Алхасов А. М., Ниналалов С.А.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация

Паро-термальной обычно называют такую залежь термальной воды, которая при эксплуатации даёт смесь пара с диспергированной в виде капель водой. В реальных условиях залегания при глубинах сотни метров и более, когда пластовое давление превышает 20 кгс/см², вода пребывает в жидком состоянии. При добыче этой воды при высокой пластовой температуре статическая составляющая давления снижается при движении воды по скважине вверх, и в стволе скважины происходит парообразование (вскипание). Доля пара в общей массе у устья скважины не велика, она зависит от пластовой температуры и доходит, согласно расчётам, до 30% от общей массы извлекаемой воды для температур в пласте 250°C. Однако объём этого количества пара составляет в общем объёме добычи более 95%.

Извлечение больших масс воды приводит к истощению пластовой энергии, которое усугубляется малостью запасов и при наличии окон разгрузки в кровле залежи. Восстанавливаемость определяется обратной закачкой в тот же пласт отработанной воды, инфильтрацией выпадающих осадков вглубь к залежи, а также подошвенной подпиткой и прогревом пласта от магматических очагов тепла.

В докладе приводятся достаточно простые аппроксимации для термодинамических величин воды и пара на линии насыщения, применимые для технических расчётов. Результаты

расчетов показывают, что достаточно ограничиться степенной зависимостью между давлением в смеси и её температурой, принятой одинаковой для обеих фаз. Степенные зависимости также удовлетворительно описывают энтальпию пара и воды, а двучленные степенные зависимости – их производные по давлению на линии насыщения. Предложены оценки допустимых темпов отбора жидкости, которые обеспечат стабильную добычу скважин на длительный период работы для одного отдельного пласта паро-термальной воды при известных условиях залегания в режиме истощения.

Опыт использования паро-термальных вод некоторых стран

В Исландии в настоящее время более 60% всей потребляемой энергии берут из Земли. В том числе за счёт геотермальных источников обеспечивается 90% отопления и 30% выработки электроэнергии. Добавим, что остальная часть электроэнергии в стране производится на ГЭС, то есть также с использованием возобновляемого источника энергии, благодаря чему Исландия выглядит неким мировым экологическим эталоном.

Япония импортирует 80% необходимых ей энергоносителей, в том числе 100% нефти. На нефть приходится 51,8% всей выработанной в стране энергии. 17,9% ее приходится на каменный уголь, 13,1% — на природный газ, 12,4% — на атомную энергию, 3,4% — на гидроэнергию, 1,1% — на остальные источники энергии. Несмотря на богатство страны горячими источниками, на долю геотермальной энергетики приходится лишь 0,2% от всей выработанной энергии. В Японии действует 16 геотермальных электростанций, общая мощность которых достигает 530 МВт. В Японии небольшие экспериментальные геотермальные станции были построены в 1925–1926 годах в местах вулканической активности. Идея их сооружения базировалась на том, что вулканы характеризуются мощной тепловой энергией. Проекты эти оказались неудачными.

Первую коммерческую геотермальную электростанцию Япония запустила в эксплуатацию в 1966 году в Матсукаве. Эта станция мощностью 23 МВт появилась после попыток организовать в 1953 году в этой местности курорт с минеральными водами. Оказалось, что в большинстве пробуренных скважин пар обнаруживается на глубине 160–300 м. Разогретый пар получают из пяти действующих скважин при давлении в 4,4 бара и температуре 153–190°C.

Япония постепенно отказывается от геотермальных источников энергии. Связано это с тем, что там станции расположены в районе природных заповедников. Вместе с паром в атмосферу выбрасывается сероводород, имеющий неприятный запах и наносящий вред среде заповедника. Поэтому власти ввели ограничение на выброс сероводорода вулканического происхождения в атмосферу. Нарушители вынуждены платить огромные штрафы или совсем отказываться от станций.

Широкое строительство новых экологически чистых геотермальных станций сдерживается их высокой стоимостью. В то же время в Японии можно встретить множество примеров необычного использования термальных вод. На курортах с термальными водами часто делают и продают лепешки *мандзю*. В старину их готовили на пару, который поднимается над бассейнами с горячей водой. Термальные источники используются для обогрева теплиц с различными фруктами и овощами. На курорте с минеральными водами Атагава выращивают тропические растения. В термальных водах разводят крокодилов и слоновых черепах. В Японии в последние годы, особенно после сильного землетрясения и аварии в Фукусиме, акцент делается на развитии солнечной, ветряной и других видов возобновляемой энергии.

Тарумовское месторождение термальных вод в Дагестане

Тарумовское месторождение в Дагестане было открыто в 1971 году вблизи районного центра Тарумовка. Оно приурочено к региональному пласту песчаника среднеюрского возраста. Продуктивный горизонт простирается на большой площади, около 140 км*100 км. Толщина горизонта в центральной её части составляет более 100 м, а на периферии снижается до

2÷5 м. Кровля опускается с запада на восток от глубины 3200 м на границе со Ставропольским краем до 5500 м в Тарумовке [1]. В этом же направлении возрастают пластовые температуры до 200°C и пластовые давления $\rho g H = 1450 \text{ кг/м}^3 \cdot 9.81 \text{ м/с}^2 \cdot 5429 \text{ м} = 77224810 \text{ Па}$, т.е. более 77 МПа.

При бурении поисковой скважины № 1 на нефть с глубины 5429 м произошел выброс глинистого раствора (плотность раствора 1.45 г/см³) с последующим переходом на открытое фонтанирование пароводяной смесью. Дебит воды вначале был оценен в 12000 м³/сутки. Но из-за интенсивного солеотложения он снижался, и в течение трех месяцев скважина закупорилась. До 1985 года объединением «Дагнефть» были пробурены ещё 5 скважин, из которых 3 были доведены до продуктивного горизонта. Однако интенсивное солеотложение и коррозия в наземных трубопроводах и сепараторах не позволили ввести их в промышленную эксплуатацию [1].

Запасы термальных вод в Тарумовке огромны. При площади 14000 км² и максимальной толщине пласта 100 м общий водоносный объём можно оценить, как половину произведения площади основания на высоту, т.е. в 700 км³. При пористости 20% поровый объём составит 140 км³, что и составляет оценку запасов термальной воды. При отборе 30 000 кубов в сутки (или 11 млн. кубов в год) за 100 лет будет добыто лишь 1,1 км³ воды, что составляет менее 1 % запасов Тарумовского паро-термального месторождения. Такая добыча при снятии с термальной воды всего 50° С в принципе способна отдать 73 МВт тепловой энергии. Обилие запасов и большая площадь инфильтрации позволяет не опасаться истощения залежи. При осадках 400 мм/год и инфильтрации её сотой доли, пополнение подземных вод за 100 лет составит 0.4 м³ на каждый квадратный метр или 5.6 км³ на площади месторождения, что существенно превышает добычу. Таким образом, при эксплуатации месторождения нет необходимости в обратной закачке воды.

При опытных запусках скважины № 6 с щелевым фильтром в интервале 5385-5479 м и при открытии буферных отводов она давала влажный пар, то есть в стволе скважины, или в штуцере, имел место фазовый переход воды в пар. Расход воды был определён в 6800 м³/сутки, температура на устье после кратковременного пуска скважины составила 171° С, минерализация солей 180 г/л. Из-за высокой минерализации плотность термальной воды составила 1118-1123 кг/м³. В этой же скважине № 6 проводилось исследование температуры на устье при разных режимах. При дебитах 500, 1000 и 1500 м³ воды в сутки замеренные значения температур у устья составили 120, 140 и 155°C.

Аналогичные результаты были получены и в скважине № 4, пробуренной на расстоянии около 300 м от скважины №6, по другую сторону разлома фундамента, с башмаком на глубине 5502 м и существенно меньшим интервалом перфорации 5382-5388 м. Дебит составил 1100 кубов в сутки.

Всего на Тарумовке было пробурено 7 скважин, из которых 3 оказались аварийными. На основе данных по трём скважинам №№ 6, 4 и 2 и по общему геологическому описанию месторождения рижский институт «Теплопроект» в 1987 году составил технологическую схему опытно-промышленной геотермальной электростанции мощностью 10 МВт с химическим комбинатом для извлечения редкоземельных элементов, но проект так и не был реализован. Извлечение тепловой энергии вместе с минеральными ресурсами остается актуальной проблемой геотермии в Дагестане [2].

Сжимаемость и вязкость воды

Плотность и динамическая вязкость воды – ее свойства, которые часто используются в расчётах – зависят как от температуры, так и от давления.

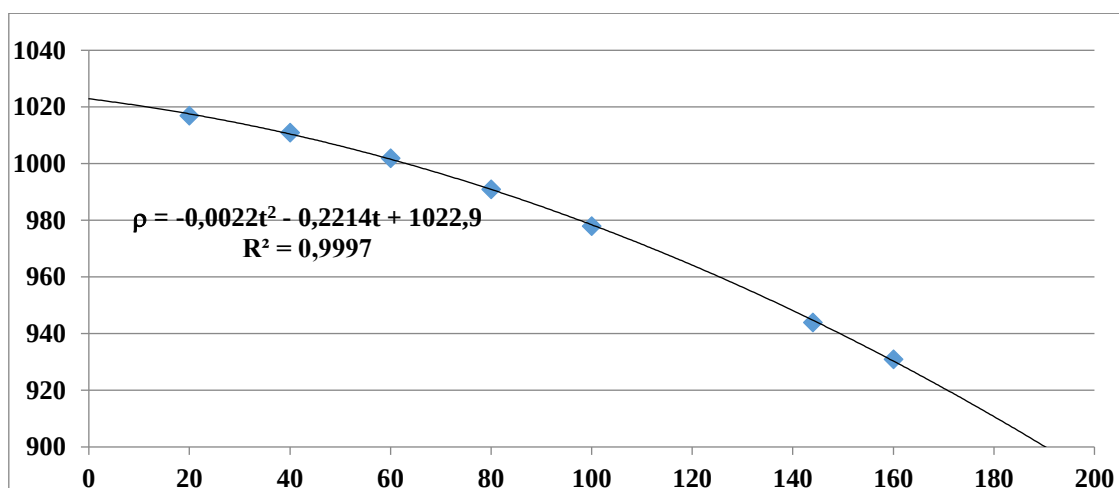


Рис. 1. Плотность морской воды как функция температуры (°C) при атмосферном давлении. Точки – замеренные значения.

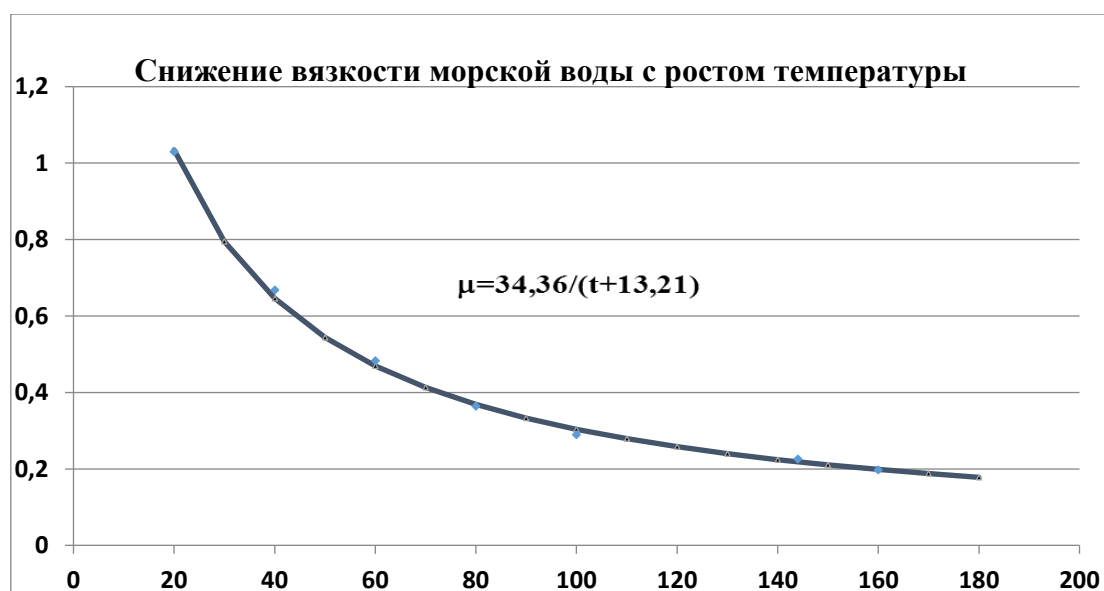


Рис. 2. Динамическая вязкость закачиваемой морской воды (мПа·с) как функция температуры (°C). Точки – замеренные значения.

При разработке нефтяных пластов для поддержания режима фонтанирования добывающих скважин и предотвращения падения пластового давления закачивают воду, очищенную от примесей. Для закачки используют воду ближайшего источника, реки или моря. Например, для Ромашкинского месторождения станции водозабора были построены на реке Кама, для месторождения Узень станции водозабора были построены на восточном берегу Каспийского моря, на морском месторождении Белый Тигр вода забиралась с глубины 20 м Южно-Китайского моря. Речная вода пресная, на Северном Каспии солёность вод малая, около 15 г/л. Океанская вода более солёная, около 38 г/л. Различаются они и по температуре, причём она меняется со сменой сезонов года.

Популярностью пользуются не только табличные данные с последующей интерполяцией, но и простые формулы, приближённо описывающие поведение плотности и вязкости воды и других её физических свойств с изменением температуры, давления и солевого состава вод [3]. Отметим, что подобные же аппроксимации были предложены в работе [3] для морской

воды Каспия, применяемой для закачки на месторождении Узень $\mu_b = 31.7/(t + 13.3)$. Большее значение вязкости воды Южно-китайского моря объясняется большей минерализацией. Зависимость вязкости воды от концентрации солей и температуры по экспериментальным материалам была предложена в диссертации [3]. Формула имеет вид дроби, с числителем, зависящим от концентрации солей (в опытах NaCl) в процентах, и знаменателем, зависящим от температуры

$$\mu_6 = \frac{35 + 0,7c + 0,0227c^2}{t + 15,7}. \quad (1)$$

Здесь буквой c обозначена концентрация солей в %, t – температура в °С, а вязкость минерализованной воды выражена в мПа·с. В области $15^\circ \leq t \leq 100^\circ$, $0 \leq c \leq 26$ эта формула даёт погрешность не выше 5% абсолютного значения вязкости. В пластовых условиях давления велики: 20 МПа и более. Но зависимость вязкости от давления слабее, и зачастую её пренебрегают. Для иллюстраций можно пользоваться таблицами [3] и подправлять их с учётом минерализации. На рис. 3 приведены графики плотности морской воды для этих температур и соответствующие квадратичные аппроксимации.

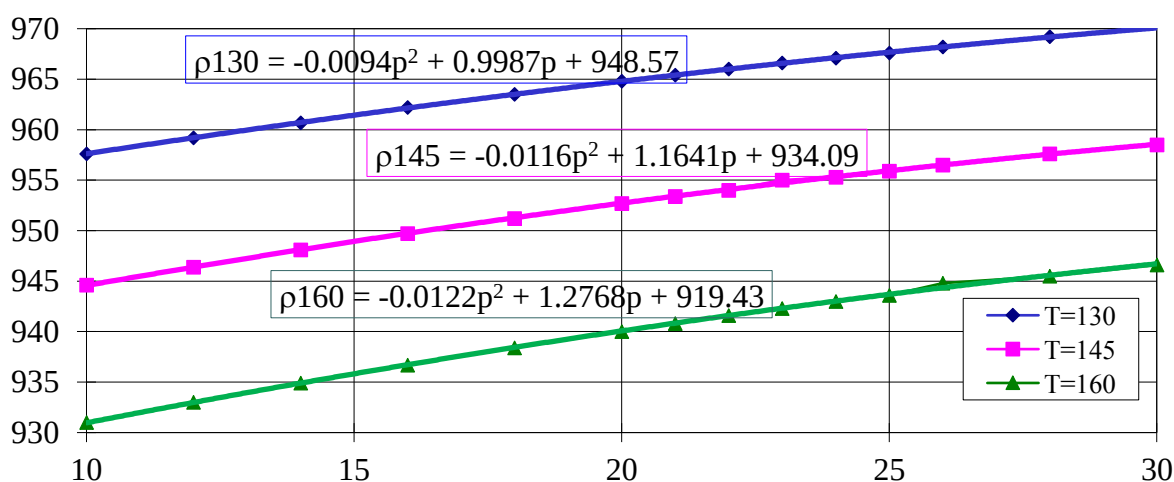


Рис. 3. Плотности морской воды (кг/м³) как функция пластового давления (МПа) для трёх температур (°С) как квадратичные аппроксимации, удобные для расчётов сжимаемости воды.

В таблице 1 представлены следующие свойства чистой воды: плотность ρ , удельная энтальпия h , удельная теплоемкость c_p , теплопроводность λ , температуропроводность воды a , вязкость μ , вязкость кинематическая ν , коэффициент объемного теплового расширения β , коэффициент поверхностного натяжения σ , число Прандтля Pr . Физические свойства чистой воды существенно зависят от ее температуры. Наиболее сильна зависимость от температуры удельной энтальпии и вязкости. Коэффициент поверхностного натяжения, число Прандтля и плотность уменьшаются при росте температуры воды. Теплопроводность воды увеличивается с ростом температуры, от 0,569 Вт/(м·град) при 0°С и до 0,683 Вт/(м·град) при 100°С. Температуропроводность воды также увеличивается с ростом её температуры. Программы вычисления этих свойств для любых температур и давлений разработаны в [3].

Таблица 1.

Теплофизические свойства чистой воды для различных температур при атмосферном давлении. Обозначения общепринятые. Из справочника [4].

t, °C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ρ, кг/м ³	999,7	998,3	995,7	992,3	988	983,2	977,7	971,6	965,2	958,1
h, кДж/кг	42,04	83,91	125,7	167,5	209,3	251,1	293	335	377	419,1
c _p , Дж/(кг·град)	4191	4183	4174	4174	4181	4182	4187	4195	4208	4220
λ, Вт/(м·град)	0,574	0,599	0,618	0,635	0,648	0,659	0,668	0,674	0,68	0,683
α·10 ⁶ , м ² /с	0,137	0,143	0,149	0,153	0,157	0,160	0,163	0,166	0,168	0,169
μ·10 ³ , Па·с	1,306	1,004	0,801	0,653	0,549	0,467	0,406	0,355	0,315	0,282
ν·10 ⁶ , м ² /с	1,306	1,006	0,805	0,659	0,556	0,478	0,415	0,365	0,326	0,295
β·10 ³ , град ⁻¹	0,070	0,182	0,321	0,387	0,449	0,511	0,570	0,632	0,695	0,752
σ·10 ³ , Н/м	74,16	72,69	71,22	69,65	67,69	66,22	64,35	62,59	60,72	58,86
Число Pr	9,52	7,02	5,42	4,31	3,54	2,93	2,55	2,21	1,95	1,75

Упругоёмкость пласта и снижение пластового давления с отбором масс воды

Темпы отбора воды сказываются на показателях разработки, особенно, когда запасы не велики. В природных пластах жидкость, как правило, пребывает в сжатом состоянии, пластовые давления обычно выше гидростатического значения. С отбором жидкости пластовое давление снижается и наступает момент, когда фонтанирование становится невозможным. Это означает, что гидростатическое давление на забое скважины сравнялось со снижающимся пластовым давлением.

Известно, что вода – слабо сжимаемая жидкость. Под сжимаемостью β жидкости понимают изменение плотности её с изменением давления в жидкости, отнесённое к первоначальному значению плотности, т.е.

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta p}. \quad (2)$$

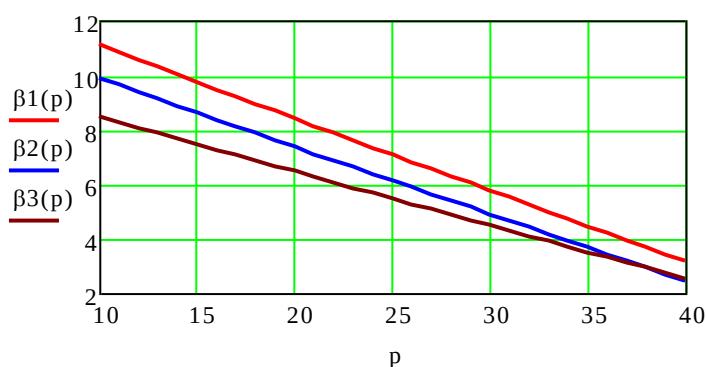


Рис. 4. Графики величины $10^4\beta$ в МПа⁻¹, полученные по лабораторным замерам для вод Южно-Китайского моря для трёх температур 160°C, 145°C и 130°C (верхняя, средняя и нижняя линии соответственно).

Для грунтовых вод при низких температурах можно принять сжимаемость равной $4 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹. Это значит, что при уменьшении давления на 100 кгс/см² масса воды в 1 м³ уменьшится на 0,4 %. Для термальных вод при высоких значениях температур и давлений это значение несколько выше. Зачастую, при малых интервалах изменения давления, ограничиваются линейным представлением плотности воды в виде $\rho = \rho_0(1 + \beta \cdot \Delta p)$, хотя из графиков видно, что сжимаемость воды меняется с изменением температуры и давления.

Отдача воды из пластов обусловлена не только её сжатостью в пластовых условиях. В деформированном состоянии пребывают и породы, слагающие пласты. Сжимаемость коллектора обусловлена изменением горного давления. Породы на больших глубинах находятся в более сжатом состоянии, потому при прочих равных условиях их пористость сравнительно меньше, чем пористость таких же отложений на более высоких горизонтах. При эксплуатации

пластов горное давление сохраняется, разгрузка происходит в поровом пространстве, снижается пластовое давление. Меняется разность между горным и пластовым давлением. Эта разность влияет на состояние коллектора, на значение его пористости. Поэтому изменение пластового давления ведет к изменению его пористости, хоть и незначительному. Оно обратно пропорционально модулю упругости горной породы. Однако горная порода всегда содержит трещины, примеси и грязь, поэтому значение модуля упругости оказывается в опытах меньше, а деформация порового пространства больше. Результаты не обладают точной повторяемостью в экспериментах.

Щелкачев В.Н. [5] предложил представлять зависимость пористости от пластового давления в виде $m = m_0 + \beta_c \Delta p$, где Δp – изменение пластового давления, а β_c называют сжимаемостью среды. Значения сжимаемости среды также малы [6-8], обычно для глубоко залегающих пластов они порядка $(0,1 \div 1) \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$.

Иногда в нефтяной научно-технической литературе вводят сжимаемость пустотного пространства коллектора, учитывая различные поры, трещины и каверны [9]. Зависимость пористости от пластового давления представляют в виде $m = m_0(1 + \beta_n \Delta p)$. При таком представлении значения β_n имеют значения того же порядка, что и сжимаемость нефти. Соотношение между этими двумя параметрами простое: $\beta_c = m_0 \beta_n$.

Упругая отдача пластовой воды при снижении пластового давления определяется одновременным изменением плотности жидкости и пустотного пространства коллектора. Массу жидкости, содержащейся в залежи, можно представить в виде $\rho m V_z$, где V_z – общий объем залежи или отдельного изолированного блока, который не зависит от изменения пластового давления. Упругая отдача определяется изменением произведения плотности на пористость ρm с изменением пластового давления.

Упругоёмкость пласта обозначают буквой β^* и её значения определяют по формуле $\beta^* = m_0 \beta_n + \beta_c = m_0 (\beta_n + \beta_c)$. Упругие запасы жидкости – это запасы, которые можно извлечь при снижении давления от начального значения на Δp . Свяжем упругие извлекаемые запасы для замкнутой изолированной залежи со снижением пластового давления и начальными запасами. Текущие запасы воды составят $Z(p) = m \rho V_z$, где пустотность m и плотность ρ есть функции пластового давления, а объем залежи не зависит от давления. Производя дифференцирование по давлению, получаем

$$dZ = \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} + \frac{1}{m} \frac{dm}{dp} \right) m \rho V_z dp = (\beta_s + \beta_n) Z dp, \quad \frac{dZ}{Z} = (\beta_s + \beta_n) dp. \quad (3)$$

Итак, формула (3) связывает темпы добычи dZ/Z с суммарной сжимаемостью воды и пустот коллектора и падением пластового давления в замкнутой залежи. В случае наличия связи с другими пластами или законтурными водами, темпы разработки могут быть увеличены. Определение и уточнение упругих характеристик пластовой воды и коллектора важно знать для оценки запасов термальных вод на упругом режиме.

Например, для замкнутой залежи воды размерами $10 \text{ км} \times 10 \text{ км}$ и мощностью 100 метров объем залежи составит 10^{10} м^3 . Пусть пористость составляет 20%, а сжимаемости воды и коллектора $\beta_v = 4 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$, $\beta_n = 6 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$. Суммарная сжимаемость составит $(4+6) \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$. При снижении пластового давления на 10 МПа упругая водоотдача залежи составит 1% от всех запасов воды, что составит $2 \cdot 10^7 \text{ м}^3$ или 20 млн м^3 . Эти запасы достаточные, чтобы начинать промышленную разработку. На деле же, если залежь не является замкнутой, извлекаемые запасы могут оказаться и многократно больше.

Темпы отборов известной своими запасами и геологическим строением залежи паротермальных вод определяется рядом требований не только технического, но и хозяйственного свойства. Это, прежде всего, экологическая безопасность, экономическая целесообразность и долговечность стабильной работы. В нефтедобывающих странах, богатых углеводородами, геотермальная энергия — некий экзотический ресурс, который при сегодняшнем положении дел вряд ли составит конкуренцию нефти и газу. В России, тем не менее, этот альтернативный вид энергии может использоваться практически всюду и довольно эффективно.

Вскипание термальных вод в скважине и линия насыщения

Свойства чистой воды и условия фазового перехода в пар даны в [4]. Однако термальные воды Тарумовки содержат растворённые соли и газ. Парообразование и линия их насыщения зависят от состава минеральных солей. Со снижением давления растворённые соли кристаллизуются, выпадая в твёрдую фазу. Выделяется при снижении давления и растворённый газ. Для термальных вод Тарумовки экспериментальные работы по определению линии насыщения вода-пар не проводились.

В таблице 2 приведена линия насыщения чистой воды p_n и её степенная аппроксимация p_{an} . Значения p_n сосчитано по [4], а p_{an} по степенной аппроксимации $p_{an} = 4.1 \cdot 10^{-10} t^{4.1637}$. Она рекомендована для участка парообразования в стволе скважины в интервале температур 150÷250°C. По ней можно считать течение смеси пара и воды, приняв в качестве независимой переменной интегрирования давление в скважине [4]. Погрешность аппроксимации составляет менее 1%. Учет минерализации до 250 г/л вносит поправку в пределах до 2% роста значений давления насыщения.

Таблица 2. Сравнение давления на линии насыщения с её аппроксимацией.

$t, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190	200	210	220	230
$p_n, \text{МПа}$	0.474	0.616	0.789	0.999	1.251	1.550	1.902	2.313	2.789
$p_{an}, \text{МПа}$	0.471	0.617	0.794	1.007	1.261	1.562	1.913	2.320	2.795

Пластовое давление тарумовского месторождения высоко по сравнению со значениями давления на линии насыщения для температур менее 250°C (табл. 2). На забой скважин поступает вода, течение остаётся однофазным на значительные расстояния вверх. Давление снижается вверх из-за статического перепада и турбулентного трения. От забоя на глубине 5400 м, при средней по стволу плотности воды 1000 кг/м³, статический перепад до устья составит $\rho g H = 54$ МПа. При значениях $p_{заб} > \rho g H$ фонтанирование возможно.

Фазовый переход воды в пар (вскипание) начнется, когда давление в стволе скважины снизится до давления насыщения, т.е. опустится примерно до 1-3 МПа. Вскипание сопровождается образованием пузырьков пара внутри жидкости, их ростом, как по числу, так и по объему, опережающим движением пузырьков и их слиянием, ростом массовой доли пара из-за перехода новых порций воды в паровую фазу. В технической литературе имеются обширные сведения о режимах совместного течения смеси жидкости и газа, без фазовых переходов [10-11]. Течению смеси пара и воды с фазовыми переходами в скважинах посвящены работы расчётного характера [12-15].

Парообразование сопровождается снижением температуры воды из-за удельной теплоты фазового перехода и расширения смеси. Уменьшение давления с подъемом выводит снова параметры (p, t) на линию насыщения. Дальнейший подъем приводят к так называемому пробковому режиму. В последующем пробки разрываются, и течение переходит в стержневой режим. По центральной части движется пар с капельками воды, тогда как по стенке скважины движется тонкая плёнка воды. С ростом объёмной доли пара скорости фаз растут, плёнка выдувается, образуя течение влажного пара [15].

Термодинамические аппроксимации для технических расчётов подъёма смеси

Для участка двухфазного течения выше точки вскипания, когда движется смесь воды и пара, искомые функции от вертикальной координаты z —это давление $p(z)$, температура $t(z)$, массовая доля пара $x(z)$. Поскольку режим движения смеси имеет место на небольшом интервале изменения давлений, термодинамические зависимости на линии насыщения могут быть описаны более простыми функциями. Мы ограничились интервалом давлений насыщения от 0.5 до 7 МПа. При пластовых температурах до 300°C и давлениях выше этого интервала смесь

образоваться не может. Табличные значения [15] плотности воды и пара (кг/м^3) достаточно удовлетворительно описываются параболами

$$\rho_g = 923.27 - 35.048p + 1.179p^2, \quad \rho_n = 0.6969 + 4.3583p + 0.1122p^2 \quad (4)$$

Изменение температуры от давления на линии насыщения снова аппроксимируем степенной зависимостью, близкие к степенной зависимости аппроксимации имеют место и для энтальпий обеих фаз, и для удельной теплоты фазового перехода $r(p)$:

$$t(p) = 179.6p^{0.2389}, \quad i_g(p) = 762.6 \cdot p^{0.2575}, \quad \alpha = 0.022, \quad p_m = 3,$$

$$i_n(p) = 2797p^\alpha \exp\left(-\alpha \frac{p}{p_m}\right), \quad r(p) = i_n(p) - i_g(p), \quad 0.5 < p < 7$$

(5)

Для производных энтальпий фаз подходят выражения

$$i'_g(p) = 196.37p^{-0.7425}, \quad i'_n(p) = \alpha i_n(p) \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_m} \right). \quad (6)$$

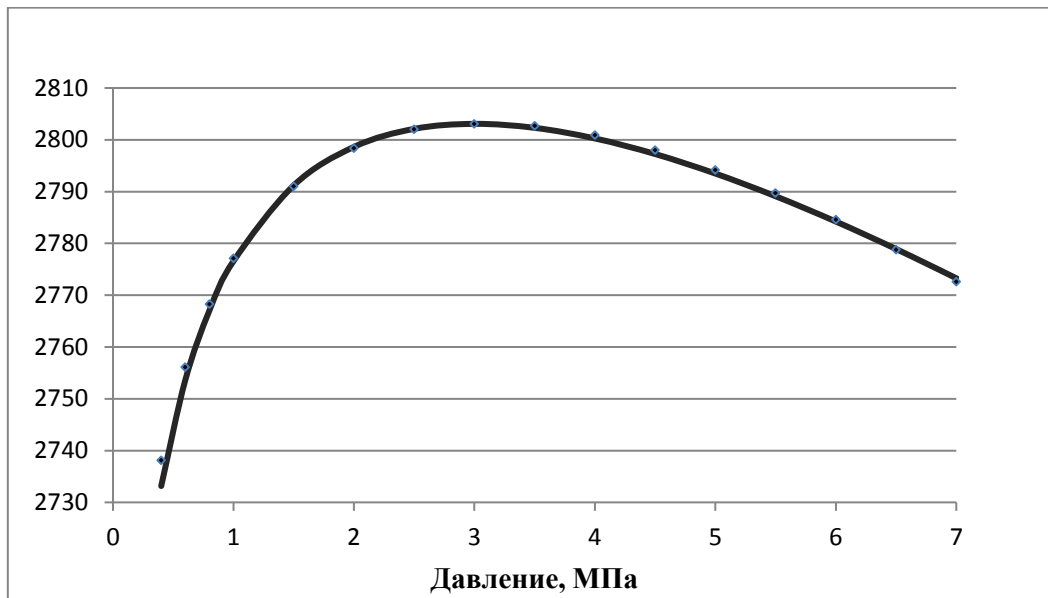


Рис. 5. Энтальпия пара в диапазоне давлений $0,5 < p < 7$ МПа и аппроксимирующая кривая. Сравнение аппроксимации (сплошная линия) со значениями таблиц [15].

Использование аппроксимаций, как отмечено в [3], упрощает расчеты. В отличие от [15], в данной работе использованы уточнённые аппроксимации термодинамических величин для более узкого интервала изменения давлений, от 0.5 до 7 МПа. Формулы (4-6) имеют корреляционный коэффициент R^2 выше 0.99. Они все проверялись на согласие с таблицами [15] построением графиков, в том числе и для производных по давлению.

Эти и другие подобные им аппроксимации использованы в работах [10, 11]. Они очень удобны для проведения расчётов пароводяной гомогенной смеси, когда температуры и скорости фаз можно принять одинаковыми.

Литература

1. Гаджиев А.Г., Курбанов М.К., Суетнов В.В. и др. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. М.: Недра, 1982. 208 с.
2. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.

3. Алишаев М.Г. Гидродинамические основы разработки нефтяных месторождений со структурно-механическими свойствами нефти в пластовых условиях. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. ВНИИ, Москва, 1975. 331 с.
4. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: МЭИ, 1999. 168 с.
5. Щелкачев, В. Н. Разработка нефтеводоносных пластов при упругом режиме. М.: Гостоптехиздат, 1959. 467 с.
6. Майдебор В.Н. Разработка нефтяных месторождений с трещиноватыми коллекторами. – М., Недра, 1971 г.
7. Добрынин В.М. Деформация и изменение физических свойств коллекторов нефти и газа. М.: Недра, 1970.
8. Авчян Г.М., Матвеев А.А., Стефанкевич З.Б. Петрофизика осадочных пород в глубинных условиях. Москва, Недра, 1979, 224 с.
9. Проведение специальных и контрольных исследований керна и пластовых флюидов из фундамента месторождения Белый Тигр. Отчет по контракту LX-58/04/96, ВНИИнефть, рук. Кузнецов А.М., Москва, 1996, 121 с.
10. Алишаев М.Г., Азизов Г.А. Термобарический расчёт паро-термальной скважины. Теплоэнергетика. № 11, 2010. С. 50-55.
11. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д. А. Парообразование и движение смеси по скважине при добыче глубинных термальных вод. «GEOENERGY». Материалы II Международной научно-практической конференции. 9-11 декабря 2016 г. 101-115.
12. Шулюпин А.Н., Чермошенцева А.А. О расчете пароводяного течения в геотермальной скважине // Журнал технической физики. 2013. Том 83, № 8. С. 14-19.
13. Барилевич В.А. Основы термогазодинамики двухфазных потоков и их численное решение. Санкт-Петербург. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2009, 425 с.
14. Курбанов М.К. Развитие гидрогеологической и геотермической науки в Дагестане: достижения, проблемы, перспективы // Труды Института геологии ДНЦ РАН. Выпуск №55. «Ресурсы подземных вод юга России и меры по их рациональному использованию, охране и воспроизводству. – Махачкала, 2009. С. 5-16.
15. Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Проектирование разработки. Ш.К. Гиматудинов, Ю.П. Борисов, М.Д. Розенберг и др. М., Недра, 1983, 463 с.

РЕСУРСЫ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОД ДАГЕСТАНА, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОСВОЕНИЯ

К.М. Ахмедов

(ФГБУН Институт проблем геотермии ДНЦ РАН)

E-mail ahmedovk@mail.ru

Аннотация

Дается общая оценка современного состояния геотермальных ресурсов Республики Дагестан, выступающих в качестве источника тепловой энергии альтернативного углеводородным источникам энергии. Обращается внимание на перспективы широкомасштабного и многоцелевого геотермального производства.

В настоящее время проблеме изучения и практического освоения геотермальных ресурсов уделяется внимание более чем в 70 странах мира. Материалы ряда представительных международных форумов и симпозиумов свидетельствуют о том, что, несмотря на относительно малую долю современного использования геотермальной энергии в общем балансе (около 0,3%), во многих странах наблюдается ее устойчивый рост и широкие перспективы [1].

В Дагестане одним из первых положено начало использования теплоэнергетических вод в различных отраслях народного хозяйства. Еще в 40-х и 50-х годах фонтаны термальных вод из отдельных скважин нефтегазового фонда успешно использовались для горячего водоснабжения, отопления и в лечебных целях.

Дагестан занимает особое место в развитии геотермального производства страны. Здесь значительно раньше, чем в других регионах, совместно с ведущими специалистами АН СССР, были поставлены и выполнены фундаментальные и прикладные научно-исследовательские разработки по геотермии, было создано первое в стране Кавказское Управление по использованию глубинного тепла Земли, открыт первый в стране Институт проблем геотермии в системе АН СССР, организовано Всесоюзное научно-производственное объединение «Союзбургеотермия» с научно-исследовательским и проектным институтом «ВНИПИгеотерм».

В период по 1990г развитие геотермального производства шло достаточно высокими темпами по всем показателям. Однако с этого периода развитие геотермального производства начало сокращаться. Существенно снизилась добыча термальной воды, почти полностью прекратилось капитальное строительство, заторможены работы по созданию ГеоТЭС. Современное состояние геотермального производства характеризуется как кризисное.

В связи с переходом к рыночным отношениям особенно актуальным становится анализ маркетинговой деятельности геотермальных предприятий. Проведенный нами анализ показывает высокую конкурентоспособность теплопродукции геотермального производства и одновременно значительное недоиспользование возможностей, вскрываемых рыночной экономикой. Доведение тарифов на геотермальную теплопродукцию до рыночного уровня позволит весьма значительно увеличить прибыльность геотермального производства[2].

Всего с начала развития геотермального производства на территории республики целевым назначением пробурено более 100 (поисковых, поисково-разведочных и разведочно-эксплуатационных) скважин, а также отремонтировано и восстановлено около 70 ликвидированных скважин нефтегазового фонда.

Из числа разведанных наиболее значительные месторождения в республике приурочены к плиоцен-среднемиоценовым отложениям, которые обладают огромным ресурсным и теплоэнергетическим потенциалом (Махачкала-Тернаирское, Избербашское, Кизлярское, Тарумовское и др).

Всего в республике разведано 12 месторождений (площадей и участков) теплоэнергетических вод, разведанные запасы которых по состоянию на 01.01.2017г. составляют 86,2 тыс. м³/сут, а утвержденные в ГКЗ по промышленным категориям А+В+С₁ – 39,3 тыс. м³/сут с температурой на устье 40-100°C, на которые геотермальная отрасль может рассчитывать без значительных инвестиций в геологоразведочные работы [3].

Фактическое состояние ресурсной базы геотермии и результаты прогнозных расчетов показывают, что геотермальные ресурсы сравнимы с ресурсами традиционных видов топлива: нефти, газа и угля.

Наиболее перспективными районами широкомасштабного освоения теплоэнергетических вод являются Тарумовско-Кизлярская зона и Махачкала-Тернаирская площадь, в пределах которых сосредоточены значительные ресурсы с огромным теплоэнергетическим потенциалом.

Перспективы развития геотермального производства связываются с широкомасштабным многоцелевым и комплексным использованием геотермальных ресурсов, включающим прямое использование геотермальных ресурсов для целей теплоснабжения в коммунальном хозяйстве, агропромышленном комплексе, рыбозаготовке, бальнеологии и выработке электроэнергии, а также химическом производстве с целью извлечения из высокоминерализованных термальных вод ценных компонентов и утилизацией тепла[1,4].

Проблема использования подземных высокоминерализованных термальных вод и рассолов в качестве гидроминерального сырья приобретает все больший интерес. Вовлечение их в народнохозяйственный оборот является одной из наиболее важных задач. Использование

только теплового потенциала таких вод экономически не представляет большого интереса из-за высоких затрат на добычу и утилизацию. Эффективность использования этих вод возрастает многократно, если их рассматривать как комплексное термоминеральное сырье и, наряду с отбором тепла, также извлекать минеральные составляющие. Этому способствует, с одной стороны, нарастающий дефицит и удорожание добычи полезных ископаемых из традиционного минерального сырья, а с другой – существенные технологические и социально-экономические преимущества добычи и переработки гидроминерального сырья [2,5].

На территории республики в настоящее время наиболее изученными высокоминерализованными термоминеральными водами являются пластовые воды нефтяных и газовых месторождений, добываемые попутно с нефтью. Они наиболее доступны для организации промышленного производства. Возможность сбора и транспортировка таких вод с использованием имеющихся коммуникаций, значительная фондовооруженность и обеспеченность трудовыми ресурсами, а также наличие созданной инфраструктуры, создает существенные предпосылки к эффективному освоению этих источников термоминерального сырья.

В процессе разведки, изучения и тридцатилетней эксплуатации геотермальных месторождений на территории Восточного Предкавказья сформировались основные научно-технические задачи геотермальной науки. Это, прежде всего – комплекс задач, связанных с созданием геотермальных циркуляционных систем (ГЦС); подготовка теплоносителя к эксплуатации (вопросы коррозии, солеотложения); целый ряд задач, связанных с оптимизацией конструкций скважин наиболее капиталоемкой части геотермального комплекса, обеспечивающими максимальный расход (дебит и приемистость); ряд вопросов, связанных с подготовкой воды для закачки в материнские горизонты, а в ряде случаев для сброса в наземные водоемы [6].

Краткий анализ современного состояния геотермального производства и перспектив широкомасштабного и многоцелевого его развития настоятельно требует разработки специальной Республиканской Программы. Основными концептуальными положениями освоения геотермальных ресурсов при этом следует считать:

1. Геотермальные ресурсы (теплоэнергетические воды, петротермальная энергия), являясь в настоящее время преимущественно локальным видом энергетического сырья, в то же время обладают высоким потенциалом комплексного использования для получения энергии, химической продукции и в бальнеологии.

2. В связи с высокой перспективной ценностью геотермального производства и ее относительной новизной, а также учитывая трудность самостоятельного осуществления предприятиями геотермии геологоразведочных работ, геотермальное производство должно получить статус наукоемкого и ресурсоемкого и пользоваться государственной поддержкой при организации и финансировании указанных видов деятельности.

3. Особой задачей развития геотермального производства является его технологическое совершенствование, всемерное внедрение достижений научно-технического прогресса, осуществление широкого круга актуальных и перспективных научных исследований, включая комплекс работ по освоению геоциркуляционных технологий, обеспечивающих высокую производительность скважин, энергосбережение и экологическую чистоту.

4. Определяющим направлением, т.е. экономической стратегией геотермального производства, должно быть повышение его эффективности, в первую очередь, посредством максимального использования внутренних резервов и изыскания оптимальных путей развития, и интенсивная коммерциализация всех видов производственной деятельности.

При разработке Программы должны быть определены задачи по:

- оценке и переоценке промышленных запасов теплоэнергетических вод разведанных месторождений на основе прогрессивных технологий добычи с учетом современных экологических требований;

- первоочередному освоению разведанных геотермальных запасов с вводом в действие простаивающего фонда скважин, что с минимальными затратами обеспечит в современных условиях эффективное развитие производства;
- обоснованию строительства первоочередных промышленных и агропромышленных комплексов, базирующихся на разведанных геотермальных ресурсах;
- проведению комплекса научно-исследовательских и проектных работ по разработке необходимого специального оборудования и приборов, а также прогрессивных технологий по добыче, использованию и переработке теплоэнергетических вод и гидроминерального сырья;
- разработке правовых актов добычи, поставок и ценообразования на геотермальную и гидроминеральную продукцию, обеспечивающих прибыльность их производства.

Стратегическим направлением геотермального производства в современных условиях должно быть объединение в единый организационно-хозяйственный комплекс геотермальной науки и производства по добыче, транспорту, использованию теплоэнергетических вод для получения окончательного продукта (тепла, электроэнергии, лечебно-столовых вод и др.) и ее реализации с целью получения максимальной прибыли.

Литература:

1. Шпак А.А., Мельконовский И.М., Сержников И.А. Методы изучения и оценки геотермальных ресурсов. М.: Недра, 1992.
2. Богуславский Э.И. Техничко-экономическая оценка геотермальных ресурсов. Л.: Изд-во ЛГИ, 1984.
3. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2017г. (Теплоэнергетические воды) выпуск 108, М.: Росгеолфонд, 2017г.
4. Изучение и использование геотермальных ресурсов. Под редакцией Э. Тонджорджи. М.: Мир, 1975.
5. Методы изучения и оценки ресурсов глубоких подземных вод. Под редакцией С.С. Бондаренко, Г.С. Вартаняна, М.: Недра, 1982.
6. Аветисянц А.А., Крылов В.Б. Опыт строительства циркуляционных систем на Ханкальском геотермальном месторождении. Физические процессы при разработке геотермальных месторождений. Л.: Изд-во ЛГИ, 1983.

К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ВЫСОКОВЯЗКИМИ НЕФТЯМИ

Азизов Г.А.

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

Аннотация

Рассмотрены некоторые способы повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации разработки нефтяных месторождений, содержащих высоковязкую нефть.

Для реализации тепловых методов воздействия на пласт используют общедоступные агенты – воду и воздух. При использовании этих методов значительно повышается нефтеотдача месторождений с различными физико-геологическими условиями. Суть применения тепловых методов – снижение вязкости нефти, приводящее к повышению ее подвижности в пласте. Во время применения высокотемпературных агентов – пар, горячая вода, парогаз, воздух, продукты горения – выявляются общеизвестные способы вытеснения нефти с различными фазовыми переходами, повышающие нефтеотдачу пласта. Заслуживает внимания при анализе

перспектив разработки не только высоковязкие, но и длительно эксплуатирующие маловязкие месторождения, где использовалось заводнение холодной водой.

При естественных изотермических условиях в пласте очень слабое движение высоковязких нефтей во время фильтрации. Использование таких вытеснителей, как холодная вода, воздух, газ, в этих условиях не приводит к нужному эффекту. Сначала высоковязкие месторождения работают в режиме истощения с малой нефтеотдачей, поэтому крупные месторождения являются основными источниками использования неизотермических методов разработки. Ликвидированные вследствие непромысленных притоков многие скважины можно использовать для разведки и доработки месторождений высоковязкой нефти. Облегчается и ускоряется ввод в эксплуатацию уже обустроенных промысловых площадей с применением новых тепловых способов увеличения нефтеотдачи.

Одним из факторов, влияющих на механизм нефтеотдачи, является существенное снижение вязкости нефти при увеличении температуры пласта, а другим – характер вытеснения из пор вследствие теплового расширения нефти.

С увеличением температуры уменьшается адсорбционный слой частиц нефти на поверхности пор, вследствие чего проницаемость увеличивается, также поверхностное натяжение нефти уменьшается.

Для конкретных геологических условий решающее значение имеет выбор теплоносителей. Эффективность воздействия на пласт зависит от способа воздействия, характеристик пласта, свойств флюидов, техусловий.

Тепловые методы воздействия на пласт имеют огромное народнохозяйственное значение для увеличения нефтеотдачи на обводненных месторождениях с низким пластовым давлением, где находятся крупные запасы неизвлекаемой нефти [1].

Основными способами разработки месторождений тепловыми методами являются технологии паротеплового воздействия на пласт: циклический, циркуляционный и площадной. Для месторождений высокой неоднородности указанные воздействия на пласт не всегда эффективны, кроме блочно-циклического паротеплового воздействия. Во время остановки паронагнетательной скважины происходит локализация теплового фронта, что ведет к воздействию на микропоровые области. Вследствие включаются механизмы нефтеотдачи и нефть переходит в макропоровые области коллектора. Однако возможны значительные потери тепла в трещиновато-поровых и кавернозных пластах. Имеющийся опыт разработки месторождений показал, что способы теплового воздействия на пласт – паротепловая обработка скважин и блочно-циклический способ паротеплового воздействия на пласт – взаимосвязанные технологии.

С учетом энергозатрат на производство теплоносителя эффективное вытеснение нефти горячей водой или паром достигается при оптимальных для данного условия давлениях нагнетания. Использование различных видов теплоносителей для достижения технологического эффекта желательно обосновывать при проектировании разработки нефтяного месторождения. Для достижения высокой нефтеотдачи необходимо создание таких технологических процессов теплового воздействия, при которых будут задействованы все механизмы вытеснения нефти.

Эффективная разработка залежей тяжелой нефти и природных битумов в обычных геолого-физических условиях (высокая плотность и вязкость флюида, неглубокое залегание, относительно низкие температура и давление и др.) требует решения двух основных задач. Во-первых, нужно значительно повысить подвижность нефти в пластовых условиях и, во-вторых, создать в пласте запас энергии, достаточной для активного притока жидкости к скважинам и подъема ее на поверхность. Одновременно решить эти задачи можно путем применения способов теплового воздействия на пласт [2].

Одним из эффективных методов разработки нефтяной залежи является эксплуатация ее системой горизонтальных скважин. Бурение горизонтальных скважин является перспективным методом увеличения производительности скважин, а во многих случаях и нефтеотдачи пластов.

Горизонтальные скважины обладают рядом преимуществ по сравнению с вертикальными. Одним из них является возможность охвата дренированием значительных площадей. Так, например, если величина интервалов вскрытия вертикальных скважин ограничена толщиной продуктивного разреза, то интервалы вскрытия горизонтальных скважин, из-за отсутствия указанного ограничения, могут быть увеличены в десятки раз. Увеличение дренажной площади может быть достигнуто и сооружением нескольких горизонтальных стволов из одной вертикальной скважины.

Вторым преимуществом является возможность уменьшения конусообразования при эксплуатации залежей с подошвенной водой и повышение тем самым по сравнению с вертикальными скважинами полноты выработки пластов.

Третье преимущество состоит в более эффективном использовании гравитационного оседания тяжелой нефти [3, 4].

Тепловое воздействие через горизонтальные скважины может быть произведено различными способами. Основные методы воздействия на пласт через горизонтальные скважины – нагнетание пара и проведение смешивающегося вытеснения. Добыча битума из горизонтальных скважин может быть произведена при гравитационном режиме потока жидкостей. Для этого в нефтенасыщенной части продуктивного пласта бурятся одна под другой две параллельные скважины. Тепловое воздействие производится в верхнюю скважину путем непрерывной закачки пара. Из прогретой зоны нефть и конденсат стекают в нижнюю горизонтальную скважину.

Этот вариант теплового воздействия является наиболее подходящим для битумных месторождений. Процесс называется гравитационным дренированием с помощью пара или технологией «паровой камеры» [5–7].

При тепловых методах воздействия в качестве теплоносителя в пласт обычно закачивается горячая вода или пар. Технология нагнетания в пласт нагретой воды мало отличается от технологии обычного заводнения, чем этот метод и привлекает. Закачка горячей воды наиболее легко осуществима, однако эффективность вытеснения нефти нагретой водой ниже эффективности вытеснения водяным паром [8].

Вода может быть нагрета до температуры пара или превращена в пар, который является идеальным вытесняющим агентом, поскольку он характеризуется высоким теплосодержанием. Например, вода при температуре 148 °С содержит 630 кДж/кг, а насыщенный пар при той же температуре – 2751 кДж/кг, т. е. более чем в четыре раза. Это еще не означает, что пар отдает пласту больше теплоты, чем то же количество воды. Если пластовая температура равна 65 °С, то 1 кг воды, нагретой до 148,9 °С, передаст пласту 357 кДж, а 1 кг пара при тех же условиях – 2478 кДж, т.е. почти в 7 раз больше.

Теплосодержание пара по сравнению с жидкой фазой значительно выше. Это различие равно скрытой теплоте парообразования. Из-за низкого удельного количества теплоты горячей воды для разогрева типичного пласта до температуры, близкой к температуре закачиваемой воды может потребоваться 2,5...3,0 поровых объема горячей воды [9].

Известно, что водяной пар, обладающий большей энтальпией по сравнению с горячей водой, обеспечивает лучшие показатели по коэффициенту вытеснения и нефтеотдачи. Практический интерес представляет сопоставление вариантов вытеснения нефти паром различной степени сухости и горячей водой.

Зависимость накопленной добычи битума от сухости пара

Сухость пара, доли ед.	Накопленная добыча битума, тыс. т
0,1	34,14
0,2	37,18
0,3	40,17
0,4	42,36
0,5	44,18
0,6	45,74
0,7	46,92
0,8	47,84
0,9	48,13

Но осуществить закачку пара со степенью сухости равной 0,9 крайне сложно. Потери в стволе скважины неизбежны. Максимально вероятное значение качества пара равно 0,8...0,7. Даже при минимальной сухости пара 0,1 доли ед. и при максимальной температуре горячей воды, накопленная добыча битума при закачке пара больше почти в 2 раза. Рекомендуется использовать в качестве теплоносителя пар.

Литература:

1. Байбаков Н.К., Гарушев А.Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1988. -343 с.
2. Хисамов Р.С., Насыбуллин А.В.. Моделирование разработки нефтяных месторождений. М: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2008. – с.
- 3.. Кочешков А.А., Тарасов А.Г. О коэффициенте вытеснения нефти повышенной вязкости горячей водой / РНТС. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1976, – № 8 С. 43–45.
4. Мартос В.Н. Разработка залежей тяжелых и вязких нефтей. М., ВНИИОЭНГ, 1982. Обз. Информ. Сер. «Нефтепромысловое дело».
5. Butler R.M. The Potential for Horizontal Wells for Petroleum Production // Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 28, May–June 1989.
6. Bulter R.M. Steam Assisted Gravity Drainage – Concept, Development, Performance and Future // Journal of Canadian Petroleum Technology. vol.33, No.2, February 1994.
7. Isaacs, E.E., Cyr, T., His, C, and Singh, S. Recovery methods for heavy oil and bitumen in the 21st century: presented at the 7th UNITAR International Conference on Heavy Oil and Tar Sands, Beijing, China. 1998.
8. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1988. – 422с.
9. Антониади Д.Г. Научные основы разработки нефтяных месторождений термическими методами. – М.: Недра, 1995.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГЛАУКОНИТОВ

Гусейнов А.А.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН

e-mail: guseinov_abdulla@mail.ru

Аннотация

В работе представлены некоторые результаты исследования температурной зависимости электропроводности минерала глауконита из класса слоистых силикатов, который в силу своей широкой распространенности и особенности структуры и состава является индикатором эволюции осадочного процесса. Установлены характерные особенности изменения электропроводности с температурой, характеризующие кристаллохимические и генетические особенности минерала.

Решение фундаментальных проблем и задач прикладного характера при изучении состояния земных недр и происходящих там процессов требует всестороннего изучения физических свойств геоматериалов. В этом плане исследование электрических свойств минералов и горных пород является одной из важнейших задач, так как высокая чувствительность электропроводности этих материалов к температуре, вещественному составу, к физико-химическим и фазовым превращениям обуславливают широкое применение результатов этих исследований в геотермии, геофизике, геологии, сейсмологии, геохимии, горном деле и т.д. Это даёт принципиальную возможность оценивать абсолютные температуры во всем разрезе геосфер, а также делать некоторые принципиальные выводы о физико-химической природе протекающих там процессов исходя из данных об изменении удельной проводимости и руководствуясь некоторой петрологической моделью.

В настоящем сообщении мы рассмотрим некоторые вопросы, касающиеся диагностического характера параметров электропроводности минерала глауконита, относящегося к слоистым силикатам. Глауконит в силу своей широкой распространенности и лабильности кристаллохимического состава является уникальным минералом, способным отражать различные черты своеобразия и эволюции осадочного процесса в истории развития Земли [1]. Глаукониты в последнее время привлекают внимание исследователей в связи с их обнаружением в современном осадочном слое окраинных областей океанов, в рифтовых зонах в парагенезе с металлоносными осадками; в осадочных отложениях они встречаются в разнообразных литологических типах пород во всем разрезе осадочного чехла земной коры от рифея (от 1650 до 650 млн. лет) и до современных осадков океанов [2].

Несмотря на значительный интерес широкого круга исследователей, электрические свойства глауконитов практически не изучены. Впервые температурная зависимость электропроводности глауконитов была исследована нами и основные результаты были опубликованы в журнале «Физика Земли» [3].

Глауконит относится к диоктаэдрическим слюдам, характеризуется широким изоморфным вхождением атомов Fe, Mg и Al в октаэдрический слой, что обуславливает существование разновидностей минерала при преобладании одного из этих катионов [4]. Исследованные нами глаукониты представлены образцами из Сибири (Б. Патом, 3-ХІІ-27, ст. 655), Эстонии (Маарду) и Дагестана (3-16, 28-1, 28-2, 36-2, 37-1, 39-4). Подробное геологическое и минералогическое описание этих минералов приведено в работе [1].

Так как пробы исследуемого минерала по своей природе представляют собой мелкий порошок, то образцы для исследования электропроводности в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм изготавливались прессованием порошка глауконита фракции около 0.15 мм в специальной пресс-форме. Измерения электропроводности проведены в интервале 100-1000 °С. Дифференциальный термический анализ глауконитов проведен на установке ПРТ-1000 при скорости нагрева образца 40 °С в минуту.

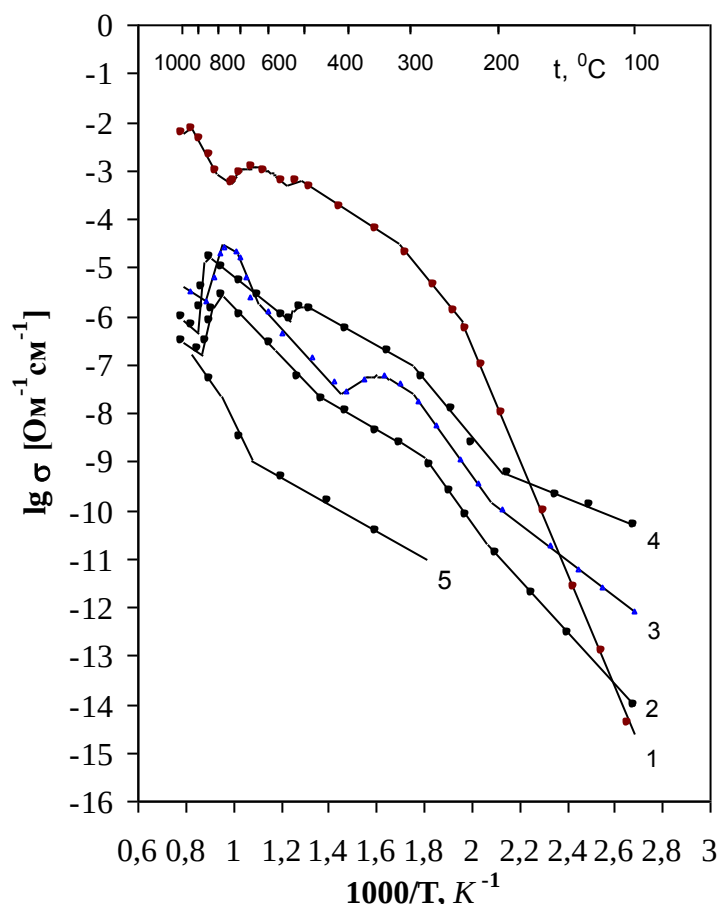


Рис.1. Зависимость электропроводности глауконитов от температуры: 1 – 3-ХП-27; 2 – 28-2; 3 – 36-2; 4 – Эстония; 5 – обратный ход (Эстония)

Экспериментальный материал представлен на рис. 1. Во избежание загромождения рисунка представлены типичные графики части образцов. Зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ для исследованных образцов глауконитов в интервале 100-1000 °С представляют семейство прямых, проявляющих изломы довольно сложного характера. Электропроводность исследованных глауконитов меняется в среднем от 10^{-12} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 100 °С до 10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 1000 °С. Исключение составляет один образец 3-ХП-27, проводимость которого значительно выше остальных при температурах, превышающих 200 °С.

Кривая изменения электропроводности глауконитов при остывании образца от 1000 °С не совпадает с первоначальной при нагревании и смещается в область более низких значений σ . Это является свидетельством необратимости изменений, происходящих в минерале при нагревании. Здесь необходимо отметить один интересный факт: экспериментальный материал свидетельствует, что кривые электропроводности при обратном хода температуры смещаются в сторону более низких значений проводимости в диоктаэдрических слюдах – в мусковите и глауконите, а в триоктаэдрических слюдах – в биотите и флогопите смещаются в область более высоких значений проводимости.

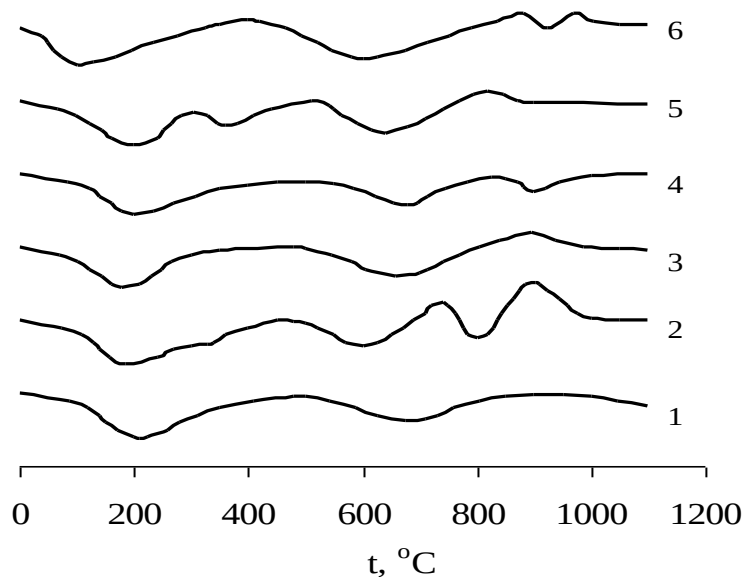


Рис. 2. Термограммы дифференциального термического анализа (ДТА) глауконитов: 1 – 28-2; 2 – 3-16; 3 – 28-1; 4 – 39-4; 5 – 37-1; 6 – Эстония

Характерной особенностью графиков $\lg \sigma = f(1/T)$ являются изломы в области 200, 300, 500 и 800 °С. Для выяснения природы явлений, приводящих к указанным изломам, проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) глауконитов. Типичные кривые ДТА некоторых исследованных образцов представлены на рис. 2, полученные результаты соответствуют данным других авторов [5].

Как видно из рисунка, для всех исследованных глауконитов обязательны по меньшей мере два эндотермических эффекта: первый в области 150-200 °С, второй наблюдается при 550-600 °С. Кроме этих двух эффектов, в некоторых случаях наблюдается наличие третьего эндотермического эффекта в интервале 750-950 °С, который выражен слабее предыдущих. Эти эффекты обусловлены следующими причинами: первый – выделением молекулярной воды; второй – разрушением гидроксильных групп в структуре минерала; третий эффект, который проявляется не во всех случаях, объясняется разрушением кристаллической решетки глауконита и перекристаллизацией в другие минеральные фазы [5, 6].

В рассматриваемом интервале температур 100-1000 °С изменение величины электропроводности девяти образцов глауконитов из исследованных десяти составляет в среднем около 7 порядков, а для образца 3-ХП-27 это изменение составляет около 10 порядков. Поэтому сначала рассмотрим свойства группы образцов из этих девяти глауконитов.

Как видно из рисунков 1, зависимость удельной электропроводности исследованных глауконитов от температуры состоит из нескольких прямолинейных участков, подчиняющихся экспоненциальной зависимости

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_0 / kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана, E_0 – энергия активации, T – абсолютная температура. В некоторых случаях эта зависимость нарушается в областях с аномальным уменьшением σ при увеличении температуры T , анализ такого поведения изменения проводимости будет проведен ниже.

Наблюдаемые во всех образцах низкотемпературные изломы при 200 °С следует связывать, с эндотермическим эффектом дегидратации, обусловленным выделением молекулярной

воды из минералов при этой же температуре. На основании спектральных измерений в условиях вакуума глауконита "Эстония", что соответствует условиям нашего эксперимента, было установлено, что при 200 °С эта вода уходит полностью из минерала [7]. Вследствие этих процессов происходят изменения в механизме электропроводности, приводящие к изломам и увеличению угла наклона зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ при 200 °С во всех образцах, кроме глауконита 39-4, у которого угол наклона уменьшается. Возможно, это связано с повышенным содержанием в этом образце катионов Fe^{2+} (почти в 3 раза), активно участвующих в термических процессах в гидроксилсодержащих минералах.

Как известно, в содержащих ОН-группы кристаллических структурах дегидроксиляция, при которой происходит удаление протонов разрушенных гидроксильных групп, и окисление двухвалентного железа, взаимосвязаны. В глауконитах водород выделяется при температурах постадийного окисления железа около 300 и 500 °С [4]. В глауконите "Эстония" при температуре 320 °С разрушается около четвертой части гидроксильных групп [7]. Согласно полученным результатам, при температуре первой стадии выделения протонов и окисления железа линии проводимости глауконитов претерпевают излом. Процессу потери ОН-групп минералами предшествует делокализация протонов, которая рассматривается как уход водородного иона от "кислорода-хозяина", остающегося в прежней позиции [8], что вместе с происходящим при этом частичным окислением железа приводит к изменению зарядового равновесия слоев слюды. Вполне логично сделать вывод, что эти термические процессы приводят к изменению параметров проводимости и появлению изломов в области 300 °С. Из рис. 1 видно, что температуры этих изломов разные для каждого образца. Это различие обусловлено, по нашему мнению, структурной неэквивалентностью ОН-групп относительно октаэдрических катионов, которое имеет место, согласно [9], во всех слоистых силикатах.

Наибольший интерес представляют эффекты в области 400-500 °С, где зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ претерпевает излом с увеличением угла наклона (обр. 28-1, 28-2, 37-1, 39-4, ст. 655) или проявляется как характерный горб с аномальным уменьшением σ при возрастании T (обр. 36-2, 3-16, Б. Патом, "Эстония" и 3-ХП-27). Нормальные изломы в первом случае связаны с дегидратацией и окислением железа на второй стадии, когда гидроксилы полностью покидают структуру глауконита, что зафиксировано в виде эндотермического эффекта на термограммах (рис. 2). Эти изломы при 500 °С проявляются в глауконитах с заметным преобладанием содержания железа над алюминием (содержание Al_2O_3 около 5%). Определяемые из экспериментальных графиков значения энергии активации проводимости E_0 выше этих изломов возрастают, что можно связать как с увеличением взаимопритяжения между межслоевыми катионами и трехслойными пакетами минерала при удалении из структуры протонов [10], так и возрастанием заряда слоев при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} . Окисление железа и разрушение гидроксильных групп в глауконитах, как и в других слюдах, сопровождаются выделением водорода, аргона и азота, температура протекания этих процессов варьирует в зависимости от кристаллохимических особенностей минералов [4], что находит свое отражение на расположении изломов, соответствующих этим процессам, на кривых электропроводности глауконитов. Учитывая важность проблемы сохранности радиогенного аргона в глауконитах для калий-аргонового метода абсолютного датирования [11], установленные нами закономерности могут быть использованы для определения температуры начала выделения аргона из структуры глауконита при нагревании.

Для электропроводности глауконитов с повышенным содержанием Al_2O_3 (более 10%), которые принято иногда называть сколитами, в области 500 °С характерны отмеченные выше аномальные горбы, подобные аномальному изменению зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ в мусковитах. Такое изменение проводимости можно объяснить механизмом, аналогичным действующему при электропроводности в мусковитах [12], что обосновывается следующими фактами: 1. Из мессбауэровских спектров глауконитов следует наличие мусковитоподобных доменов в 2:1 слоях его структуры [13]. 2. Анализ термических исследований показывает, что при нагревании в мусковитах и алюминиевых глауконитах (сколитах) имеет место одинаковый характер структурных изменений [14].

Согласно [1, 4], богатые алюминием глаукониты характеризуются более высокой, чем другие, степенью окристаллизованности зерен, которая повышается с возрастом минерала. Исследованные нами сколиты имеют следующие возраста: 36-2 - верхний мел; 3-16 - нижний мел; "Эстония" - нижний ордовик; Б. Патом и 3-ХП-27 - венд. Согласно результатам настоящей работы, в такой же последовательности располагаются на графиках $\lg \sigma = f(1/T)$ (рис. 1) аномальные области в сколитах по мере возрастания температуры, т.е. чем древнее сколит, тем при более высокой температуре расположен аномальный участок его электропроводности. Это важный результат, позволяющий использовать исследование электропроводности как экспресс-метод для оценки кристаллохимических особенностей глауконитов и сравнения их геохронологических характеристик.

Анализ результатов исследования электропроводности глауконитов также показал, что для расширения диагностических свойств глауконитов представляет интерес факт зонального распределения глауконитов в пределах одного осадочного бассейна. Как было установлено в [4], обычно наиболее железистые глаукониты концентрируются вблизи прибрежной линии, а нарастание содержания алюминия в минерале происходит по мере продвижения к центру бассейна. На основании этого можно заключить, что при исследовании электропроводности глауконитов, взятых в пределах определённого осадочного бассейна, образцы, приуроченные к центральной его части, на зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$ в области 500 °С будут наблюдаться характерные области нелинейного изменения температурной зависимости электропроводности.

Литература:

1. Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука. 1977. 319 с.
2. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Слоистые силикаты в земной коре. Сообщение 2 // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 3-16.
3. Гусейнов А.А. Исследование электропроводности глауконитов в условиях температурного воздействия // Физика Земли. 2000. № 6. С. 77-82.
4. Минералогия и геохимия глауконита. Под ред. Николаевой И.В., Архипенко Д.К. Новосибирск: Наука. 1981. 112с.
5. Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях / Под ред. Яншина А.Л. М.: Наука. 1971. 119 с.
6. Логвиненко В.А., Николаева И.В., Каменева М.Ю. Изучение процессов дегидратации минералов группы глауконита методом термогравиметрии в квазистационарных условиях // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов. Тр. института геологии и геофизики. Выпуск 610. Новосибирск: Наука. 1985. С. 143-150.
7. Юхневич Г.В., Казаков Г.А., Корякин А.В. Формы водородных соединений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кристаллической решетки при нагревании // Проблемы геохимии. М: Наука. 1965. С. 494-501.
8. Fripiat J.J., Rouxhet p., Jacobs H., Telli A. Proton delocalization in micas // Amer. Miner. 1965. V. 50. № 11-12. P. 1937-1958.
9. Матяш И.В., Калиниченко А.М., Зайдис Б.Б. и др. Протонный магнитный резонанс слюд // Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка. 1972. № 6. С. 76-81.
10. Дриц В.А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд // В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука. 1971. С. 96-110.
11. Odin G.S., Matter A. De glaukoniarum origine // Sedimentology. 1981. V. 28. № 5. P. 611-641.
12. Гусейнов А.А., Батырмурзаев А.С. Особенности электропроводности мусковитов при высоких температурах // Докл. АН СССР. 1989 б. Т. 304. № 1. С. 58-60.
13. Daynyak Lydia G., Drits V. A. Interpretation of Mossbauer spectra of nontronite, celadonite, and glauconite // Clays and Clay Miner. 1987. V. 35. № 5. P. 363-372.

14. Каменева М.Ю., Ковалева Л.Т., Николаева И.В., Логвиненко В.А. Структурные изменения минералов группы глауконита при нагревании в квазиизотермических условиях // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов. Тр. института геологии и геофизики. Выпуск 610. Новосибирск: Наука. 1985. С. 135-143.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЛИНЫ

Рамазанова А.Э.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, г.Махачкала

Аннотация

Исследована эффективная теплопроводность осадочных горных пород – глины в условиях высоких давлений до 250 МПа и температур (273-523)К. Обсуждаются закономерности изменения процессов теплопереноса в неупорядоченной структуре под воздействием температуры и давления.

Введение

Повышение важности фундаментальных и прикладных геотермических и петрофизических исследований осадочных бассейнов привело к необходимости значительно повысить уровень достоверности информации о тепловых свойствах осадочных пород.

При отсутствии в настоящее время достаточно надежных средств измерений тепловых свойств в скважинах изучение этих свойств сводится к массовым измерениям при нормальных термобарических условиях с последующим изучением влияния пластовых давлений и температур на отдельных образцах. В связи с этим актуальной задачей геотермических и петротепловых исследований является повышение уровня экспериментальных теплофизических исследований осадочных пород на керне лабораторными методами при нормальных условиях.

Экспериментальные исследования влияния всестороннего давления на физические свойства твердых тел имеют важное значение как для теории теплопереноса, так и для практики их технического применения. Под действием всестороннего сжатия меняются такие параметры кристаллической решетки как межатомные расстояния, амплитуда и частота колебания атомов и упругие параметры, которые приводят к изменению энергетического спектра фононов и возникновению и движению дефектов, влияющих на кинетические явления. Изучение этих процессов дает ценную информацию, позволяющую углубить и расширить теоретические представления о характере физических процессов в конденсированных средах. Такие исследования позволяют оценить тепловые свойства горных пород и величины теплового потока на различных глубинах Земной коры и получить новые данные о закономерностях изменения теплофизических свойств пористых сред и горных пород в условиях их естественного залегания.

Исследование теплофизических свойств горных пород при высоких термобарических параметрах представляет большой интерес для различных разделов науки о Земле. Постановка и решение прикладных задач геотермии, геотермальной энергетики, а также энергетики геодинамических процессов в коре Земли основываются на конкретных данных о теплопроводности горных пород при высоких температурах и давлениях.

Результаты эксперимента

В данной работе представлены экспериментальные данные по влиянию гидростатического давления до 250 МПа в области температур 273-523 К на теплопроводность образцов осадочной горной породы – глины.

Глины относятся к полезным ископаемым, имеющим большое практическое значение, и добываются в больших количествах.

Глины являются одним из наиболее распространенных типов горных пород, составляющих до 11% всего объема земной коры. Они обладают высокой адсорбционной способностью, и их успешно применяют для очистки масел, красок, отбеливания тканей, а также как естественные экологические барьеры для борьбы с распространением техногенных загрязнений. Несмотря на столь широкое использование, все еще существует много вопросов, связанных с особенностями поведения глинистых пород.

Все важнейшие физико-химические и технологические свойства глины и глинистых пород (пластичность, набухание, усадка, спекаемость, огнеупорность, вспучивание, адсорбция) зависят главным образом от минерального, гранулометрического и химического состава. Глины образованы чрезвычайно мелкими по размеру микрокристаллами глинистых минералов, которые во многом определяют свойства этих пород. Глинистые минералы относятся к группе слоистых и слоисто-ленточных силикатов. Высокая дисперсность глинистых минералов является их естественным физическим состоянием. Обычно размер микрокристаллов этих минералов в глинах не превышает нескольких микрон.

Другим важным фактором, определяющим свойства глинистых пород, является их структура. Под структурой понимают размер, форму, характер поверхности и количественное соотношение структурных элементов, их ориентацию в пространстве и тип структурных связей [1].

Изучение структуры горных пород проводится на макро- и микроуровнях. На первом выявляют все особенности строения породы визуально, а на втором - с помощью оптических и растровых электронных микроскопов.

Важным свойством глинистых пород является их набухаемость, которую необходимо учитывать при проведении строительных работ и эксплуатации инженерных сооружений. Под набухаемостью понимают способность глинистых пород увеличивать объем в процессе взаимодействия с водой или водными растворами [2]. Процесс набухания сопровождается увеличением влажности, объема породы и возникновением давления набухания. Подобные изменения микроструктуры обуславливают высокую пористость набухших глин, которая в конце процесса набухания может достигать 85-90%.

Определение сжимаемости пород может проводиться в лабораторных условиях при компрессионных испытаниях небольших по размеру образцов. В результате этих экспериментов определяется модуль деформации, с помощью которого можно рассчитать осадку глинистой породы под действием веса сооружения. Особую трудность представляет рассмотрение прочностных свойств глинистых пород в связи с их специфическим поведением при взаимодействии с водой. Хорошо известна потеря прочности при увлажнении глин, когда они из плотных и высокопрочных пород превращаются в пластичные или жидкотекучие тела.

Результаты экспериментальных исследований по влиянию высоких температур 273-523K и давлений до 250 МПа на эффективную теплопроводность образцов глины (м/р Сухомское нефтегазовое, г/з 1120-1125 м, пористость $k=12\%$) представлены в таблице 1,2 и на рисунках 1-4.

Для измерения теплопроводности был использован один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме [3,4].

Зависимость теплопроводности глины от температуры при атмосферном давлении может быть описана равенством

$$\lambda(T)=CT^n$$

Рост температуры от 275 до 523 К приводит к линейному увеличению $\lambda_{эф}$ на 32% при атмосферном давлении (рис.1), что указывает на содержание в исследованных образцах вещества в аморфном состоянии.

Таблица 1.

Теплопроводность глины в зависимости от температуры и давления

Т, К	Р, МПа						λ_p / λ_0
	0.1	50	100	150	200	250	
275	1.93	2.40	2.54	2.59	2.60	2.62	1.36
323	2.06	2.51	2.60	2.63	2.64	2.66	1.29
373	2.20	2.61	2.68	2.71	2.72	2.73	1.24
423	2.34	2.64	2.70	2.73	2.74	2.76	1.18
473	2.48	2.70	2.75	2.77	2.78	2.79	1.13
523	2.62	2.76	2.79	2.80	2.81	2.82	1.07
n	0.47	0.22	0.13	0.12	0.12	0.11	
C	0.14	0.72	1.27	1.32	1.33	1.39	

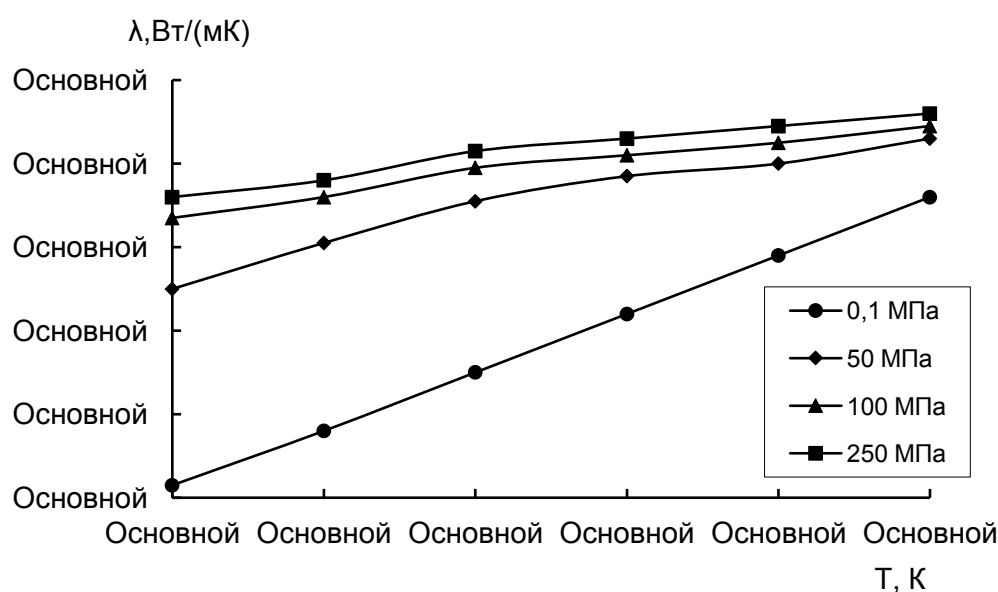


Рис.1. Зависимость теплопроводности глины от температуры при различных давлениях

Полученное положительное низкое значение $n=0.47$ (таблица 1) указывает на наличие в образце соединений с разной степенью кристаллизации и на содержание в исследованных образцах большого количества вещества в аморфном состоянии [5]. Это приводит к разным механизмам теплопереноса (волновому и активационному). А также низкое значение $n=0.47$ говорит о том, что в данной горной породе тепловые волны испытывают сильное дополнительное сопротивление на дефектах и структурных неоднородностях.

Как показывает опыт, по величине и знаку показателя степени n в уравнении $\lambda(T)=CT^n$ можно классифицировать горные породы по его кристаллическому состоянию и дефектности структуры. Анализируя поведение температурной зависимости эффективной теплопроводности горных пород из работ [5-9] и наших экспериментальных данных можно сделать вывод, что для горных пород, содержащих в своей структуре как кристаллические, так и аморфные соединения, показатель n может принимать положительные и отрицательные значения (от -0.5 до + 0.5).

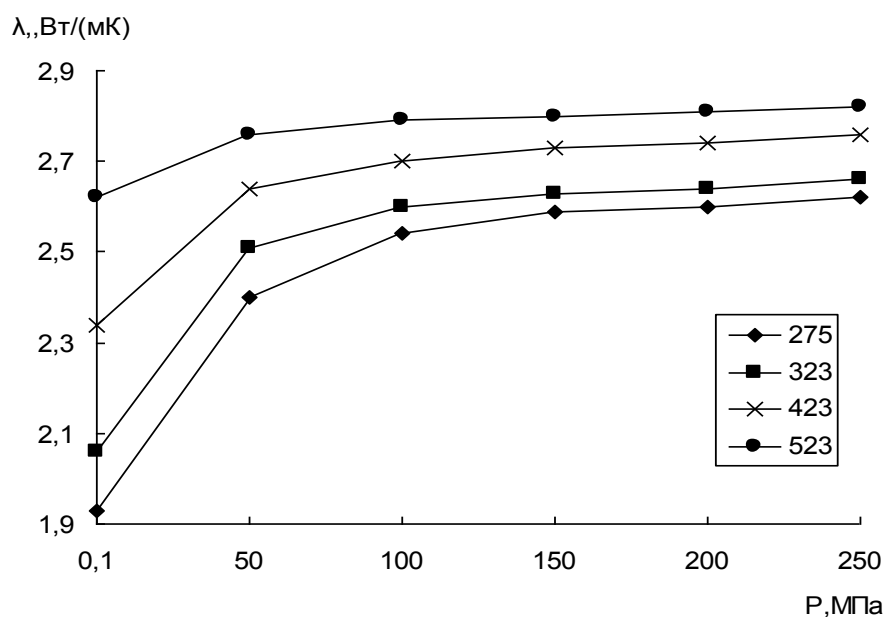


Рис.2. Зависимость теплопроводности глины от давления при различных температурах

Влагонасыщенный образец не удалось измерить из-за его набухаемости и изменения размеров в течение всего периода эксперимента.

Маслонасыщение образцов глины приводит к увеличению теплопроводности на 8% (таблица 2, рис.3,4).

Таблица 2.

Теплопроводность (Вт/мК) маслонасыщенной глины от давления и температуры

T, К	P, МПа						λ_p / λ_0
	0.1	50	100	150	200	250	
275	2.42	2.61	2.81	2.94	2.98	3.05	1.36
323	2.54	2.73	2.9	3.04	3.08	3.13	1.29
373	2.65	2.84	2.99	3.13	3.17	3.21	1.24
423	2.75	2.94	3.06	3.21	3.25	3.28	1.18
473	2.84	3.03	3.13	3.28	3.32	3.35	1.13
523	2.93	3.12	3.2	3.35	3.39	3.41	1.07
n	0.294	0.274	0.199	0.208	0.198	0.171	
C	0.4647	0.5595	0.9195	0.953	0.9798	1.1646	

Гидростатическое давление приводит к нелинейному росту теплопроводности образцов глины, а именно, в начале наблюдается интенсивный рост, а далее слабое линейное увеличение и плавный переход на насыщение, причем максимальный рост теплопроводности наблюдается до давлений $P=100$ МПа.

Вместе с тем давление значительно ослабляет температурную зависимость теплопроводности глины и влияет на величину n и C , о чем свидетельствует уменьшение значения n в газонасыщенном образце от 0.47 при атмосферном давлении до 0.11 при $P=250$ МПа (табл.1) и в маслонасыщенном образце от 0.29 при атмосферном давлении до 0.17 при $P=250$ МПа (табл.2)

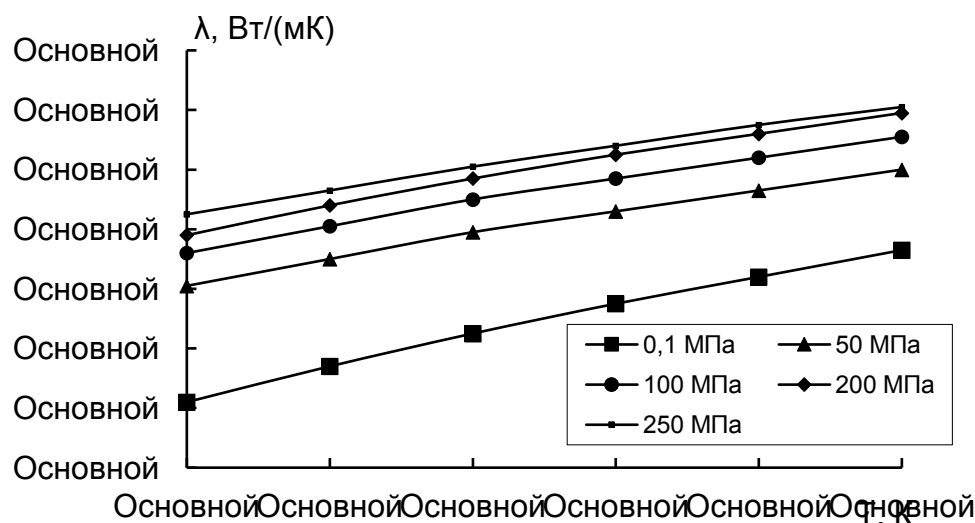


Рис.3. Зависимость теплопроводности маслонасыщенной глины от температуры При различных давлениях

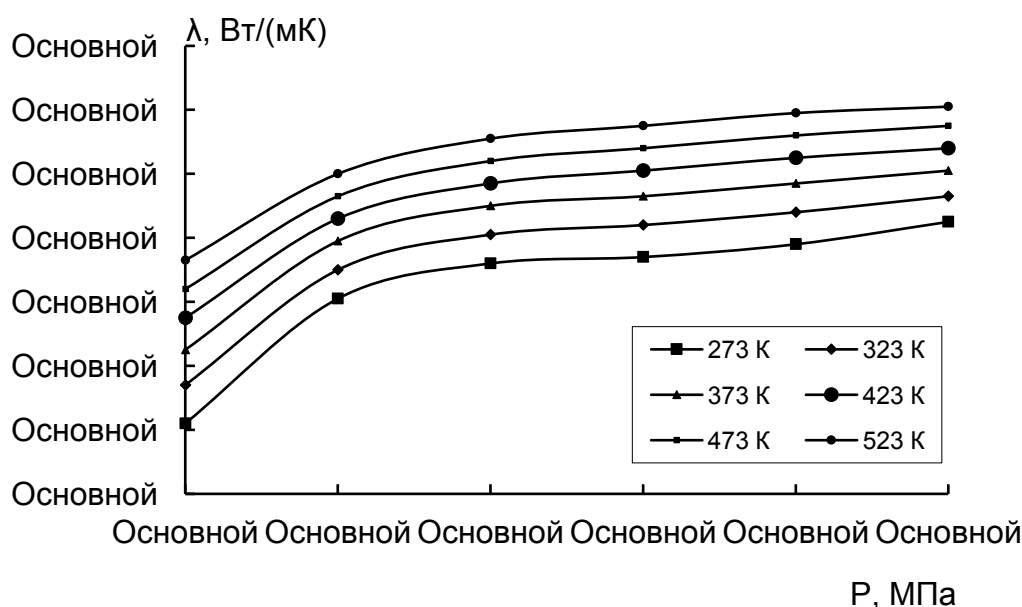


Рис.4. Зависимость теплопроводности маслонасыщенной глины от давления при различных температурах

Из работ [10,11] следует, что такое уменьшение значения показателя степени n может указывать на то, что под давлением возникают процессы дополнительного рассеяния тепловых волн. Учитывая сказанное выше, влияние давления и температуры на эффективную теплопроводность образцов песчаника можно описать уравнением

$$\lambda_{\text{ф}}(P, T) = C(P)T^{n(P)},$$

где $n(P) = n - \alpha P$, $\alpha = dn/dP$. Значения $n(P)$ и $C(P)$ представлены в таблицах 1 и 2.

Выводы

1. Теплопроводность твердых тел является чувствительным параметром к наличию в них дефектов кристаллической решетки и описывается равенством: $\lambda(T) = CT^n$, в котором знак и величина показателя степени n играют существенную роль в определении степени кристаллизации вещества.

2. Низкие значения показателя $n=0.2-0.5$ указывают на то, что в данных горных породах тепловые волны испытывают достаточно сильное рассеивание на дефектах и структурных неоднородностях.

3. Гидростатическое давление приводит к нелинейному росту теплопроводности глины. Максимальный рост теплопроводности наблюдается в области давлений 80-100 МПа. Ослабление роста эффективной теплопроводности образцов глины выше 100 МПа объясняется процессами дополнительного рассеяния тепловых волн.

Литература

1. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
2. Грунтоведение. Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1983. 389 с.
3. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. 1973. Т.5. В.5. С.1512-1515.
4. Эмиров С.Н. Рамазанова А.Э. Тепловые свойства твердых тел в условиях высоких давлений и температур. Ж. Мониторинг. Наука и технологии. 2009. № 1. С.37-42.
5. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 1124 с.
6. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 535 с.
7. Девяткова Е.Д., Смирнова И.А. О температурной зависимости теплового сопротивления некоторых кристаллов вблизи температуры Дебая // ФТТ. 1962. Т.4. В.9. С.2507-2513.
8. Петров А.А., Цыпкин Н.С., Селезнев В.Е. Общие закономерности теплопроводности решетки кристаллов при высоких температурах // Сборн. докл. V ECTDS. Москва, 1976. С.1-3.
9. Петров А.А., Цыпкин Н.С., Логачев Ю.А. Температурная зависимость щелочно-галогенидных солей при повышенных температурах // ФТТ. 1974. Т.16. С. 65-69.
10. Лебедев Т.С., Шаповал В.И., Правдивый А.А. Теплофизические измерения минерального вещества при высоких давлениях и температурах // Геофиз. журнал. 1979. 1. N2. С.17-26.
11. Маслеников А.И., Ганиев Ю.А. Влияние давления и температуры на теплопроводность горных пород // Проблемы горной теплофизики. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1973. С.38-40.

О ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОДЗЕМНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННО-КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ В ЭКОТЕХНОЛОГИЯХ

Соболева Е.Б.

ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН;
Москва, Россия; 119526, пр-т Вернадского, 101, корп. 1; e-mail: soboleva@ipmnet.ru

Аннотация

Обсуждаются современные подходы к численному моделированию концентрационно-конвективных течений в подземных хранилищах углерода и геотермальных резервуарах на основе гидродинамических моделей. Приводятся результаты численного моделирования переноса солей конвективными течениями воды в прямоугольном пористом резервуаре, содержащем клиновидную область пониженной проницаемости.

Введение. В настоящее время проблемы разумного энергопользования и экологической безопасности становятся все более актуальными. Из-за выброса в атмосферу углекислого газа, образующегося при сгорании углеводородов, и действия парникового эффекта климат Земли теплеет. Такой результат антропогенной деятельности может привести к необратимым климатическим изменениям и экологической катастрофе. Решение этой глобальной проблемы

подразумевает активное использование альтернативных возобновляемых источников энергии и совершенствование технологий улавливания и захоронения углекислого газа.

Планета Земля является практически неиссякаемым источником энергии. Температура недр увеличивается по направлению к центру из-за горячего ядра, геотермический градиент составляет примерно 20-30 °С/км. На глубине нескольких километров температура достигает 450-550 °С. Извлечение геотермальной энергии – это одно из перспективных направлений альтернативной энергетики [1, 2]. В 99 % случаев используется петротермальная энергия: под землю закачивается жидкость, которая нагревается от горячих горных пород, затем извлекается на поверхность, отдавая для полезного использования полученное под землей тепло. Исходно в качестве геотермальной жидкости рассматривали воду, недавно стали предлагать CO₂ в сверхкритическом состоянии (СК-CO₂) и воздух [3]. Наличие солей в геотермальной жидкости нежелательно, поскольку они вызывают коррозию оборудования. С этой точки зрения информация о миграции солей весьма актуальна.

В настоящее время недра Земли рассматриваются и как хранилище для CO₂ [4]. В одной из технологий секвестрации углерода газ CO₂ опускается на большие глубины, где из-за высоких значений температуры и давления переходит в жидкоподобное сверхкритическое состояние. Для долгосрочного захоронения СК-CO₂ закачивают в естественные резервуары с пластовой водой, где он растворяется в воде. Полученный раствор имеет плотность больше, чем у чистой воды, поэтому надежно удерживается силой тяжести на глубине.

Проблемы выбора оптимальных условий функционирования геотермальных систем и хранилищ СК-CO₂ приводят к сходным гидродинамическим задачам, в частности, к задаче о переносе примесей естественными концентрационно-конвективными течениями. Если рядом с геотермальным резервуаром находятся залежи кристаллической соли, то при движении воды соль растворяется, плотность жидкости увеличивается. Образуется жидкость с градиентом плотности; аналогичный процесс происходит при растворении в воде СК-CO₂. Когда над менее плотной жидкостью располагается более плотная жидкость, то она стремится опуститься под действием силы тяжести, приводя к развитию естественно-конвективного течения. Оценки показали, что возникающие неоднородности плотности, обусловленные градиентами концентрации примеси, могут существенно превосходить неоднородности плотности, возникающие из-за расширения жидкости при наличии геотермического градиента [5]. Это значит, что влиянием температурного фактора можно пренебречь и рассматривать концентрационную конвекцию в изотермической среде. Такой подход осуществляется в настоящей работе. Цель работы – численное исследование концентрационно-конвективных течений в неоднородной пористой среде в применении к экотехнологиям.

1. Постановка задачи и направления исследований.

Задача о концентрационной конвекции в пористой среде в простой и очевидной постановке заключается в следующем. Имеется двумерный горизонтальный пористый слой, заполненный исходно неподвижной однокомпонентной жидкостью; обычно рассматривается прямоугольный резервуар как часть бесконечного слоя (рис. 1). Пористая среда гомогенна и характеризуется постоянной пористостью и проницаемостью. На верхней границе поддерживается постоянная концентрация примеси (обычно равная концентрации в насыщенном растворе), что моделирует близкое расположение ее источника. Примесь начинает растворяться и диффундировать вниз от верхней границы, образуя около нее более плотный слой (плотность раствора пропорциональна концентрации растворенной в нем примеси), который располагается над менее плотной жидкостью. В определенный момент такая конфигурация становится неустойчивой в поле силы тяжести, малые возмущения нарастают и формируется естественно-конвективное движение.

Для описания конвекции используется гидродинамическая модель, которая включает уравнения неразрывности, Дарси и переноса примеси; модель дополняется уравнением состояния, связывающим плотность раствора с плотностью растворенной примеси. Система уравнений имеет вид [6]:

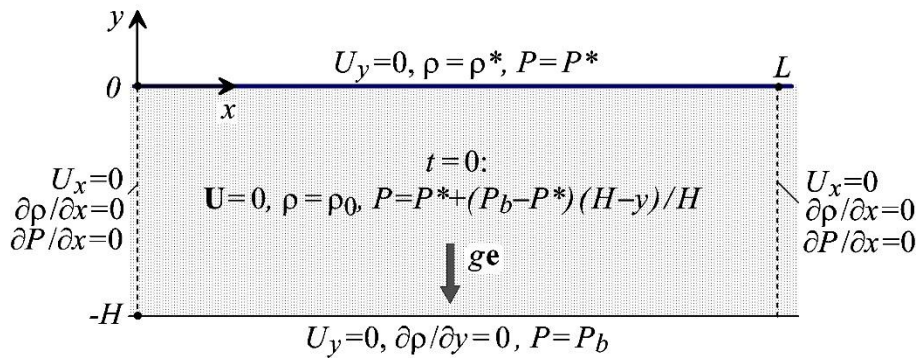


Рис.1. Постановка задачи

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (1)$$

$$\mathbf{U} = -\frac{\kappa}{\mu_s} (\nabla P - \rho g \cdot \mathbf{e}) \quad (2)$$

$$\phi \frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho_c = \nabla (\phi D \nabla \rho_c) \quad (3)$$

$$\rho = \rho_0 + \alpha \rho_c \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{U} = (U_x, U_y)$, P , ρ , ρ_c - скорость фильтрации, давление, плотности раствора и растворенной примеси; индекс «с» указывает на растворенную примесь. Плотность чистой жидкости ρ_0 считается постоянной. Физические свойства задаются с помощью κ , ϕ , μ_s , α , D , которые представляют собой проницаемость и пористость твердой матрицы, коэффициенты динамической вязкости и соленостного расширения жидкости, диффузии примеси; g – ускорение силы тяжести Земли, $\mathbf{e}$ - единичный вектор, сонаправленный с силой тяжести.

В начальный момент примеси в области нет, движение отсутствует, давление линейно увеличивается книзу (гидростатический эффект). Начальные и граничные условия показаны на рис. 1. Индексы «*», «b» соответствуют значениям на верхней и нижней границах области.

Сформулированная задача решалась аналитически и численно. Первые работы [7, 8], показали, что массоперенос в концентрационно-конвективных течениях может быть весьма существенным. Это подтолкнуло к расширению исследований и рассмотрению тех или иных факторов, которые не учитывались в упрощенной модели. Для приближения к реальным условиям можно выделить следующие направления.

1) *Учет неоднородности и анизотропности пористой среды.* Выбирались разные значения коэффициентов проницаемости в горизонтальном и вертикальном направлении [9], рассматривался горизонтальный внутренний слой с другими пористостью и проницаемостью [5, 10]. Может рассматриваться дискретный набор слоев с разными свойствами или твердая матрица с непрерывно меняющимися свойствами [11], а также неслоистая структура.

2) *Более точные граничные условия на источнике.* Наличие источника примеси обычно задается граничными условиями 1-го рода, причем часто концентрация примеси равна концентрации насыщения. Это соответствует бесконечной скорости растворения соли или подачи CO_2 . Следует учитывать кинетику растворения соли или реальную скорость поступления CO_2 к границе резервуара.

3) *Усложнение гидродинамической модели.* Проводился учет гидродинамической дисперсии [12-14]. В определенных случаях следует включить сжимаемость жидкости, что особенно актуально для СК- CO_2 и воздуха [3]. При описании сжимаемой жидкости к гидродинамической модели добавляется уравнение энергии, изотермическое приближение неприменимо.

4) *Переход с более сложным геометрическим областям и 3D моделированию.* 3D моделирование выполнено в [14].

2. Концентрационно-конвективное течение в области с низкопроницаемым клином.

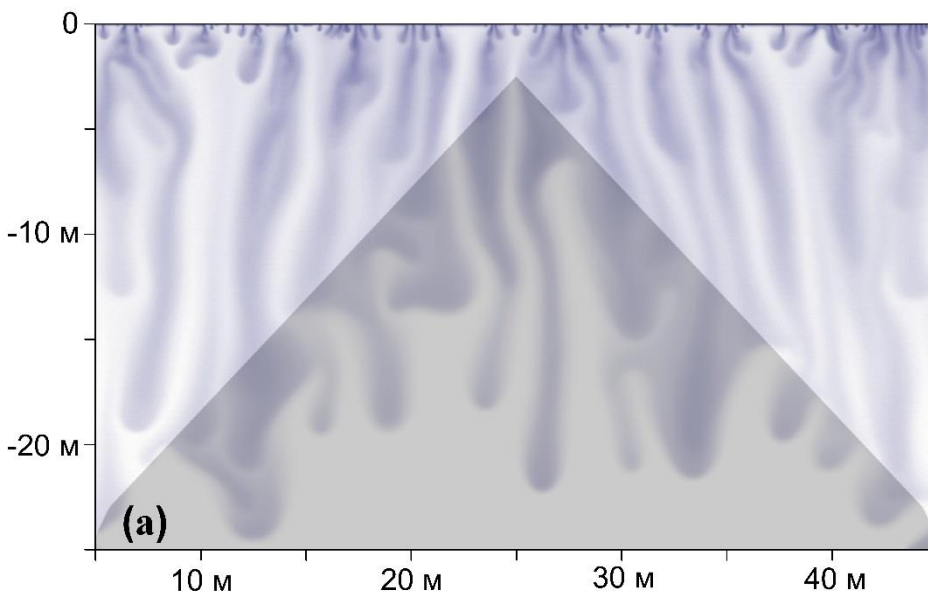
В качестве примера рассматривается задача, совпадающая по постановке с задачей на рис. 1 за исключением пористой среды, которая является неоднородной. Внутри прямоугольной области, образованной матрицей с пористостью и проницаемостью ϕ_1 и κ_1 , содержится симметрично расположенная клиновидная область с пористостью и проницаемостью ϕ_2 и κ_2 ; индексы «1» и «2» соответствуют основной среде и клину. Величины κ и ϕ связаны уравнением Козени-Кармана [15], коэффициент диффузии примеси также зависит от ϕ :

$$\kappa = C_k \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}, \quad D = \phi^{0.4} D_c \quad (5)$$

Здесь C_k - константа, D_c - коэффициент молекулярной диффузии в неограниченной среде. Полагается, что $\phi_2 < \phi_1$, поэтому $\kappa_1 < \kappa_2$, $D_1 < D_2$. Математическая модель детально описана в [10].

Исследуется область 50x25 м. Геотермальная жидкость – вода при $P=1,5 \cdot 10^7$ Па, $T=500$ К со свойствами, которые определены в [5]: $\rho_0 = 842,5$ кг/м³, $\mu_s = 1,212 \cdot 10^{-4}$ Па с, $D_c = 3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\alpha = 0,815$. На верхней границе $\rho^* = 877,6$ кг/м³. Основной пористой среде соответствуют параметры: $\phi_1 = 0,200$, $\kappa_1 = 10^{-13}$ м², $D_1 = 1,58 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Свойства среды, образующей клин, могут меняться; использованы два набора параметров:

$$\begin{aligned} \text{а) } & \phi_2 = 0,164, \quad \kappa_2 = 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2, \quad D_2 = 1,20 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \\ \text{б) } & \phi_2 = 0,100, \quad \kappa_2 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2, \quad D_2 = 9,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с} \end{aligned} \quad (6)$$



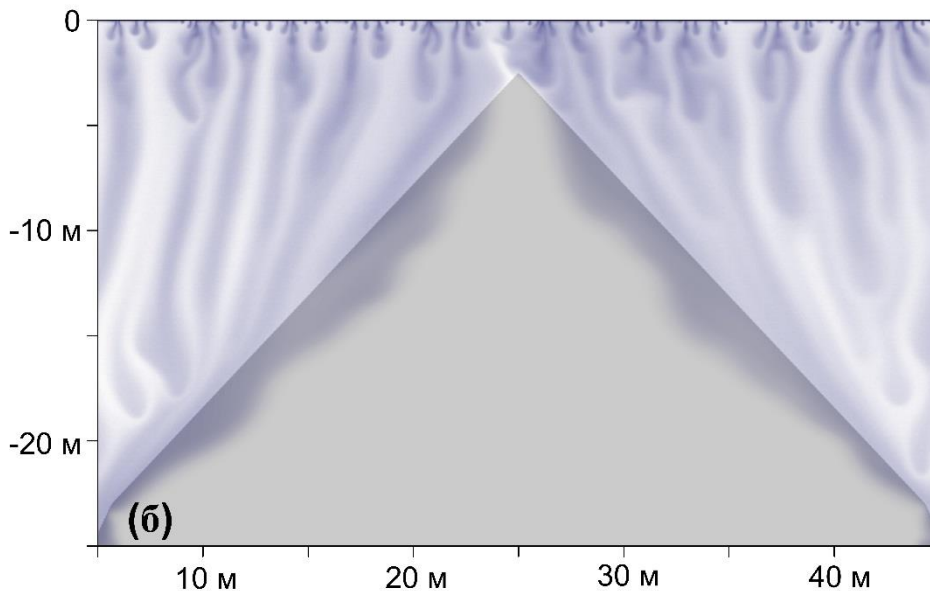


Рис.2. Поле концентрации примеси при параметрах а), б) (б); момент времени $t = 2325$ дней

Вычисления выполнены с помощью конечно-разностного кода, созданного несколько лет назад и успешно применяющегося для решения задач о концентрационной конвекции [16-18]. Для моделирования течений в экотехнологиях код был модифицирован и протестирован [5, 10]. Использовалась неравномерная пространственная сетка 2000×2450 , шаг интегрирования по времени составлял 30 мин.

Начало конвекции фиксируется по росту кинетической энергии жидкости; найдено, что конвекция развивается примерно через 150 дней. На рис. 2 показано поле плотности примеси, положение клина выделено серым цветом. Видно, что течение стохастично, образуются нерегулярные конвективные «страты», которые переносят примесь вниз. Максимальная скорость течения составляет $|\mathbf{U}|_{\max} = 37,8$ (а); $37,0$ мм/день (б), что на несколько порядков превосходит диффузионную скорость $U_{\text{dif}} = D_1 / H = 5,5 \cdot 10^{-3}$ мм/день; здесь $H=25$ м – высота резервуара. Чем меньше проницаемость клина, чем хуже он пропускает движущуюся жидкость: на рис. 1(б) примесь попадает лишь в зону около границы клина. Если же потоки проникают в клин, то линии движения на границе «ломаются» (направление движения меняется), что заметно на рис. 1(а). Это связано с условиями на интерфейсе двух слоев, где пористость и проницаемость меняются скачком, а скорость фильтрации и давление должны меняться непрерывно.

Заключение. Рассмотрена задача о естественной концентрационной конвекции в пористой среде в применении к условиям в геотермальных резервуарах и хранилищах сверхкритического CO_2 . Показано, что неоднородные свойства пористой среды могут существенно влиять на конвективный массоперенос.

Автор благодарит Г.Г. Цыпкина за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-11-10195).

Литература:

1. McKibbin R. Modeling Heat and Mass Transport in Geothermal Systems. In: Handbook of Porous Media. Ed. K. Vafai. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. Chapter 7, P. 545–572.
2. Гнатусь Н.А. Петротермальная энергетика России. Перспективы освоения и развития // Вестник Российской Академии наук, № 2, 2011. С. 41-47.
3. Phuoc T.X., Massoudi M., Wang P., McKoy M.L. Exergy of air, CO_2 , and H_2O for use as geothermal fluids // International Journal of Heat and Mass Transfer, V. 126, 2018. P. 448-456.

4. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Eds.: B. Metz, O. Davidson, H. Coninck, M. Loos, L. Meyer. New York: Cambridge University Press, 2005. 431 p.
5. *Soboleva E.* Numerical Simulation of Haline Convection in Geothermal Reservoirs // Journal of Physics: Conference Series, V.891, 2017. P. 012105.
6. *Bear J., Cheng A. H.-D.* Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. New York: Springer, 2010, 834 p.
7. *Riaz A., Hesse M., Tchelepi H.A., Orr F.M.* Onset of convection in a gravitationally unstable diffusive boundary layer in porous media // Journal of Fluid Mechanics, V. 548, 2006. P. 87-111.
8. *Farajzadeh R., Samili H., Zitha P.L.J., Bruining H.* Numerical simulation of density-driven natural convection in porous media with application for CO₂ injection projects // International Journal of Heat and Mass Transfer, V. 50, 2007. P. 5054-5064.
9. *Paoli M., Zonta F., Soldati A.* Dissolution in anisotropic porous media: Modeling convection regimes from onset to shutdown // Physics of Fluids, V. 29, 2017. P. 026601.
10. *Soboleva E.B.* Density-driven convection in an inhomogeneous geothermal reservoir // International Journal of Heat and Mass Transfer, V. 127 (part C), 2018. P. 784-798.
11. *Cheng A. H.-D.* Multilayered Aquifer Systems: Fundamentals and Applications. New York: Marcel Dekker Inc., 2000. 400 p.
12. *Musuuzza J.L., Radu F.A., Attinger S.* The effect of dispersion on the stability of density-driven flows in saturated homogeneous porous media // Advances in Water Resources, V.34, 2011. P. 417-432.
13. *Rossa G.B., Cliffe K.A., Power H.* Effects of hydrodynamic dispersion on the stability of buoyancy-driven porous media convection in the presence of first order chemical reaction // J. Eng. Math., V. 103, 2017. P. 55-76.
14. *Wang L., Nakanishi Yu., Hyodo A., Suekane T.* Three-dimensional structure of natural convection in a porous medium: Effect of dispersion on finger structure // International Journal of Greenhouse Gas Control, V. 53, 2016. P. 274-283.
15. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in Porous Media. New York: Springer, 2006. 640 p.
16. *Соболева Е.Б.* Метод численного исследования динамики соленой воды в почве // Мат. моделирование, Т. 26, № 2, 2014. С. 50-64.
17. *Соболева Е.Б., Цыпкин Г.Г.* Численное моделирование конвективных течений в грунте при испарении воды, содержащей растворенную примесь // Известия РАН. Механика жидкости и газа, № 5, 2014. С. 88-99.
18. *Соболева Е.Б., Цыпкин Г.Г.* Режимы концентрационной конвекции при испарении грунтовых вод, содержащих растворенную примесь // Известия РАН. Механика жидкости и газа, № 3, 2016. С. 70-78.

ОСВОЕНИЕ ТЕПЛА СУХИХ ГОРНЫХ ПОРОД ВЫСОКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Алхасова Д.А., Алхасов Б.А.

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

Аннотация

Предложены технологические решения для освоения тепла сухих горных пород высокого потенциала. Проведена оценка эффективности съема тепла сухих горных пород глубокими скважинными теплообменниками. Предложено использование глубоких скважинных теплообменников для дополнительного нагрева низкопотенциальных термальных вод, располагающихся на сравнительно небольшой глубине за счет съема тепла с окружающей горной

породы. Разработана технология петротермальной циркуляционной системы с горизонтальными скважинами. Проведена оценка эффективности предложенных технологий с использованием разработанных математических моделей, описывающих процессы, протекающие в системах, и последующим проведением многовариантных оптимизационных расчетов. Приведены результаты оптимизации термодинамического цикла, реализуемого во вторичном контуре бинарной ГеоЭС с отбором петротермального тепла в первичном циркуляционном контуре.

На сегодняшний день масштабы практического использования геотермальной энергии определяются величиной гидрогеотермальных ресурсов. Дальнейшее эффективное освоение ресурсов геотермальной энергии связано с освоением петротермальных ресурсов, на долю которых приходится около 99 % из пригодных для использования геотермальных ресурсов [1]. Петротермальная энергетика-энергетика будущего [2]. Согласно прогнозу, выполненному Лос-Аламосской лабораторией США, в топливно-энергетическом балансе произойдут принципиальные изменения. Уголь вытеснит нефть и газ, а затем, по мере истощения его запасов, на первое место выйдут гидротермальные ресурсы, которые уступят место петрогеотермальным [1]. Практическое использование их огромных запасов связано с необходимостью решения ряда сложных научно-технических проблем. Глобальное освоение геотермальных ресурсов возможно лишь при освоении колоссальных запасов петротермальной энергии. Создание технологий, сочетающих в себе условия для эффективного освоения тепла сухих горных пород, позволит более эффективно осваивать огромные запасы петротермальной энергии.

Отечественная идея извлечения основных петротермальных ресурсов, заключенных в твердых породах, была высказана еще в 1914 г. Э.К. Циолковским, а в 1920 г. петротермальная циркуляционная система (ПЦС) в горячем гранитном массиве описана В.А.Обручевым. Первая ПЦС извлечения тепла пористых пластов для отопления была создана в 1963 г., в Париже. Первая ПЦС с гидроразрывом, практически непроницаемого массива раскаленных гранитов, по проекту Лос-Аламосской национальной лаборатории начала создаваться в США, в 1977 г. В России исследования по освоению петротермальной энергии в течение многих лет проводились в Санкт-Петербургском горном университете под руководством профессора Ю.Д. Дядькина [1]. Существуют научные работы, где проведена оценка перспектив освоения тепла сухих горных пород и предложены способы ее освоения [2-7].

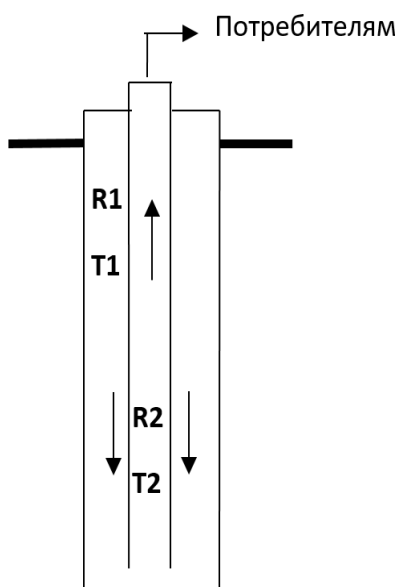


Рис. 1. Технологическая схема скважинного теплообменника

Ранее [8] была проведена оценка перспектив освоения тепла сухих горных пород низкого потенциала, были разработаны эффективные технологии освоения тепла сухих горных пород низкого потенциала скважинными теплообменниками (СТО) в комбинации с тепловыми насосами. Были изучены процессы тепломассопереноса в приведенных системах с проведением многовариантных оптимизационных расчетов и предложены режимы их эксплуатации по оптимальному съему тепла с горной породы.

Освоение тепла сухих горных пород высокого потенциала возможно с использованием глубокого скважинного теплообменника (рис.1).

Выражения для тепловых потоков для глубокого СТО получены с учетом теплового сопротивления, оказываемого температурным пристеночным слоем, образующимся на поверхностях труб. Толщины его зависят от числа Нуссельта для трубы и кольца [9]. При проведении многовариантных расчетов толщины пристеночного слоя при различных скоростях движения теплоносителя составили десятые доли миллиметра. Тепловые потоки от горной породы в кольцевой зазор, а также из лифтовой колонны в кольцевой зазор

$$q_{T1} = \frac{2\pi(T_{\Gamma} - T_1)}{\frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_1^i}{R_1^i - \delta_{T1}} + \frac{1}{\lambda_M} \ln \frac{R_1^e}{R_1^i} + \frac{1}{\lambda_{\Gamma}} \ln \frac{R(t)}{R_1^e}} \quad (1)$$

$$q_{T2} = \frac{2\pi(T_2 - T_1)}{\frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_2^i}{R_2^i - \delta_{T2}} + \frac{1}{\lambda_M} \ln \frac{R_2^e}{R_2^i} + \frac{1}{\lambda_{uz}} \ln \frac{R_2^e + \delta_{uz}}{R_2^e} + \frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_2^e + \delta_{uz} + \delta_{T1}}{R_2^e + \delta_{uz}}}, \quad (2)$$

где R_1^i, R_1^e - внутренний и внешний радиусы обсадной колонны, м; R_2^i, R_2^e - внутренний и внешний радиусы лифтовой колонны, м; $R(t)$ - условный радиус температурного влияния скважины, м; z - вертикальная координата; $T1(z)$ - средняя по кольцевому сечению температура, °C; $T2(z)$ - средняя по круговому сечению температура, °C; H - глубина теплообменника, м; Γ - геотермический градиент, °C/м; $\lambda_B, \lambda_{\Gamma}, \lambda_{из}$ - коэффициент теплопроводности металла, горной породы, изоляционного материала, Вт/(м·K); $\delta_{из}$ - толщина изоляции, м; δ_{T2} - толщина температурного пристеночного слоя на внутренней поверхности внутренней трубы, м; δ_{T1} - толщина температурного пристеночного слоя на наружной поверхности внутренней трубы и внутренней поверхности обсадной трубы, м.

Получены выражения для профилей температуры теплоносителя в круговом и кольцевом зазорах СТО

$$T1(z) = \left(\frac{\alpha 2 - k1}{\alpha 2} \right) C1 e^{k1z} + \left(\frac{\alpha 2 - k2}{\alpha 2} \right) C2 e^{k2z} + \Gamma z + T0 \quad (3)$$

$$T2(z) = C1 e^{k1z} + C2 e^{k2z} + \Gamma z + \frac{\Gamma}{\alpha 2} + T0 \quad (4)$$

$$\alpha 1 = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_1^i}{R_1^i - \delta_{T1}} + \frac{1}{\lambda_M} \ln \frac{R_1^e}{R_1^i} + \frac{1}{\lambda_{\Gamma}} \ln \frac{R(t)}{R_1^e} \right) c_B Q};$$

$$\alpha 2 = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_2^i}{R_2^i - \delta_{T2}} + \frac{1}{\lambda_M} \ln \frac{R_2^e}{R_2^i} + \frac{1}{\lambda_{из}} \ln \frac{R_2^e + \delta_{из}}{R_2^e} + \frac{1}{\lambda_B} \ln \frac{R_2^e + \delta_{из} + \delta_{T1}}{R_2^e + \delta_{из}} \right) c_B Q};$$

$$k_{1,2} = \frac{-\alpha 1}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha 1^2}{4} + \alpha 1 \alpha 2}$$

$$\begin{pmatrix} C1 \\ C2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{k1}{\alpha 2} & 1 - \frac{k2}{\alpha 2} \\ -\frac{k1}{\alpha 2} e^{k1H} & -\frac{k2}{\alpha 2} e^{k2H} \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} T_{зк} - T0 \\ \frac{\Gamma}{\alpha 2} \end{pmatrix}$$

Здесь $T0$ - температура нейтрального слоя, °C; $T_{зк}$ - температура теплоносителя на входе в теплообменник, °C; Q - объемный расход теплоносителя, м³/сут.

На рис. 2 приведены зависимости извлекаемой тепловой мощности от расхода теплоносителя (вода) для различных значений глубины СТО. Расчеты проведены с учетом потерь давления по высоте лифтовой колонны. Потери давления теплоносителя по высоте лифтовой колонны СТО были вычислены с использованием закона Дарси-Вейсбаха. При проведении расчетов принимались следующие значения величин: $T_{зк}=10$ °C; $\delta_{из}=10$ мм; $R(t)=10$ м; $\lambda_{г}=2,5$ Вт/(м·К), $\Gamma=0,035$ °C/м. Обозначение зависимостей на рис. 2 цифрами от 1 до 4 соответствует глубинам внутрискважинного теплообменника $H=2000, 3000, 4000, 5000$ м.

Использование глубоких скважинных теплообменников для освоения тепла сухих горных пород возможно и для дополнительного нагрева низкопотенциальных термальных вод, располагающихся на сравнительно небольшой глубине. Такие воды, как правило, имеют низкую минерализацию и после дополнительного нагрева за счет съема тепла с окружающей горной породы при выходе из теплообменника, могут быть направлены на нужды потребителей. Конструкция таких теплообменников аналогична представленной выше (рис. 1) с той лишь разницей, что закачка теплоносителя с последующим его нагревом при движении вниз, по кольцевому зазору, происходит на уровне расположения низкопотенциальных термальных вод.

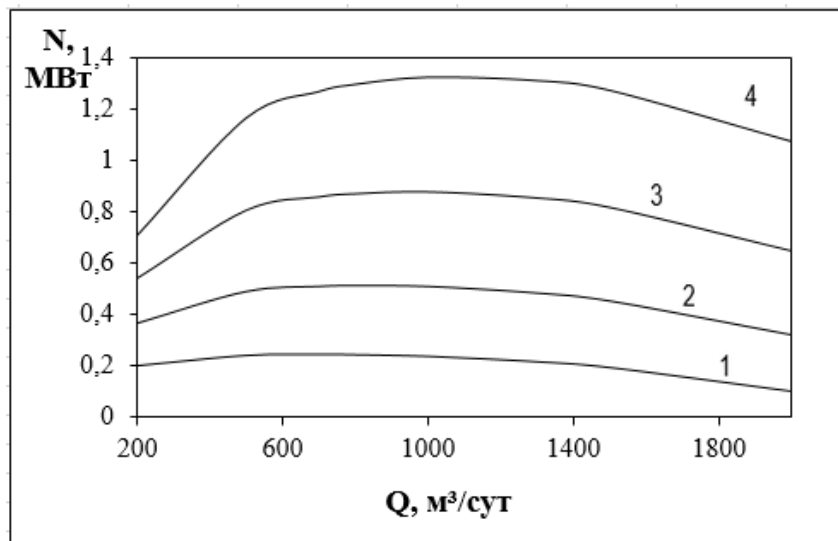


Рис. 2. Зависимость полезной извлекаемой мощности от объемного расхода теплоносителя при различных значениях глубины скважинного теплообменника.

$$R_1^i=100,5 \text{ мм}; R_1^e=109,5 \text{ мм}; R_2^i=39,5 \text{ мм}; R_2^e=44,5 \text{ мм}$$

Проведенные многовариантные расчеты для различных значений глубин теплообменника, теплопроводности горных пород, расходов теплоносителя позволили судить о том, что установка глубоких СТО в областях с достаточно высоким геотермическим градиентом оправдана с учетом их достаточно высокой тепловой производительности при данных условиях. Малые расходы теплоносителя, как и в случае с неглубоким теплообменником обеспечивают большой прирост температуры. Так при расходе $Q=200 \text{ м}^3/\text{сут}$ и глубине теплообменника $H=3000 \text{ м}$ прирост температуры составляет $35,4 \text{ }^\circ\text{C}$. В таблице приведены рассчитанные значения прироста температуры и полезной извлекаемой мощности в глубоких СТО с закачкой низкопотенциальных термальных вод, подлежащих дополнительному нагреву. В расчетах температура низкопотенциальных термальных вод, залегающих на глубине $\sim 1000 \text{ м}$ принималась равной $T_{\text{ЗК}}=45 \text{ }^\circ\text{C}$, $R_1^i=100,5 \text{ мм}$, $R_1^e=109,5 \text{ мм}$, $R_2^i=39,5 \text{ мм}$, $R_2^e=44,5 \text{ мм}$, $\lambda_{\text{Г}}=2,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Глубина теплообменника отсчитывается от уровня закачки термальных вод.

Таблица.

**Полезная извлекаемая мощность в глубоких СТО
для нагрева низкопотенциальных термальных вод**

H, м	Q=200 м ³ /сут	Q=500 м ³ /сут	Q=700 м ³ /сут	Q=1000 м ³ /сут
	$\Delta T, \text{ }^\circ\text{C} / N_{\text{плз}}, \text{ кВт}$			
1000	5,5 / 52,8	2,4 / 56,4	1,7 / 55,0	1,2 / 48,9
2000	18,6 / 180,5	8,9 / 215,5	6,6 / 218,3	4,8 / 210,2
3000	35,4 / 343,2	19,0 / 458,3	14,3 / 476,1	10,4 / 474,3

Как видно из таблицы при увеличении расхода теплоносителя до значений $Q=700 \text{ м}^3/\text{сут}$ наблюдается рост полезной извлекаемой мощности, однако дальнейшее увеличение расхода ведет за собой уменьшение ее значений, обусловленное гидравлическими потерями мощности.

Результаты проведенных многовариантных расчетов дают возможность подбора оптимальных параметров исследуемой скважинно-пластовой системы. Окончательный выбор эксплуатационных характеристик системы по съему низкопотенциального тепла сухих горных пород зависит от технико-экономического обоснования с учетом капитальных и эксплуатационных затрат. Необходимо отметить, что с увеличением глубины скважины-теплообменника наряду с ростом извлекаемой тепловой мощности увеличиваются капитальные затраты, возрастают и эксплуатационные затраты, связанные с прокачкой теплоносителя. Установка глубоких скважинных теплообменников требует значительных капитальных затрат, связанных с бурением скважин. Один из способов решения этой проблемы был предложен в работе [10]. Авторами предложено использование глубоких СТО для нагрева пресной воды артезианских водоносных горизонтов. При этом предлагается использование для этих целей старого фонда законсервированных скважин выработанных нефтяных месторождений, что позволит сократить затраты, связанные с бурением скважин.

Эффективное освоение тепла высокого потенциала возможно с использованием геотермальной циркуляционной системы (ГЦС). Основной проблемой в искусственных геотермальных системах с сухими породами является проблема, связанная с достаточно интенсивным извлечением тепла. Чтобы извлечение тепла из горных пород было экономически выгодным и происходило достаточно интенсивно, необходимо в породе создать большую площадь теплоотдачи, а также обеспечивать закачку, циркуляцию и извлечение теплоносителя. Приме-

нение геотермальных циркуляционных систем с горизонтальными скважинами и гидроразрывом горной породы позволит более эффективно осваивать колоссальные запасы петротермальной энергии. ГЦС такого типа можно создавать практически повсеместно, при этом устраняется один из таких основных факторов, препятствующих использованию геотермальных теплоносителей, как несовпадение их месторождений и потребителей. Конструктивно такая система состоит из нагнетательной и добычной скважин, каждая из которых пробурена на свою глубину и их горизонтальных продолжений на глубине. Количество горизонтальных стволов скважин может составлять от одного до нескольких, направленных в разные стороны. Увеличением количества горизонтальных стволов можно добиться расширения зоны фильтрации теплоносителя.

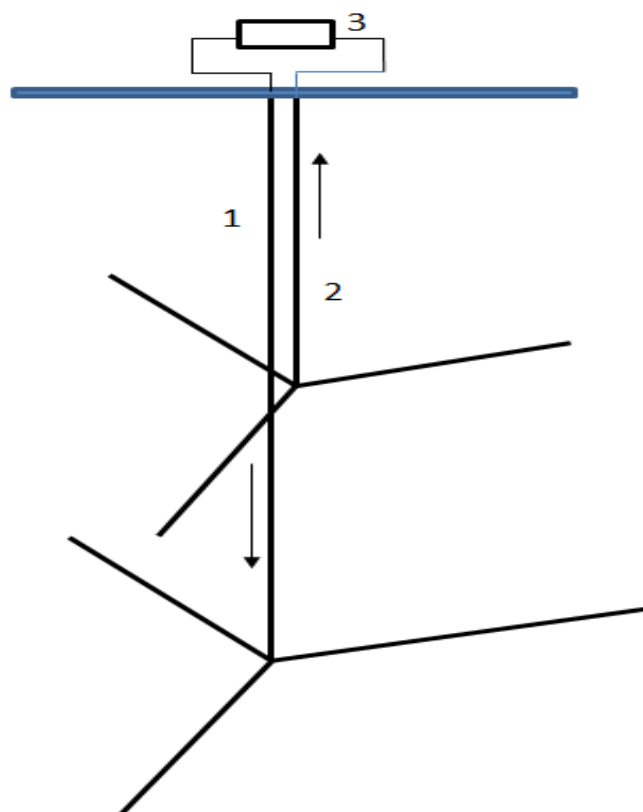


Рис. 3. Технологическая схема ПЦС с горизонтальными скважинами.

1-нагнетательная скважина; 2 –добычная скважина; 3-потребитель тепла

На рис. 3 представлена схема ПЦС, состоящая из нагнетательной и добычной скважин, пробуренных с одной площади. Каждая скважина имеет по три горизонтальных ствола, направленных в разные стороны. Циркуляция теплоносителя в такой системе происходит по контуру: нагнетательная скважина – трещины гидроразрыва - добычная скважина. Рассматриваемая задача сводится к решению уравнения неизотермической фильтрации теплоносителя в трещиноватом пласте с учетом теплообмена с непроницаемыми кровлей и подошвой пласта. Результаты проведенных ранее многовариантных расчетов для случая с одним горизонтальным стволом с использованием разработанной математической модели показали, что правильно подобранные параметры таких систем обеспечивают эффективную их работу по извлечению тепла на долгие годы (40 лет и более). Тепло, отбираемое от сухих горных пород в такой ПЦС, может быть передано низкокипящему рабочему агенту во вторичном контуре бинарной ГеоЭС [11]. Такая ГеоЭС будет состоять из первичного циркуляционного контура с отбором тепла горных пород и вторичного контура, в котором реализуется термодинамический цикл с использованием низкокипящего рабочего агента. При создании ГеоЭС главной

целью является получение максимальной полезной электрической мощности при оптимальных экономических показателях. Повышение мощности достигается увеличением расхода первичного теплоносителя, циркулирующего в контуре ГЦС, и оптимизацией термодинамического цикла вторичного контура. Результаты оптимизации термодинамического цикла, реализуемого во вторичном контуре бинарной ГеоЭС, и параметров первичного контура приведены в [12]. Энергетические характеристики установки рассчитаны для большого диапазона температур добываемой в первичном контуре воды и различных режимов ее работы при условии использования во вторичном контуре в качестве рабочего тела изобутана. Анализ полученных результатов показывает, что существуют оптимальные параметры работы паросиловой установки, которые зависят от температуры воды, поступающей в контур парогенератора-теплообменника.

Удельный массовый расход вторичного теплоносителя $\bar{m}$ и мощность турбины $\bar{N}_э$ (на 1 кг/с расхода первичного теплоносителя) определяются по формулам

$$\begin{aligned}\bar{m}(i_3 - i_2) &= C_e [T_\partial - (T_H + \Delta T)] \\ \bar{m}(i_2 - i_1) &= C_e [(T_H + \Delta T) - T_H], \\ \bar{N}_э &= \eta_{о.э} \bar{m}(i_3 - i_4)\end{aligned}\quad (5)$$

где C_e - теплоемкость воды, кДж/кг·К; T_∂ - температура добываемой воды (первичный теплоноситель, циркулирующий в контуре ГЦС), °С; T_s - температура испарения вторичного теплоносителя; T_H - температура отработанной воды; ΔT - наименьший температурный напор в теплообменнике-испарителе, на практике его значение обычно берут равным $\Delta T = 10 \dots 25$ °С; $\eta_{о.э}$ - относительный электрический КПД турбогенератора; i_1, i_2, i_3, i_4 - энтальпии вторичного теплоносителя в соответствии с обозначениями на рис. 4, кДж/кг.

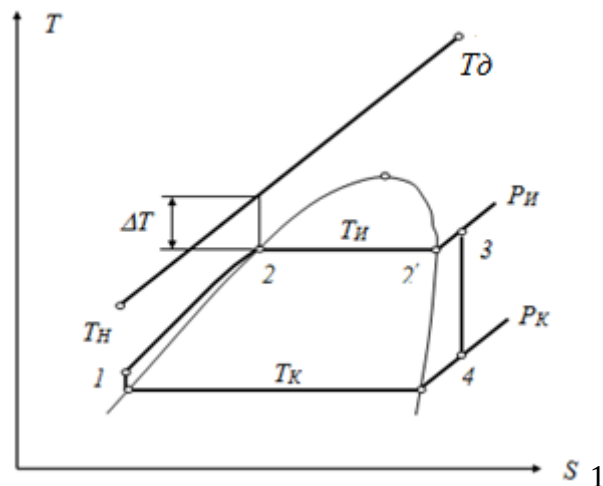


Рис. 4. Цикл паротурбинной установки в T, S - диаграмме

На рис. 5 приведены зависимости удельной мощности турбины от температуры испарения изобутана при $T_\partial = 130$ °С.

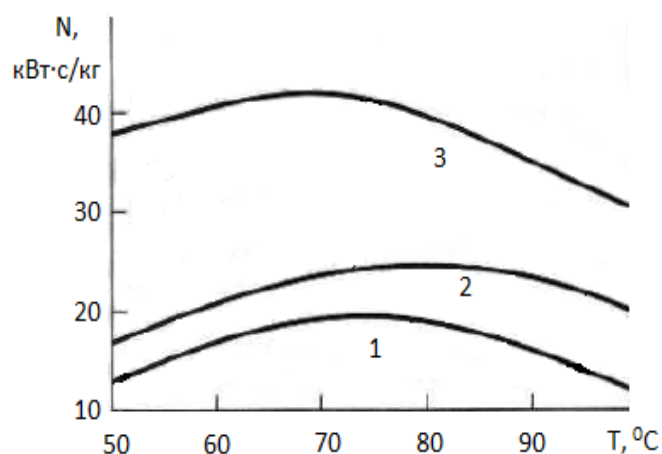


Рис. 5. Зависимости удельной мощности турбины от температуры испарения изобутана.
1- $T_K=30^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$; 2- $T_K=30^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$; 3- $T_K=70^{\circ}\text{C}$; $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$

На рис. 6 приведены зависимости расхода первичного теплоносителя на выработку 1 кВт·ч электроэнергии от ее температуры для изобутанового цикла.

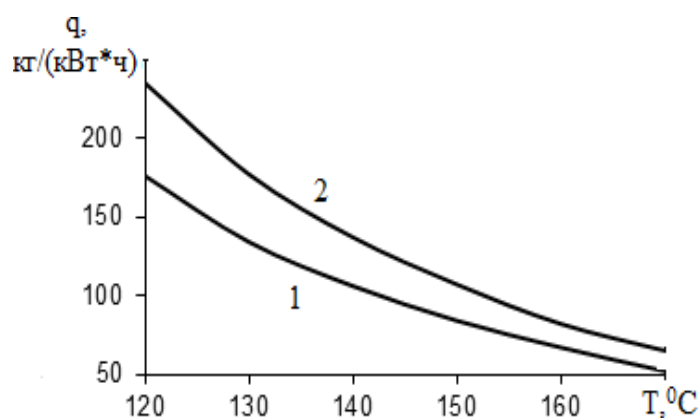


Рис. 6. Зависимости расхода добываемой воды от ее температуры
1- $T_K=30^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$; 2- $T_K=30^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$

Графики наглядно демонстрируют, что наиболее благоприятным для бинарной ГеоЭС является использование конденсационной системы, рассчитанной на низкие температуры.

Использование глубинного тепла пород Земли связано с некоторыми трудностями. В первую очередь это связано с бурением относительно глубоких скважин. Технологии бурения скважин на небольшие глубины (3-5 км) хорошо отработаны. При строительстве петротермальных циркуляционных систем, вскрывающих пласты на большой глубине, предъявляются особые требования к выбору бурильных и обсадных труб, цементных растворов, технологии бурения, к измерительной технике. Современная отечественная буровая техника и оборудование могут работать при температурах не выше 150-200 $^{\circ}\text{C}$ [5]. Затраты на бурение скважин являются существенной составляющей таких проектов и могут составлять до 60-70 % всех затрат. Применение новых эффективных методов бурения будет способствовать более масштабному освоению тепла сухих горных пород, тем самым увеличивая долю ВИЭ в мировом энергобалансе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00529.

Литература

1. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
2. Алексеенко С.В., Низовцев М.И. Особенности развития петротермальной энергетике // Материалы IV Междун. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2015. Том 1. С.29-39.
3. Рыженков В.А., Мартынов А.В., Кутько Н.Е., Никифорова Д.В. О возможности использования тепла глубинных пород земли для электро- и теплоснабжения обособленных потребителей // Энергосбережение и водоподготовка. 2009. №1. С. 12-16.
4. Алишаев М.Г. Предельные мощности извлечения тепла сухих горячих горных пород // Известия РАН. Энергетика. 2012. №4. С.71-85.
5. Гнатусь Н.А., Хуторский М.Д. Тепло «сухих» горных пород» - неисчерпаемый возобновляемый источник энергии // Материалы II Междун. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2010. С. 76-80.
6. Морозов Ю.П. Эффективность извлечения теплоты горного массива путем использования буровой скважины // Межд. Научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2014. №23. С.49-52.
7. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М. Освоение низкопотенциального геотермального тепла. М.: Физматлит, 2012. 276 с.
8. Алхасова Д.А., Алхасов Б.А. Освоение тепла сухих горных пород низкого потенциала. // Материалы V Межд. Конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Т.1, Махачкала, 2017. С.220-226.
9. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Теплообменники для утилизации тепла высокотемпературных геотермальных рассолов // Теплоэнергетика. 2018. №3. С. 36-41.
10. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Ибрагимов М.И., Бадавов Г.Б. Перспективы использования на выработанных нефтяных месторождениях скважинных теплообменников и вод артезианских горизонтов для тепло- и горячего водоснабжения // Теплоэнергетика. 2008. №12. С. 20-26.
11. Алхасова Д.А. Разработка энергоэффективных технологий извлечения и использования петротермальной энергии для электроэнергетических нужд // Материалы Международного Конгресса REENCON XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность», Москва, 2016. С. 86-90.
12. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Электроэнергетическое освоение геотермальных ресурсов осадочных бассейнов // Теплоэнергетика. 2011. №2. С.59-66.

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ БАРИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Магомедов М.Н.

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

Аннотация

Указаны проблемы создания теории плавления, которые до сих пор не решены. Показано, что при высоких давлениях поверхностная энергия кристалла становится отрицательной, что должно приводить к фрагментации его структуры. Указано, что т.к. при уменьшении размера нанокристалла его температура плавления уменьшается, то при сжатии кристалла его температура плавления достигнет максимума. Перейдя с ростом давления в область барической фрагментации температура плавления должна уменьшаться. Приведены

экспериментальные доказательства этого процесса. Показано, что общепринятое сейчас значение температуры на границе нижней мантии и внешнего ядра Земли ниже, чем температура плавления железа при давлении 1350 kbar. Указано, что это может быть следствием барической фрагментации железа при Р-Т-условиях ядра Земли.

1. Проблемы изучения плавления.

Плавление и кристаллизацию изучают уже давно, но до сих пор мы не можем понять почему простое однокомпонентное вещество плавится при определенной температуре плавления T_m [1-3]. Поэтому в литературе встречается несколько феноменологических критериев плавления. Среди них широкое распространение получили следующие:

1. Сдвиговый критерий Борна (Born M. – 1939) [1, 4] – когда модуль сдвига C_{44} кристалла уменьшится до нуля (T – температура):

$$C_{44} = C_{44}(0) \cdot \left(1 - q \frac{T}{T_m}\right) \quad (1)$$

2. Колебательный критерий Линдемманна (Lindemann F.A. – 1910) [2, 5] – когда амплитуда колебаний атомов $(\langle r^2 \rangle)^{1/2}$ достигнет определенной величины по отношению к расстоянию между центрами ближайших атомов: $c = [6k_p V/(\pi N)]^{1/3}$:

$$X_L = \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{c^2} \right)^{1/2} = \text{const} \cdot \quad (2)$$

Здесь V и N – объем и число атомов в нем, k_p – коэффициент упаковки структуры кристалла X_L – параметр Линдемманна, который для простых веществ лежит в интервале: $X_L = 0.1 \div 0.15$.

3. Вакансионный критерий (Gorecki T. – 1974) [6, 7] – когда доля вакансий в решетке достигнет определенной величины. Для плотноупакованных (ГЦК, ГПУ, ОЦК) металлов было получено [6]:

$$\phi_s(T_m) = \frac{N_v}{N + N_v} = 3.7 \times 10^{-3}, \quad (3)$$

где N и N_v – число занятых и вакантных узлов в решетке кристалла.

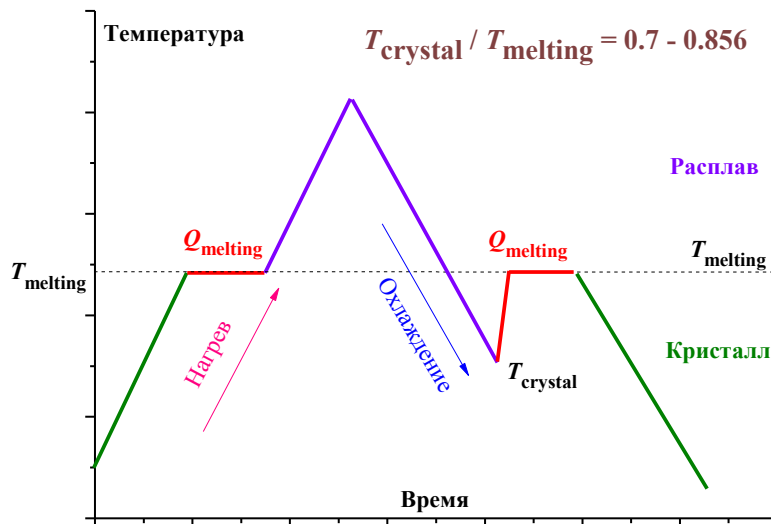


Рис. 1. Изменение со временем температуры простого вещества при постоянной скорости нагрева (слева от максимума) и охлаждения (справа от максимума). При ФПК-Ж выделяется при плавлении и поглощается при кристаллизации скрытая теплота ФПК-Ж (Q_m).

4. Делокализационный критерий (Магомедов М.Н. – 2008) [8, 9] – когда доля мигрирующих по объему кристалла атомов (χ_d) достигнет величины:

$$x_d(S-L) = \frac{N_d(S-L)}{N} = 0.01, \quad (4)$$

где $S-L$ означает, что величина относится к области перехода твердое–жидкое.

Критерий (1) показал плохие результаты, т.к. фактически он описывает не бинодаль, а спинодаль фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж). Критерии (2) и (3) применимы только для плавления кристалла. Делокализационный критерий (4) – это единственный, который применим и для плавления, и для кристаллизации вещества. Как было показано в [11], этот критерий оказался также применим и для описания размягчения и затвердевания стекла.

На рис. 1 показано изменение со временем температуры простого вещества при постоянной скорости нагрева (слева от максимума) и охлаждения (справа от максимума). Как видно из рис. 1, кристаллизация расплава начинается при температуре (T_{cr}) несколько меньшей температуры плавления: $T_{cr} < T_m$. Причем экспериментально было обнаружено, что для чистых металлов выполняется [1, 8, 11, 12] (Turnbull D. – 1950):

$$\frac{T_{cr}}{T_m} = 0.7 - 0.856. \quad (5)$$

При этом делокализационный критерий (4) казался единственным, который смог объяснить соотношение (5). Так как энергии делокализации атома в жидкости меньше, чем в кристалле, то, как это следует из (4), температура начала кристаллизации будет всегда меньше, чем температура плавления: $T_{cr}/T_m = E_d(l)/E_d(s)$. Причем расчеты в [8] подтвердили это соотношение, как для нормально плавящихся веществ (где $V(l)/V(s) > 1$), так и для веществ плавящихся с уменьшением удельного объема: $V(l)/V(s) < 1$, где $V(l)/V(s)$ – отношение объемов жидкой и твердой фазы при температуре плавления. Также в [8] была показана связь делокализационного критерия (4) с критерием плавления Линдемманна (2) и с вакансионным критерием Горецкого (3). Вместе с тем теории плавления до сих пор нет, и мы не можем объяснить – почему при выполнении критерия (4) кристалл плавится, а жидкость кристаллизуется, и почему наблюдается гистерезис ФПК-Ж, который показан на рис. 1.

Кроме того, как это видно из рис. 1, при фазовом переходе кристалл-жидкость выделяется при плавлении и поглощается при кристаллизации скрытая теплота ФПК-Ж (Q_m). Измеряя скрытую теплоту ФПК-Ж и скачок объема при плавлении (ΔV_m) можно оценить наклон линии плавления с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса (Clapeyron B.P.E. & Clausius R.J.E. – 1851):

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} = T_m \frac{\Delta V_m}{Q_m}, \quad (6)$$

где для связи энтропии плавления ΔS_m со скрытой теплотой плавления используют формулу вида:

$$Q_m = T_m \Delta S_m. \quad (7)$$

Вместе с тем, знак равенства в (7) имеет место только в том случае, если процесс (перехода системы из состояния с энтропией S в состояние с энтропией $S + dS$) является обратимым. Обратимым же называется процесс, в котором систему можно провести в прямом и обратном направлении через последовательность одних и тех же термодинамических состояний [13, стр. 73]. Ясно, что обратимый процесс представляет собой идеализацию.

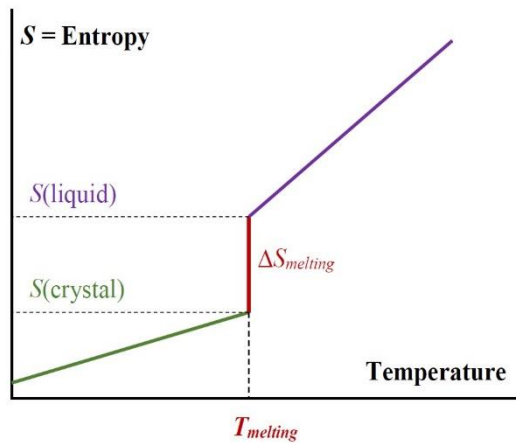


Рис. 2. Изменение энтропии простого вещества с температурой при ФПК-Ж.

Из рис. 1 и 2 легко понять, что фазовый переход первого рода ФПК-Ж является необратимым процессом. Во-первых, при определенной температуре (T_m) и давлении (P_m) энтропия системы при ФПК-Ж изменяется на заметную величину (ΔS_m), которую никак нельзя считать бесконечно малой. Во-вторых, процесс ФПК-Ж в прямом и в обратном направлениях, в общем случае не проходит через последовательность одних и тех же термодинамических состояний. Реальный ФПК-Ж всегда имеет гистерезисное поведение [1, 14]. Например, изобарически расплавив кристалл, при последующем охлаждении жидкость начнет кристаллизоваться (или аморфизоваться), как правило, при температуре меньшей, чем температура плавления [1, 11, 12]. И в-третьих,

расплавив реальный кристалл, а потом закристаллизовав его мы никогда не получим кристалла в том же виде, каким был первоначальный (с прежней ориентацией решетки относительно лабораторной системы координат, с первоначальной формой поверхности, границами зерен, и т.д.). Следуя работе [14], можно сказать, что при плавлении происходит «стирание информации о системе и превращение ее в энтропию». Поэтому ФПК-Ж – это процесс необратимый. Возникает вопрос: **как учет необратимости ФПК-Ж изменит известные термодинамические равенства, полученные на основе постулата обратимости ФПК-Ж?**

Этот вопрос был изучен нами в работе [15], где было показано, что если учесть необратимость ФПК-Ж (да и любого другого фазового перехода первого рода) тогда равенство (7) переходит в неравенство Клаузиуса (Clausius R.J.E. – 1854):

$$Q_m \leq T_m \Delta S_m . \quad (8)$$

а вместо уравнения Клапейрона-Клаузиуса получается неравенство вида:

$$\frac{dT_m}{dP} \leq \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \leq T_m \frac{\Delta V_m}{Q_m} . \quad (9)$$

Таким образом уравнение Клапейрона-Клаузиуса (6) справедливо только в пределе обратимости ФПК-Ж, т.е. при условии:

$$\Delta V_m \rightarrow 0 , \quad \Delta S_m \rightarrow 0 , \quad \Delta V_m / \Delta S_m = \text{const} .$$

Как было показано нами в [15], чем больше величина $\Delta V_m/V_s$ тем заметнее нарушается уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

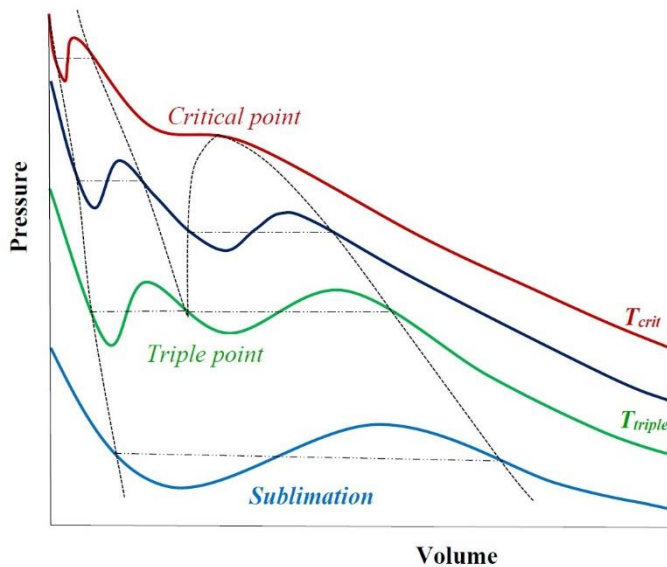


Рис. 3. Схематичное изображение поведения изотерм уравнения состояния $P(V)$ для простого вещества на интервале от твердой фазы до газовой.

Кроме этого мы до сих пор не можем ответить на вопросы:

- 1) Имеет ли ФПК-Ж S-петлю на изотерме уравнения состояния $P(V)$, подобно фазовому переходу жидкость-газ, как это показано на рис. 3?
- 2) Существует ли критическая точка у ФПК-Ж как это наблюдается для фазового перехода жидкость-газ?

Отметим, что вопрос о наличии критической точки у ФПК-Ж изучается давно. Известное утверждение Л.Д. Ландау о невозможности непрерывного перехода «между телами различной симметрии (в частности между жидкостью и кристаллом)» [16; 17, 83] было подвергнуто сомнению в работах [18; 19, стр. 513]. В работе С.М. Стишова [18] экстраполяцией экспериментальных данных для скачков объема и энтропии аргона и натрия на $T = \infty$ были получены конечные значения:

$$\Delta V_m/V_s \rightarrow 0.03 \text{ и } \Delta S_m/k_B \rightarrow 0.9 - \text{ для ГЦК-Ar,}$$

$$\Delta V_m/V_s \rightarrow 0.0034 - \text{ для ОЦК-Na.} \quad (10)$$

И хотя в [18] на основании (10) было сделано утверждение об отсутствии критической точки у плавления аргона и натрия, надо признать, что проведенная в [18] экстраполяция неоднозначна, и вопрос о наличии критической точки у необратимого ФПК-Ж остается открытым. Поэтому в последние годы появились теоретические работы, в которых разными методами была получена критическая точка для ФПК-Ж. В работе [20] для меди были получены следующие параметры критической точки ФПК-Ж:

$$T_{mc} = 184000 \text{ K, } P_{mc} = 102 \text{ Mbar, } V_{mc} = 1.72 \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

В работе [21] были получены параметры критической точки ФПК-Ж аргона:

$$T_{mc} = 17214 \text{ K, } P_{mc} = 388.24 \text{ kbar, } V_{mc} = 21.824 \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

Также в [21] в рамках трехфазной модели простого вещества были получены соотношения P - V - T -параметров обнаруженной в расчетах критической точки ФПК-Ж относительно параметров критической точки фазового перехода жидкость-газ для аргона:

$$\frac{T_{cr}(S-L)}{T_{cr}(L-G)} = 71.132, \quad \frac{P_{cr}(S-L)}{P_{cr}(L-G)} = 12027.261, \quad \frac{V_{cr}(S-L)}{V_{cr}(L-G)} = 0.0618.$$

Таким образом вопрос о природе плавления остается открытым и сегодня. Без создания трехфазной модели эту задачу не решить. Но если двухфазное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса является кубическим по объему (van der Waals J.D. – 1873), то как легко понять из рис. 2, трехфазное уравнение состояния $P(V)$ будет иметь 5 или 6 степень. Это приведет к математическим трудностям, ибо на сегодня математика может решать уравнения не выше 4-й степени.

2. Фрагментация кристалла.

Фрагментация (fragmentation) – это процесс дробления чего-либо на множество мелких разрозненных фрагментов. Фрагментация кристалла – это процесс, при котором кристалл стремится увеличить свою удельную (на атом) поверхность: свободную или междоменную. Домен – это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига и имеющая междоменную поверхность.

Кристалл будет стремиться увеличить свою удельную поверхность только если его поверхностная энергия будет отрицательной. Поэтому, чтобы понять процесс фрагментации необходимо определить зависимость поверхностной энергии как от P - T -параметров, так и от размера нанокристалла.

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов, ограниченную поверхностью Σ . Если число атомов в системе не изменяется, то изменение свободной энергии Гельмгольца (F) при вариации температуры (T), объема (V) и площади поверхности (Σ) обычно представляют в виде [17, 22]:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s dT - P dv + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right), \quad (11)$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ – удельные (на атом) значения энтропии и объема системы.

Из (11) легко видеть, что удельная поверхностная энергия равна:

$$\sigma(T, v, N) = \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial(\Sigma/N)} \right)_{T, v, N}.$$

Но при $N = \text{const}$ нельзя изоморфно (т.е. при постоянной форме) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо: $\Sigma \sim V^{2/3}$. Поэтому определить функцию σ можно только путем изохорно-изотермической деформации формы наносистемы, т.е. из выражения [23; 24, гл. 6]:

$$\sigma(T, v, N, f) = \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial(\Sigma/N)} \right)_{T, N, v} = \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial f} \right)_{T, N, v} / \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial f} \right)_{T, N, v}, \quad (12)$$

где f – некоторый параметр, который управляет формой поверхности.

Из (11) видно, что давление в системе должно вычисляться по формуле:

$$P(T, v, N) = - \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right)_{T, N, \Sigma}. \quad (13)$$

Но при постоянных значениях T , N и Σ нельзя изменить удельный объем ограниченной поверхностью наносистемы. Поэтому, для того чтобы обойти данную неопределенность, будем далее определять давление как изменение удельной свободной энергии Гельмгольца с изменением удельного объема при постоянных значениях N и T .

Представим свободную энергию в виде [17, гл. 15, стр. 563]:

$$F(T, v, N, f) = F_{in}(T, v) + \sigma(T, v, N, f) \cdot \Sigma(v, N, f), \quad (14)$$

где свободная энергия Гельмгольца для объема системы равна:

$$F_{in}(T, v) = N \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{F(T, v, N, f)}{N} \right]_{v=\text{const}}, \quad (15)$$

а поверхность $\Sigma(v, N, f)$ является геометрической поверхностью, не имеющей объема, т.е. поверхностью Гиббса [17, гл. 15, стр. 563; 22, гл. 19, стр. 822].

Таким образом, используя (15), определим давление в наносистеме выражением следующего вида:

$$P(T, v, N, f) = - \left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{in}(T, v) - P_{sf}(T, v, N, f). \quad (16)$$

Здесь P_{in} – это «объемное» давление, т.е. давление, определяемое без учета поверхностного члена в (12) и в (15):

$$P_{in}(T, v) = - \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T, N}. \quad (17)$$

Функция P_{sf} – это поверхностное давление, которое равно [24, гл. 6; 25]:

$$P_{sf}(T, v, N, f) = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls} \cdot (1 - \Delta_p). \quad (18)$$

Первый сомножитель в (18) это давление Лапласа (Laplace P.-S. – 1806), которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls}(T, v, N, f) = \sigma \cdot \left[\frac{\partial(\Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T, N} = \sigma \cdot \left(\frac{\Sigma / N}{v} \right) \cdot \left[\frac{\partial \ln(\Sigma / N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T, N}. \quad (19)$$

Выражение для функции Δ_p из формулы (8) имеет вид:

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma / N)} \right]_{T, N}. \quad (20)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T, N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади «гиббсовской» поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов к поверхности происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ , и значение Δ_p будет равным нулю. Как было показано в [26], условие: $\Delta_p = 0$, можно использовать в качестве «поверхностного» критерия плавления для кристалла с геометрической поверхностью Гиббса (Gibbs J.W. – 1876).

Для твердой фазы считать $\Delta_p = 0$ уже нельзя. Причем, наличие Δ_p в (18) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [24, 25]:

- 1) так как $\Delta_p > 0$, то для нанокристалла всегда выполняется: $P_{sf} < P_{ls}$,
- 2) при $\Delta_p > 1$ поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0$.

Таким образом, для дальнейших расчетов нужно определить функцию $\sigma(T, v, N, f)$ согласно формуле (12). Для этого необходимо принять некую геометрическую модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы [23; 24, гл. 6]. При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , мы назовем RP-моделью.

Для определения функции $k_n(N, f)$ используем RP-модель нанокристалла [23-26], суть которой в следующем. Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100), как это показано на рис. 4. Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для нанокристалла с пластинчатой формой $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6 k_p)$ – параметр структуры.

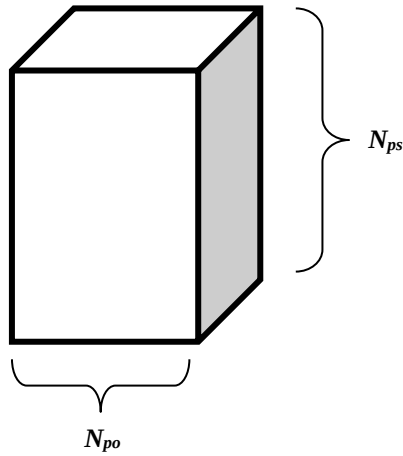


Рис. 4. Прямоугольный параллелепипед, которым моделируется нанокристалл в рамках RP-модели.

В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от N и формы нанокристалла имеет вид [23, 24]:

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (21)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – координационное число для макрокристалла,

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (22)$$

Функция формы $Z_s(f)$ достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. при форме куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение $Z_s(f)$ больше единицы. Поэтому функция $k_n(f)^*$ при любом значении N имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически оптимальной – кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \quad \Sigma = 6 c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

где α_s – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$. Легко видеть, что объем нанокристалла V не зависит от формы системы, т.е. от величины f .

Пусть взаимодействие атомов простого вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса (Mie G. – 1903) [5; 7, гл. 3], который имеет вид:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (23)$$

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

Тогда в рамках RP-модели для $\sigma(N, f)$ – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) нанокристалла, и для P_{sf} – поверхностного давления можно получить [23; 24, гл. 6]:

$$\sigma(N, f) = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha_s^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (24)$$

$$P_{sf} = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls} (1 - \Delta_p), \quad (25)$$

где $R = r_0/c$ – линейная относительная плотность, а давление Лапласа P_{ls} и введенные функции имеют вид:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c} \sigma, \quad (26)$$

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T), \quad (27)$$

$$\Delta_p = - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma \cdot t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (28)$$

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

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}, \quad (29)$$

где Θ_E – это температура Эйнштейна, $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$ и $q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(V)]_T$ — первый и второй параметры Грюнайзена (Gruneisen E. – 1908).

Очевидно, что в «термодинамическом пределе» (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) функции P_{ls} из (26) и P_{sf} из (25) исчезают, ибо в этом случае: $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$, а выражения из (24)–(29) переходят в формулы для макрокристалла. При $T \rightarrow 0$ К производная σ по температуре стремятся к нулю при любом N , что согласуется с третьим началом термодинамики в «сильной» формулировке Планка (Planck M.K.E.L. – 1911).

Из (24) – (29) при предельном сжатии ($V/V_0 \rightarrow 0$) получим соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \sigma = - \left[\frac{k_n(\infty) D a}{12 \alpha^{2/3} r_o^2 (b-a)} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \quad (30)$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} P_{sf} = \left[\frac{k_n(\infty) D ab}{6 \alpha \cdot r_o^3 (b-a)} \right] (1 - k_n^*) \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+3} = +\infty.$$

Для предельного растяжения кристалла ($V/V_0 \rightarrow \infty$) из (24) – (29) получим:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \sigma = - \left[\frac{k_B T}{4 \alpha^{2/3} r_o^2 k_n^*} \right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \quad (31)$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} P_{sf} = - \left[\frac{k_n(\infty) D ab}{6 \alpha \cdot r_o^3 (b-a)} \right] (1 - k_n^*) \lim_{R \rightarrow 0} R^{a+3} = -0.$$

Таким образом, из (30) и (31) следует, что при сжатии кристалла меньше определенного значения (при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$), или при всестороннем растяжении объема выше определенной величины (при $V/V_0 \geq (V/V_0)_{frL}$) поверхностная энергия кристалла становится отрицательной, как это и было показано нами в работах [23, 24, 27, 28] и как это показано на рис. 5.

Расчеты показали, что величина степени всестороннего растяжения $(V/V_0)_{frL}$, при котором удельная поверхностная энергия переходит в отрицательную область для всех изученных веществ (для кристаллов инертных газов, для железа, для алмаза, кремния и германия [29]) лежит, согласно критерию ФПК-Ж (4), в области жидкой фазы. Таким образом, при $V/V_0 \geq (V/V_0)_{frL}$ выполняется: $\chi_d > \chi_d(S-L)$. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии. Но условие фрагментации может достигаться при одноосном растяжении, после достижения предела текучести.

При переходе из неустойчивого при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$ монокристаллического состояния в более энергетически выгодное (из-за неравенства: $\sigma < 0$) наноструктурированное состояние будет выделяться энергия, связанная с образованием поверхности. Причем энергия будет тем большей, чем больше было внешнее давление, и чем до меньшего размера домена фрагментировал монокристалл, как это и было показано нами в [27]. Отметим, что межкристаллитная поверхностная энергия домена (σ_d) в наноструктурированном твердом теле связана с поверхностной энергией нанокристалла со свободной поверхностью соотношением [30]: $\sigma_d = \chi \cdot \sigma(100)$, где коэффициент χ зависит от индексов контактирующих граней доменов: $1 > \chi > 0$.

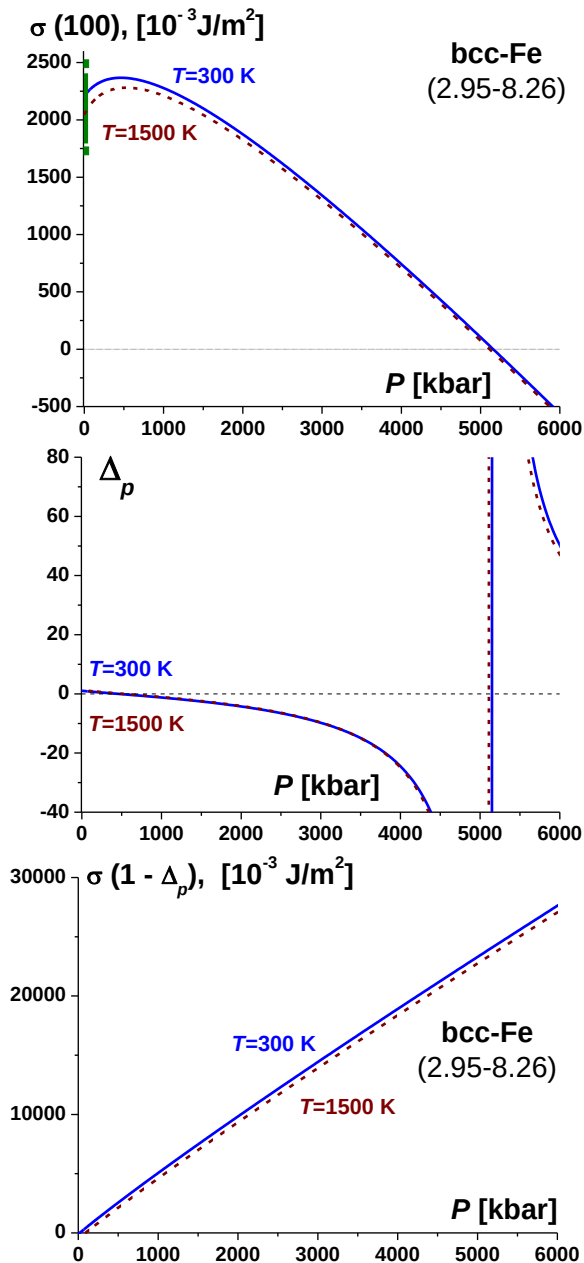


Рис. 5. Изотермические зависимости от давления (в kbar) в макрокристалле ОЦК-Fe для следующих функций: удельной поверхностной энергии грани (100) – верхний рисунок, $\Delta_p(P)$ – средний рисунок, $\sigma(1 - \Delta_p)$ – нижний рисунок. Сплошная линия – изотерма 300 К, пунктирная линия – изотерма 1500 К.

Так как при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$ выполняется неравенство: $\sigma \leq 0$, то давление Лапласа, в соответствии с (26), будет отрицательным: $P_{ls} \sim \sigma < 0$, т.е. растягивающим. Но функция $\sigma(1 - \Delta_p)$ при сжатии нано- или макрокристалла изменяются в точке фрагментации непрерывно, как это показано на рис. 5 для кристалла железа ($m(\text{Fe}) = 55.847$ а.м.у.) с ОЦК структурой: $k_n(\infty) = 8$, $k_p = 0.6802$. Поэтому поверхностное давление: $P_{sf} = P_{ls}(1 - \Delta_p) \sim \sigma(1 - \Delta_p) > 0$, в соответствии с (25), непрерывно растет с ростом плотности нанокристалла при сжатии.

Образовавшийся в условиях сжатия домен будет испытывать дополнительное поверхностное давление (P_{sf}), которое будет тем больше, чем больше внешнее давление (см. рис. 5). Появившееся при фрагментации поверхностное давление еще более сожмет оконтуренный поверхностью домен. Это приведет к самосжатию образующихся при фрагментации доменов, и к освобождению некоторого пространства между ними. Поэтому образующееся при барической фрагментации наноструктурное состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет

форму сосуда, в котором находится.

При фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии [31, гл. 4], что неизбежно ведет к росту эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам доменов (E_g) и в объеме равно [31, гл. 4]: $E_g/E_d = 0.55 \div 0.7$. Поэтому при переходе кристалла в наноструктурное состояние коэффициент самодиффузии в нем значительно возрастает.

Если давление, под которым находится пластичная наноструктурная среда, снижать так, чтобы система не успела срелаксировать в монокристаллическое состояние, то при $P = 0$ получится метастабильное наноструктурированное твердое тело, в котором поверхностное давление будет много меньше, чем в сжатом состоянии, и которое уже не будет пластичным. Размер домена в наноструктурированном твердом теле будет тем больше, чем медленнее снижалось давление, и чем выше была температура, при которой проходило снижение давления. Со временем домены в метастабильном (при $P = 0$) наноструктурированном твердом теле будут расти с уменьшением межкристаллитной поверхности, и с выделением тепла (соответствующего этому уменьшению поверхности).

3. Изменение параметров плавления при барической фрагментации кристалла.

Известно, что с ростом давления (P) температура плавления (T_m) для нормально плавящегося кристалла возрастает. Но если низких давлениях (до 200 kbar = 20 GPa) величина T_m определяется однозначно, то с ростом P погрешности возрастают. Поэтому до сих пор довольно трудно экспериментально оценить температуру плавления на границе нижняя мантия-внешнее ядро (раздел Gutenberg: глубина 2900 км, $P = 1350$ kbar) и на границе внешнее-внутреннее ядро (раздел Lehmann: глубина 5100 км, где $P = 3300$ kbar). В связи с этим актуальной является задача получения корректного метода расчета зависимости температуры плавления от давления, который будет работоспособен при высоких давлениях, т.е. при $P > 1000$ kbar = 100 GPa, и температурах, т.е. при $T > 3000$ К.

С другой стороны известно, что при уменьшении размера нанокристалла при атмосферном давлении его параметры плавления изменяются [24, 32, 33, 34]: уменьшаются как температура плавления, так и скрытая теплота и скачек энтропии плавления. Такое уменьшение температуры плавления с уменьшением размера кристалла легко объяснить в рамках RP-модели. Из критерия Линдемманна для температуры плавления можно получить выражение [8, 24]:

$$T_m = \left(\frac{3}{16}\right) k_B X_L^2 m \left(\frac{c}{\hbar} \Theta\right)^2.$$

Полагая, что параметр Линдемманна X_L не зависит от размера и используя RP-модель нанокристалла, для нормированной температуры плавления получим:

$$T_m^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = \left[\frac{\Theta(N) c(N)}{\Theta(\infty) c(\infty)} \right]^2 = (\Theta^* c^*)^2 \cong \frac{k_n^*(N)}{[c^*(N)]^b}. \quad (32)$$

Так как межатомное расстояние с размером меняется очень слабо, то температура плавления нанокристалла с уменьшением размера будет уменьшаться как функция $k_n^*(N)$ из формулы (21). Это было показано нами в [24, 32]. Размерная зависимость скрытой теплоты плавления и скачка энтропии при плавлении была изучена нами в работе [33].

Таким образом, функция $T_m(P)$ будет расти с ростом давления, но как только будет достигнута область барической фрагментации функция $T_m(P)$ начнет уменьшаться. Именно это и наблюдается при изучении легкоплавких щелочных металлов: лития $T_m(P=0) = 454$ К и натрия $T_m(P=0) = 373$ К, как это показано в [35]. Поэтому можно полагать, что максимум на кривых плавления щелочных металлов обусловлен именно барической фрагментацией кристаллов.

Используя метод из [36], мы рассчитали зависимость $T_m(P)$ железа. При этом был введен параметр α_p – средний коэффициент теплового расширения $\alpha_p(T, P)$ на интервале от $T_m(P_{tl})$ до $T_m(P)$. Результаты расчета показаны на рис. 6.

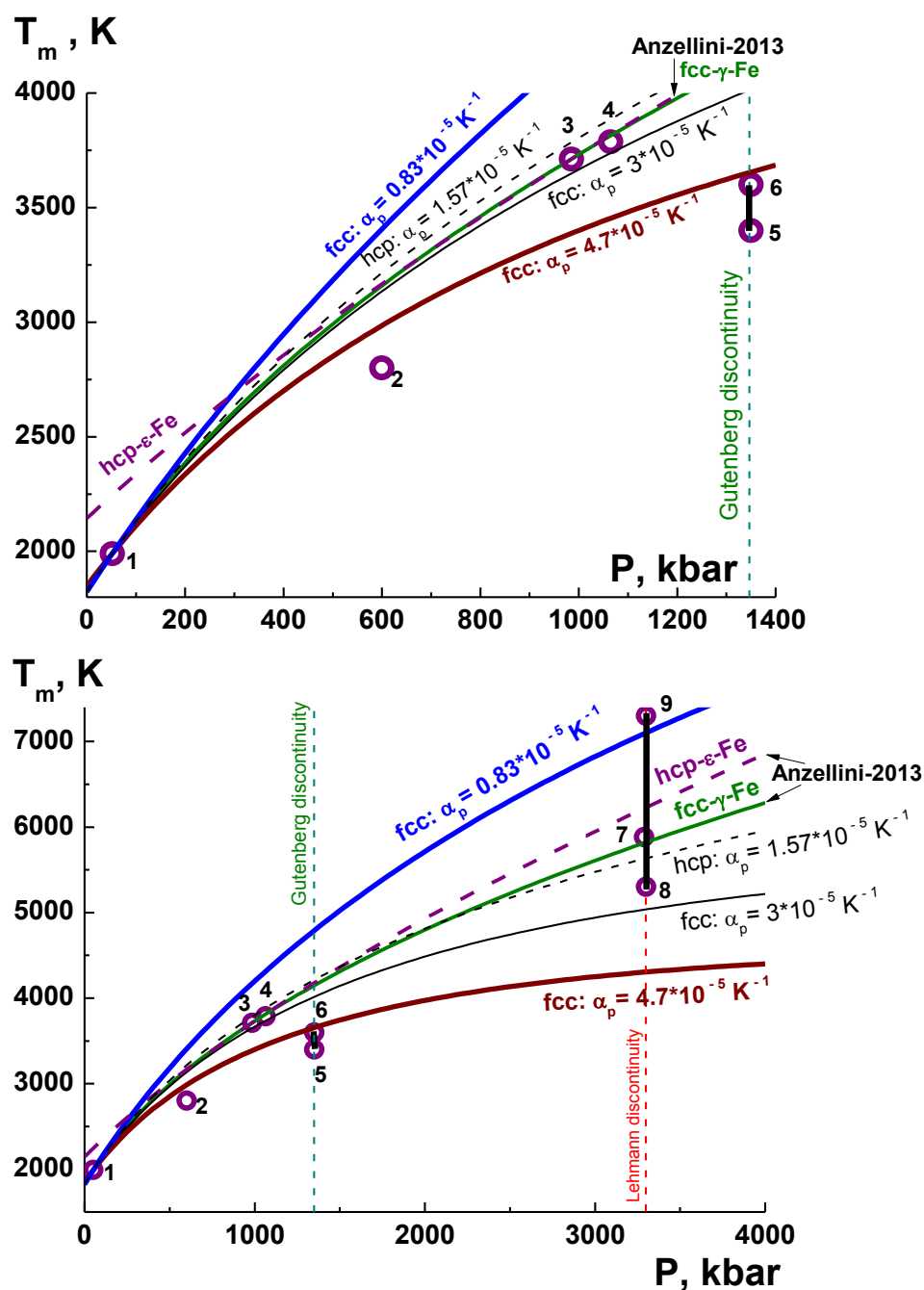


Рис. 6. Зависимость температуры плавления железа от давления.

Сверху – на интервале 0 – 1400 kbar, снизу – на интервале 0 – 4000 kbar. Область плавления ГЦК-Fe лежит от точки 1 до точек 3-4, а выше находится область плавления ГПУ-Fe. Верхняя и нижняя сплошные линии указывают верхнюю ($fcc: \alpha_p = 0.83 \cdot 10^{-5} K^{-1}$) и нижнюю ($fcc: \alpha_p = 4.7 \cdot 10^{-5} K^{-1}$) границы для зависимости $T_m(P)$ ГЦК-Fe. Толстые линии – экспериментальные зависимости для ГЦК (сплошная линия fcc-γ-Fe) и для ГПУ (пунктирная линия hcp-ε-Fe) из работы Anzellini et al. [38]. Вертикальные пунктирные линии показывают давление на границе нижняя мантия – внешнее жидкое ядро Земли (Gutenberg discontinuity: глубина 2900 km, где $P = 1350$ kbar), и на границе внешнее жидкое – внутреннее твердое ядро (Lehmann discontinuity: глубина 5100 km, где $P = 3300$ kbar).

Верхнюю и нижнюю границы для зависимости $T_m(P)$ ГЦК-Fe мы рассчитали при $\overline{\alpha_p} = 0.83 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (верхняя граница) и при $\overline{\alpha_p} = 4.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (нижняя граница). Выбор этих значений следует из простых соображений: первое значение следует из полученной нами в [36] зависимости $\alpha_p(P)$ при $T = 3000 \text{ K}$ и $P \rightarrow \infty$, а второе значение также следует нашей зависимости $\alpha_p(P)$, но при $T = 1500 \text{ K}$ и $P = 100 \text{ kbar} = 10 \text{ GPa}$.

Для ГЦК и ГПУ фаз железа были использованы следующие значения:

$\overline{\alpha_p} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ – **для ГЦК-γ-Fe** на интервале от тройной точки δ-γ-liquid [37, 38]: $P_{t1} = 52 \text{ kbar}$ и $T_m(P_{t1}) = 1991 \text{ K}$ до тройной точки γ-ε-liquid [38]: $P_{t2} = 985 \text{ kbar}$, $T_m(P_{t2}) = 3712 \text{ K}$.

$\overline{\alpha_p} = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ – **для ГПУ-ε-Fe** на интервале от тройной точки δ-γ-liquid [37, 38]: $P_{t1} = 52 \text{ kbar}$ и $T_m(P_{t1}) = 1991 \text{ K}$ до $P = 3300 \text{ kbar}$ (давление на границе внешнее жидкое – внутреннее твердое ядро Земли (раздел Леманна), т.е. на глубине 5100 km).

Кружками на рис. 10 показаны: тройные точки на линии плавления железа (1 – 4), оценки P - T -условий на границе нижней мантии и внешнего ядра Земли ($P = 1350 \text{ kbar}$ – 5 и 6) и область разброса оценок для T_m на границе внешнего и внутреннего ядра Земли (при $P = 3300 \text{ kbar}$ – 8 и 9) по данным различных авторов (см. обзор в [37-41]):

1 – δ-γ-liquid [37, 38]: $P_{t1} = 52 \text{ kbar}$, $T_m(P_{t1}) = 1991 \text{ K}$;

2 – γ-ε-liquid из [37]: $P_{t2} = 600 \text{ kbar}$, $T_m(P_{t2}) = 2800 \text{ K}$;

3 – γ-ε-liquid из [38]: $P_{t2} = 985 \text{ kbar}$, $T_m(P_{t2}) = 3712 \text{ K}$;

4 – γ-ε-liquid из [39]: $P_{t2} = 1065 \text{ kbar}$, $T_m(P_{t2}) = 3787 \text{ K}$;

5 и 6 – оценки T_m для γ-Fe при $P = 1350 \text{ kbar}$ [40]: $T_m = 3500 \pm 100 = 3400 - 3600 \text{ K}$;

7 – расчеты из [39] для ε-Fe: $P_{t2} = 3289 \text{ kbar}$, $T_m(3289) = 5882 \text{ K}$;

8 и 9 – оценки для ε-Fe для $P = 3300 \text{ kbar}$ из обзора в [38, 39]: $T_m = 5300 - 7300 \text{ K}$.

Из верхнего рис. 10 видно, что точка 2 лежит ниже линии нижней границы для $T_m(P)$, что указывает на некорректность данной оценки для точки γ-ε-liquid из [37]. Также из рис. 10 (а также из результатов [39, fig. 2]) видно, что значение температуры плавления чистого железа при $P = 1350 \text{ kbar}$ лежит много выше, чем общепринятое сейчас значение температуры на границе нижняя мантия – внешнее жидкое ядро Земли (раздел Гутенберга): $T_m = 3500 \pm 100 \text{ K}$ [40]; $3200 \pm 100 \text{ K}$ [42]; 3536 K [43]. Более того, как видно из рис. 1, эти оценки $T_m = 3100 - 3600 \text{ K}$ из [37, 39, 40] лежат ниже, чем полученная здесь нижняя граница для зависимости $T_m(P)$.

Это может быть обусловлено различными причинами: как присутствием легких элементов в составе железного ядра Земли [44, 45], так и эффектом барической фрагментации чистого железа при P - T -условиях раздела Гутенберга, о чем нами было подробно написано в работах [27-29].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

Литература:

1. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
2. Бацанов С.С. Динамические критерии плавления-кристаллизации // Журнал Физической Химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 2024 – 2029.
3. Mo M.Z., Chen, Z., Li R.K., et al. Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with ultrafast electron diffraction // Science. 2018. V. 360. № 6396. P. 1451 – 1455.
4. Wang, J., Li J., Yip S., Wolf D., Phillpot S. Unifying two criteria of Born: Elastic instability and melting of homogeneous crystals. // Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 1997. V. 240. №1-2. P. 396–403.

5. *Lindemann F. A.* Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen // *Zeitschrift für Physik*. 1910. V. **11**. P. 609 – 612.
6. *Gorecki T.* Vacancies and Changes of Physical Properties of Metals at the Melting Point // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1974. V. **65**. № 6. P. 426 – 431.
7. *Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Bollmann W.* Estimation of Point Defect Parameters of Solids on the Basis of Defect Formation Model of Melting // *Crystal Research and Technology*. 1989. V. **24**. № 5. P. 543 – 550.
8. *Магомедов М.Н.* О критерии фазового перехода кристалл-жидкость // *Физика Металлов и Металловедение*. 2008. Т. **105**. № 2. С. 127 – 136.
9. *Магомедов М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов // *Журнал Технической Физики*. 2010. Т. **80**. № 9. С. 141 – 145.
10. *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А.* О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // *Журнал технической физики*. 2011. Т. **81**. № 10. С. 40 – 43.
11. *Turnbull D., Cech R.E.* Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets // *J. Appl. Phys.* 1950. V. **21**. № 8. С. 804 – 810.
12. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
13. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
14. *Кадомцев Б.Б.* Необратимость классическая и квантовая // *Успехи Физических Наук*. 1995. Т. **165**. № 8. С. 967 – 973.
15. *Магомедов М.Н.* Об отклонении от уравнения Клапейрона-Клаузиуса при учете необратимости фазового перехода первого рода // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. **15**. № 4. С. 418 – 422.
16. *Ландау Л.Д.* К теории фазовых переходов // *ЖЭТФ*. 1937. Т. **7**. № 1. С. 19 – 32.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч.1. М.: Наука. 1976. 584 с.
18. *Стишов С.М.* Термодинамика плавления простых веществ // *Успехи Физических Наук*. 1974. Т. **114**. № 1. С. 3 – 40.
19. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука. 1982. 608 с.
20. *Прут В.В.* Оценка параметров критической точки плавления элементов // *Журнал Технической Физики*. 2008. Т. **78**. № 5. С. 138 – 141.
21. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния простого вещества, описывающем трехфазное равновесие // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки*. 2013. № 2. С. 28 – 42.
22. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. В 2-х томах. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1962. 1148 с.
23. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // *Физика Твердого Тела*. 2004. Т. **46**. № 5. С. 924 – 937.
24. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.
25. *Магомедов М.Н.* Об изменении «поверхностного» давления в нанокристалле с температурой // *Теплофизика Высоких Температур*. 2005. Т. **43**. № 6. С. 870 – 879.
26. *Магомедов М.Н.* О новом «поверхностном» критерии плавления // *Журнал Технической Физики*. 2013. Т. **83**. № 6. С. 155 – 158.
27. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах и барической фрагментации железа // *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* 2012. № 5. С. 59 – 71.
28. *Магомедов М.Н.* Об отрицательном значении поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла // *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* 2013. № 11. С. 107 – 112.
29. *Магомедов М.Н.* О наноструктурировании и пластичности кристалла при сжатии // *Журнал Технической Физики*. 2016. Т. **86**. № 5. С. 84 – 91.

30. *Задумкин С.Н., Карашаев А.А.* Связь между поверхностными энергиями металлов в твердой и жидкой фазах // В сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. С. 85 – 88.
31. *Бокиштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: Изд-во МИСИС. 2005. 362 с.
32. *Магомедов М.Н.* О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2007. Т. **33**. № 5. С. 62 – 70.
33. *Магомедов М.Н.* Теплота плавления для наночастицы // Журнал Технической Физики. 2011. Т. **81**. № 9. С. 57 – 62.
34. *Xiong S., Qi W., Cheng Y., Huang B., Wang M., Li Y.* Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. V. **13**. № 22. 10652 – 10660.
35. *Shen G., Mao H.K.* High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells // Reports on Progress in Physics. 2016. V. **80**. № 1, P. 016101 (1-53).
36. *Магомедов М.Н.* Изменение решеточных свойств и температуры плавления границентрированной кубической структуры железа при сжатии // Журнал Технической Физики. 2017. Т. **87**. № 4. С. 549 – 556.
37. *Фунтиков А.И.* Фазовая диаграмма и кривая плавления железа, полученные по данным статических и ударно-волновых измерений // Теплофизика Высоких Температур. 2003. Т. **41**. № 6. С. 954 – 969.
38. *Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubeyre P., Morard G.* Melting of Iron at Earth's Inner Core Boundary Based on Fast X-ray Diffraction // Science. 2013. V. **340**. № 6131. P. 464 – 466.
39. *Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Litasov K.D., Sokolova T.S.* Thermodynamics and Equations of State of Iron to 350 GPa and 6000 K // Scientific Report. 2017. V. **7**. P. 41863 (1-10).
40. *Murphy C. A., Jackson J. M., Sturhahn W., Chen B.* Melting and thermal pressure of hcp-Fe from the phonon density of states // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2011. V. **188**. № 1-2. P. 114 – 120.
41. *Zhang D., Jackson J.M., Zhao J., et al.* Temperature of Earth's core constrained from melting of Fe and Fe_{0.9}Ni_{0.1} at high pressures // Earth and Planetary Science Letters. 2016. V. **447**. P. 72 – 83.
42. *Boehler R.* Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures // Nature. 1993. V. **363**. № 6429. P. 534 – 536.
43. *Hai T.T., Hieu H.K.* Melting Temperature of Iron at High Pressure: Statistical Moment Method Approach // VNU Journal of Science: Mathematics – Physics. 2017. V. **33**. № 3. P. 30 – 35.
44. *Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.* Современные представления о составе ядра Земли // Геология и геофизика. 2016. Т. **57**. № 1. С. 31 – 62.
45. *Бажанова З.Г., Ройзен В.В., Оганов А.Р.* Поведение системы Fe-S при высоких давлениях и состав ядра Земли // Успехи Физических Наук. 2017. Т. **187**. № 11. С. 1105 – 1113.

К ВОПРОСУ О ГЕОИНФОРМАЦИОННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ НА ПРИМЕРЕ ДАГЕСТАНА

Кобзаренко Д.Н.^{1,2}, Камилова А.М.¹, Газанова Н.Ш.¹, Шихсаидов Б.И.³,
Паштаев Б.Д.³, Шихсаидов М.Б.³, Мухуров В.Н.³

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

²ГОУ ВО Дагестанский государственный университет народного хозяйства;
Махачкала, Россия; 367008, ул. Атаева, 5.

³ФГБОУ ВО Дагестанский государственный аграрный университет
им.М.М.Джамбулатова;
Махачкала, Россия; 367032, М.Гаджиева, 180; e-mail: bulat-625@mail.ru

Аннотация

Рассматриваются технологии геоинформационного моделирования распределения потенциальных геотермальных ресурсов и технически доступных геотермальных ресурсов на примере Дагестана.

Введение.

Интерес к возобновляемым источникам энергии, как в России, так и в Мире за последнее время не только не ослабевает, но и возрастает. Международное энергетическое агентство в официально опубликованном статистическом отчете о балансах мировой энергетики в 2016 году [1], приводит данные о том, что самый максимальный рост по выработки энергии в 2013-2014 годах в 11% демонстрируют возобновляемые источники энергии (причем гидроэнергия здесь не учитывается, поскольку рассматривается как самостоятельный источник энергии). Для сравнения процентный рост по остальным источникам энергии в 2-3 раза меньший, чем по возобновляемым. Под возобновляемыми источниками понимаются геотермальная, ветровая и солнечная виды энергии. Следует отметить, что в последнее время набирают популярность методы и комбинированные установки комплексного освоения возобновляемой энергии: геотермальная-солнечная, солнечная-ветровая.

Текущее состояние научно-технологического прогресса в области геотермальной энергетики позволяет осваивать пока только гидрогеотермальные ресурсы подземных вод. Такими ресурсами обладают далеко не все регионы, поэтому их использование возможно лишь на определенных территориях, обладающих высоким гидрогеотермальным потенциалом. Но будущее за освоением петрогеотермальных ресурсов тепла сухих пород, имеющих огромный энергетический потенциал, которые находятся в избытке практически на любой территории.

В связи с вышесказанным одной из задач, которая предшествует освоению потенциального тепла сухих пород – является задача получения информации о пространственном распределении геотермальных ресурсов. Решение такой задачи позволяет: выявить и обозначить территории, которые обладают наибольшим геотермальным потенциалом, сопоставить эти территории с объектами инфраструктуры, а также с картами потенциала ветровой и солнечной энергии для возможного комбинированного использования. Это позволит выбрать оптимальные площади для строительства объектов геотермальной энергетики в Регионе.

Задача получения информации о пространственном распределении геотермальных ресурсов – комплексная и имеет ряд подзадач, таких как построение геологической модели и модели температурного поля региона, поэтому ее решение возможно с применением специализированных геоинформационных технологий, которые описываются в данной работе.

1. Технологическая основа геоинформационного моделирования.

В основе представляемых геоинформационных технологий лежит так называемая система трехмерного геоинформационного моделирования (СТГМ), главные идеи которой описаны в работах [2, 3].

Концепция построения СТГМ (рисунок 1) базируется на следующих определениях:

Система трехмерного геоинформационного моделирования (СТГМ) направлена на решение задач, связанных с пространственными данными в области наук о Земле.

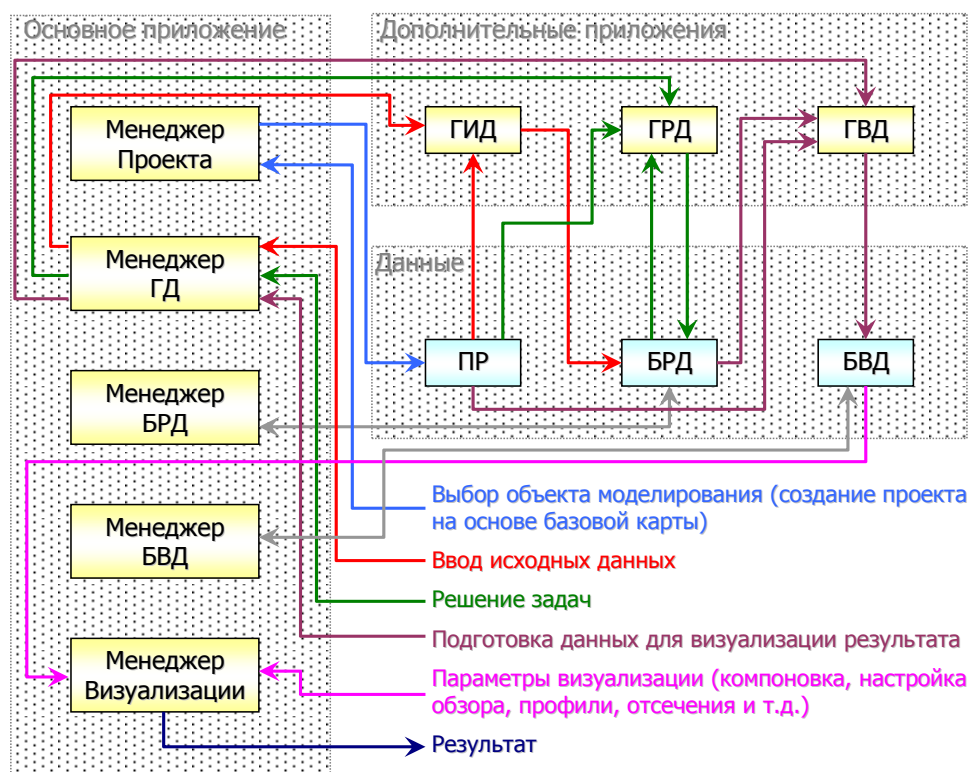


Рисунок 1 – Концепция построения системы трехмерного геоинформационного моделирования

Проект СТГМ (ПР) – совокупность объединенных данных, ассоциируемая с объектом моделирования – определенной территорией и масштабом.

Библиотека расчетных данных (БРД) – хранилище всей пространственно-атрибутивной информации в рамках текущего проекта, включающее как базовую (исходную), так и сгенерированную в процессе решения некоторой задачи информацию.

Библиотека визуализируемых данных (БВД) – хранилище информации, адаптированной для визуализации с использованием графической библиотеки OpenGL, и ее интерпретации (легенда).

Генератор-импортер данных (ГИД) – самостоятельное приложение, осуществляющее выполнение импорта данных в БРД текущего проекта. Приложение ГИД может запускаться только из основной ГИС и функционирует в рамках параметров текущего проекта. В зависимости от потребностей и имеющихся форматов исходных данных могут разрабатываться и добавляться в систему новые ГИД.

Генератор расчетных данных (ГРД) – самостоятельное приложение, осуществляющее выполнение совокупности операций (решение некоторой задачи) над группой данных из БРД текущего проекта и сохраняющее результат операций в той же БРД текущего проекта. Приложение ГРД может запускаться только из основной ГИС и функционирует в рамках параметров текущего проекта. Функциональность системы определяется совокупностью генераторов расчетных данных. Расширение функциональности СТГМ – разработка и добавление новых ГРД.

Генератор визуализируемых данных (ГВД) – самостоятельное приложение, осуществляющее преобразование группы данных из библиотеки БРД в формат, адаптированный для визуализации, и сохраняющее результат в БВД текущего проекта.

СТГМ может функционировать и как решающая система, и как система комплексной визуализации данных. Геоинформационное моделирование выполняется в рамках проекта, создаваемого в СТГМ. Проект является информационной основой для решения задач и комплексной визуализации данных.

Любая задача решается в СТГМ путем разбиения ее на дерево подзадач и последовательного их решения снизу вверх. На первом уровне выполняется импорт исходных данных, которые заносятся в БРД текущего проекта с помощью модуля импорта данных. Затем снизу вверх по дереву решаются подзадачи с использованием библиотеки ГРД. Все промежуточные решения заносятся в БРД. Когда получен окончательный результат, из БРД выбираются данные, которые мы хотим визуализировать. На основе этих данных с помощью ГВД создаются визуализируемые структуры и заносятся в БВД. Из БВД формируются картины комплексной визуализации в проекте.

Для того, чтобы с помощью СТГМ решать заявленную задачу разработаны соответствующие компоненты, как общего, так и специализированного назначения.

2. Создание проекта и построение базовых моделей.

Основой для выполнения моделирования распределения геотермальных ресурсов является проект СТГМ. На базе общегеографической карты Дагестана масштаба 1:500000 создан проект «Республика Дагестан». Модель в проекте имеет размеры 427км (высота) на 289км (ширина) в реальном выражении. Единица измерения в координатах проекта, составляющая минимальный уровень генерализации данных, равна 50м в реальном выражении.

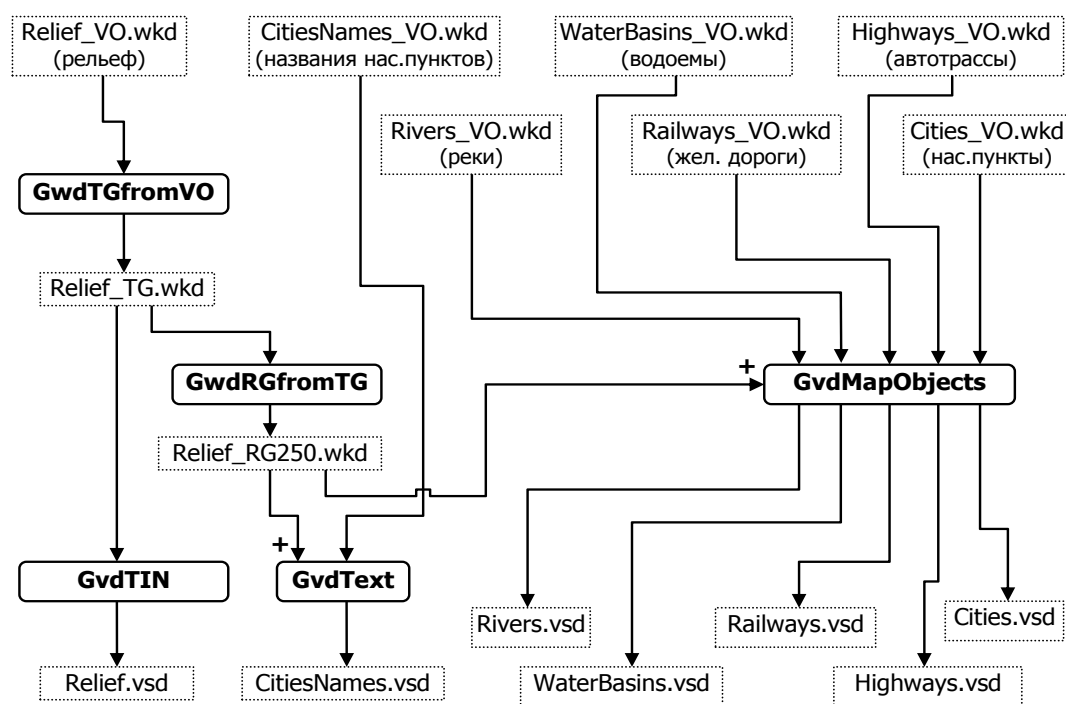


Рисунок 2 – Последовательность преобразования данных при построении базовой картографической части модели

Базовые компоненты модели: рельеф, населенные пункты с названиями, реки, авто-трассы, водоемы, железные дороги также векторизованы на общегеографической карте Дагестана. С помощью ГИД-GidDxfExcel векторизованные данные для базовых компонентов мо-

дели трансформированы и добавлены в БРД проекта в виде файлов расчетной структуры данных типа «Векторные объекты». На основе данных типа «Векторные объекты» по рельефу с помощью ГРД-GwdTGfromWV сгенерирована триангуляционная сеть цифровой модели рельефа (ЦМР). Затем с помощью генератора ГРД-GwdRGfromTG сгенерирована непрерывная регулярная сеть ЦМР с уровнем генерализации 250м. Далее с помощью ГВД-GvdTIN, ГВД-GvdMapObjects и ГВД-GvdText сгенерированы визуализируемые данные: триангуляционная сеть (ЦМР) и покрытия (реки, водоемы, автотрассы, населенные пункты, названия населенных пунктов, железные дороги) (рисунок 2).

Геологическая модель.

Данные выхода стратиграфических горизонтов на поверхность векторизованы из Геологического атласа Северного Кавказа масштаба 1:1000000 [4]. Данные глубины залегания стратиграфических горизонтов выбраны из архивов фонда скважин организаций: «Дагбургеотермия» и «Дагнефть». Позиции скважин нанесены на картографическую основу, а данные глубин залегания горизонтов занесены в таблицу атрибутов.

На территории Дагестана скважинами глубокого бурения вскрыты 16 горизонтов: четвертичные отложения неразделенные (Q); плиоцен, апшеронский ярус (N_{2ap}); плиоцен, акчагыльский ярус (N_{2ak}); верхний миоцен, сарматский ярус (N_{1^3sm}); средний миоцен, караганский и конский ярусы (N_{1^2kg+kn}); средний миоцен, чокракский и тарханский ярусы (N_{1^2ch+t}); - нижний миоцен + олигоцен ($N_{1^1+Pg_3}$); эоцен + палеоцен (Pg_{1+2}); верхний мел (K_2); нижний мел (K_1); верхняя юра (J_3); средняя юра (J_2); нижняя юра (J_1); верхний триас (T_3); средний триас (T_2); нижний триас (T_1).

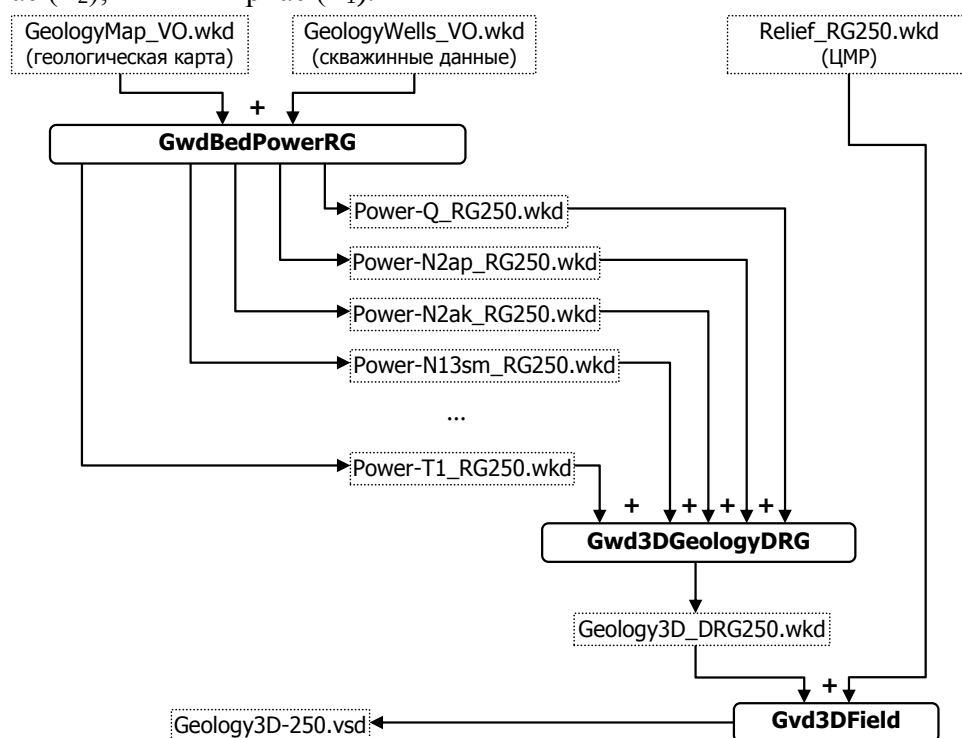


Рисунок 3 – Последовательность преобразования и обработки данных при построении геологической модели

Построение геологической модели выполнено по методике и алгоритмам, описанным в [5]. Последовательность построения геологической модели в рамках СТГМ приведена на рисунке 3. На основе оцифрованных данных изолиний горизонтов геологической карты GeologyMap_VO.wkd и скважинных данных GeologyWells_VO.wkd с помощью ГРД-GwdBedPowerRG генерируются регулярные сети мощностей горизонтов, а на их основе с помощью ГРД-Gwd3DGeology генерируется трехмерная регулярная сеть геологической модели

(Geology3D_DRG250.wkd). Файл визуализируемой структуры данных (Geology3D-250.vsd) генерируется с помощью ГВД-Gvd3DField.

Результирующая геологическая модель представлена файлом структуры расчетных данных «Дискретная регулярная сеть (3D)» (Geology3D_DRG250.wkd) и файлом визуализируемой структуры данных «Трехмерное поле» (Geology3D-250.vsd). Объем данных модели, составляет приблизительно 1Гб, из них около 470Мб занимает 3D дискретная регулярная сеть и примерно такой же размер у визуализируемой структуры. Визуализация геологической модели в СТГМ представлена на рисунке 4.

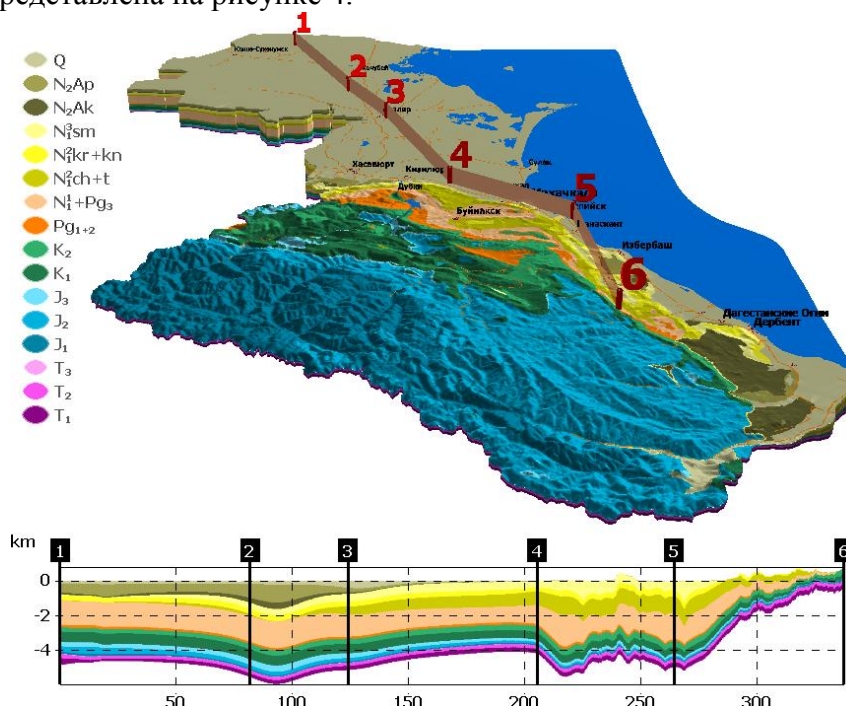


Рисунок 4 – Визуализация геологической модели

Трехмерная модель температурного поля.

Для расчета трехмерного температурного поля использовались известные карты глубины залегания геоизотерм 100,160, 200°C [6] и температуры нейтрального слоя [7].

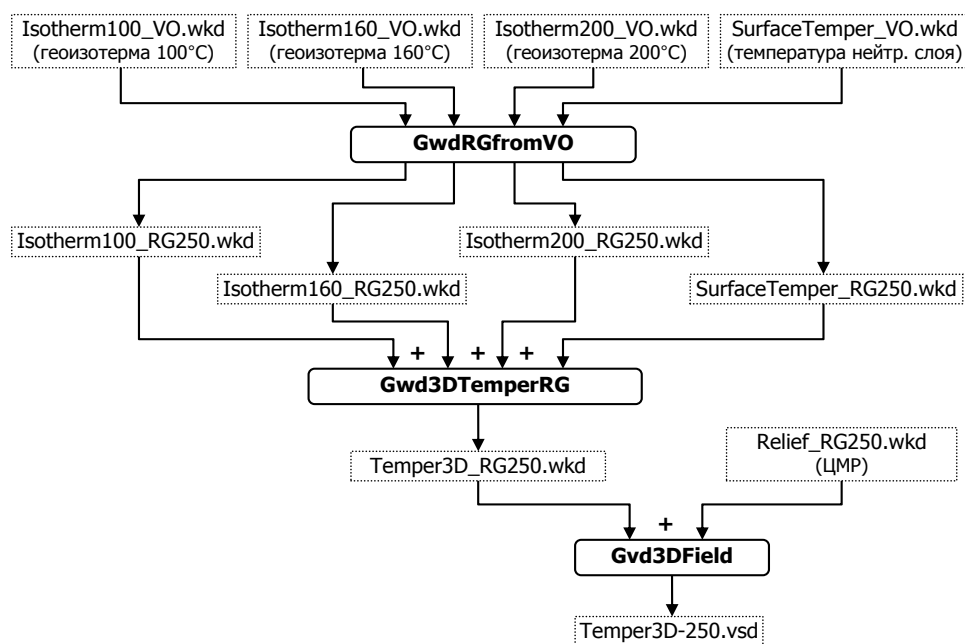


Рисунок 5 – Последовательность преобразования и обработки данных при построении трехмерного температурного поля

Построение трехмерного температурного поля выполнено до глубины 5000м по методике и алгоритмам, описанным в [5]. Последовательность построения модели температурного поля в рамках СТГМ приведена на рисунке 5. На основе первичных векторизованных данных изолиний геоизотерм и температур нейтрального слоя с помощью ГРД-RGFromVO создаются файлы регулярных сетей геоизотерм и температуры нейтрального слоя. Полученные регулярные сети являются основой расчета трехмерной модели температурного поля с помощью ГРД-Gwd3DTemperRG, которая сохраняется в файл *Temper3D_RG250.wkd*. Файл визуализируемой структуры данных (*Temper3D-250.vsd*) генерируется с помощью ГВД-Gvd3DField на основе регулярной сети ЦМР и трехмерной регулярной сети температурного поля.

Моделирование выполнено с уровнем генерализации регулярных сетей по $XY - 250\text{м}$. Шаг по глубине выбран, равным 50м. Результирующая модель температурного поля представлена файлом структуры расчетных данных «Непрерывная регулярная сеть (3D)» (*Temper3D_RG250.wkd*) и файлом визуализируемой структуры данных «Трехмерное поле» (*Temper3D-250.vsd*). Объем всех данных, связанных с температурной моделью, составляет приблизительно 1.2Гб, из них около 790Мб занимает 3D непрерывная регулярная сеть и около 400Мб – визуализируемая структура. Визуализация модели до 5000м в СТГМ представлена на рисунке 6.

3. Расчет потенциальных геотермальных ресурсов.

Расчет потенциальных геотермальных ресурсов выполняется по формуле (1) [10].

$$Q^p = k c_\gamma (H_{np} - h_{nc})(t_{из} - t_{oc}), \quad (1)$$

где Q^p – плотность распределения ресурсов, т у.т./м²; k – коэффициент пересчета, т у.т./Дж; c_γ – объемная теплоемкость пород, Дж/(м³·°C); H_{np} – прогнозная глубина бурения, м; h_{nc} – глубина нейтрального слоя, м; t_{oc} – температура окружающей среды, °C; $t_{из}$ – средняя температура массива, °C; $t_{из} = 0,5(t_{np} + t_{nc})$; $t_{np} = G(H_{np} - h_{nc}) + t_{nc}$; t_{nc} – температура нейтрального слоя, °C; t_{np} – температура пород на прогнозируемой глубине, °C; G – геотермический градиент, °C/м.

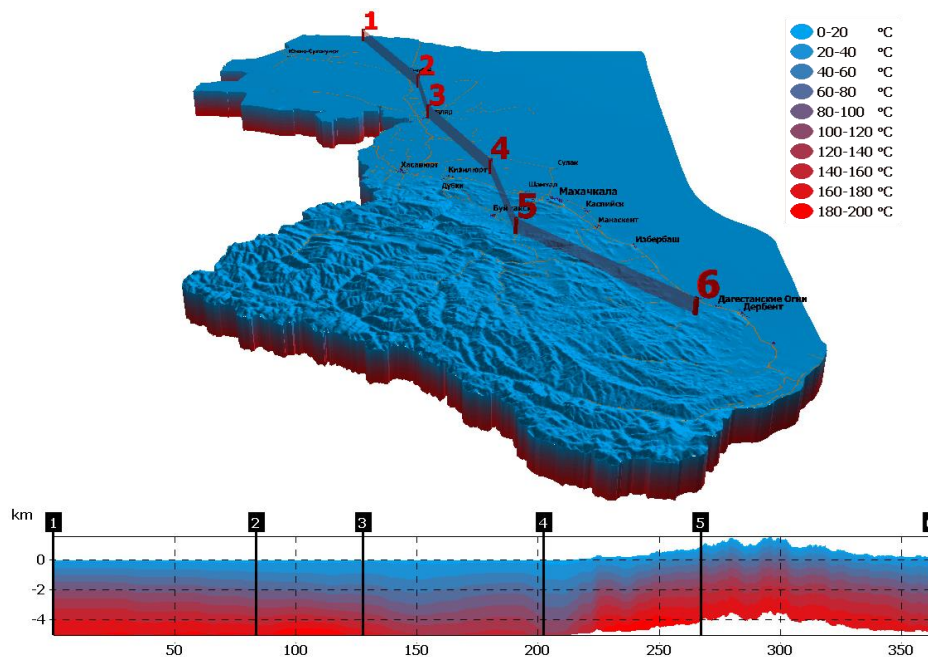


Рисунок 6 – Визуализация модели трехмерного температурного поля до 5000м

Для выполнения расчета необходимо иметь в формате непрерывной регулярной сети следующие данные: средняя объемная теплоемкость массива пород, температура на прогнозируемой глубине бурения, температура нейтрального слоя и температура окружающей

среды. Нами взяты средние значения объемной теплоемкости пород для стратиграфических горизонтов из [8]. Данные температуры нейтрального слоя взяты из [7], а данные температуры окружающей среды в зимний период взяты из Атласа Республики Дагестан [9]. Температура на прогнозируемой глубине находится по уже рассчитанной трехмерной модели распределения температурного поля.

Расчет потенциальных геотермальных ресурсов выполнен для прогнозных глубин бурения 3000м и 5000м. Последовательность расчета распределения потенциальных геотермальных ресурсов в рамках СТГМ с учетом полученных ранее данных приведена на рисунке 7.

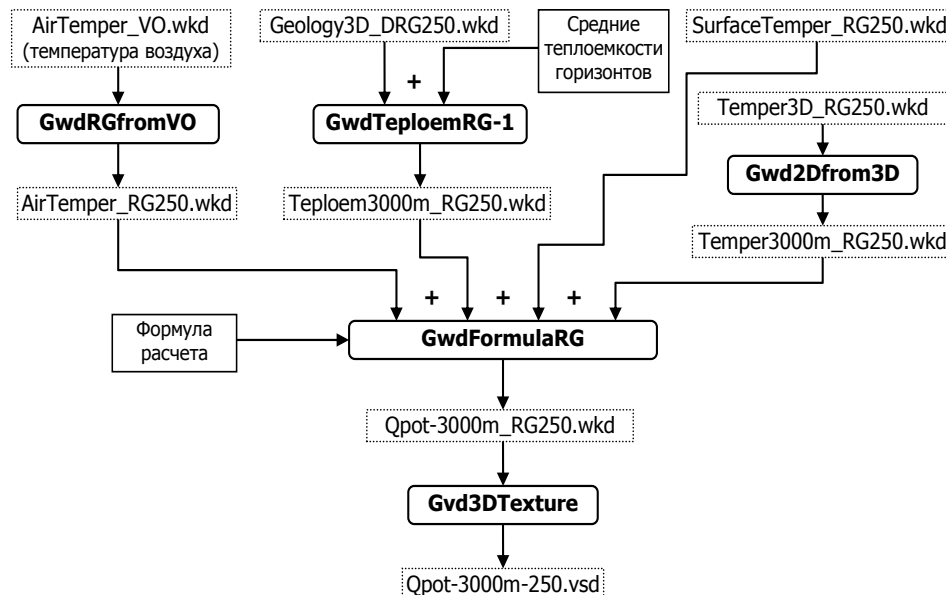


Рисунок 7 – Последовательность преобразования и обработки данных при расчете распределения потенциальных геотермальных ресурсов

На рисунке 8 представлена картографическая модель распределения потенциальных геотермальных ресурсов до прогнозной глубины бурения 5000м. Примерами наиболее перспективных районов с точки зрения общего потенциала геотермальной энергии являются: окрестности населенного пункта Буйнакск, предгорная часть Дагестана между населенными пунктами Каспийск и Избербаш, северо-западная часть Дагестана к юго-западу от населенного пункта Южно-Сухокумск, район к северо-западу от населенного пункта Кизляр.

Сравнить полученные результаты с какими-либо подобными работами в региональном масштабе не представляется возможным, поскольку такого рода карты не публиковались. Что касается общероссийских карт распределения потенциальных геотермальных ресурсов, то согласно карте технического потенциала геотермальных энергоресурсов России [10] Дагестан обладает потенциалом более 20млн т у.т., что подтверждается картографической моделью ресурсов до 5000м на рисунке 8.

3. Расчет технически доступных геотермальных ресурсов.

Для режима 70/20°C (горячее водоснабжение) плотность технически доступных ресурсов геотермальной энергии определяется выражением (2) [9]:

$$Q_T = k \xi C_V (H_H - H_B) (t_{из} - 20), \quad (2)$$

где Q_T – плотность ресурсов, т у.т./м²; k – коэффициент пересчета; C_V – объемная теплоемкость пород, Дж/(м³·°C); ξ – коэффициент температурного извлечения ($\xi = 0,125$); H_H – нижняя граница ресурсного интервала, м ($H_H = 6000$ м); H_B – верхняя граница ресурсного интервала, м; $H_B = [(t_B - t_{нс})/G] + h_{нс}$; G – геотермический градиент, °C/м; $t_{из} = 0,5(t_B - t_H)$; t_B – температура на верхней границе ресурсного интервала, °C (в этом режиме для получения теплоносителя с температурой не менее 70°C средняя температура массива $t_{из}$ с учетом потерь при транспортировке должна быть не менее 80°C); t_H – температура на нижней границе массива ресурсного интервала, °C; $t_H = G(H_H - h_{нс}) + t_{нс}$. Исходя из положения $t_{из} \geq$

80°C : $t_B = 2t_{из} - t_H$, тогда минимальное значение $t_B = 160 - t_H$. При высоких значениях t_H вводится ограничение $t_B \geq 30^{\circ}\text{C}$.

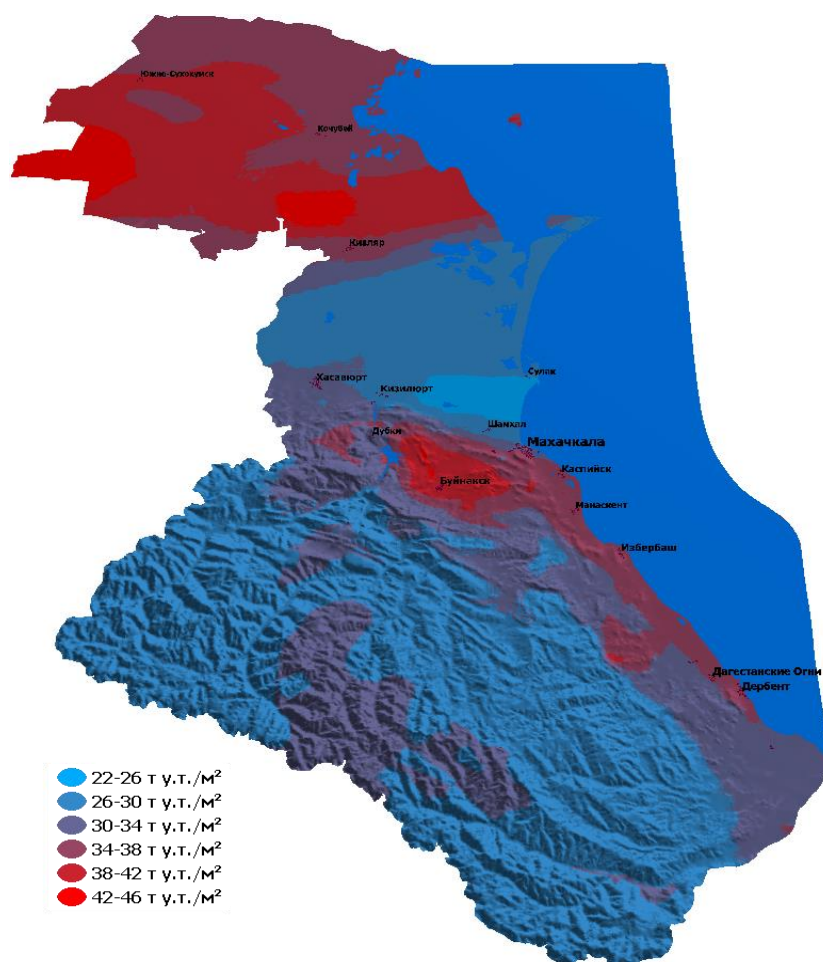


Рисунок 8 – Потенциальные геотермальные ресурсы (5000м)

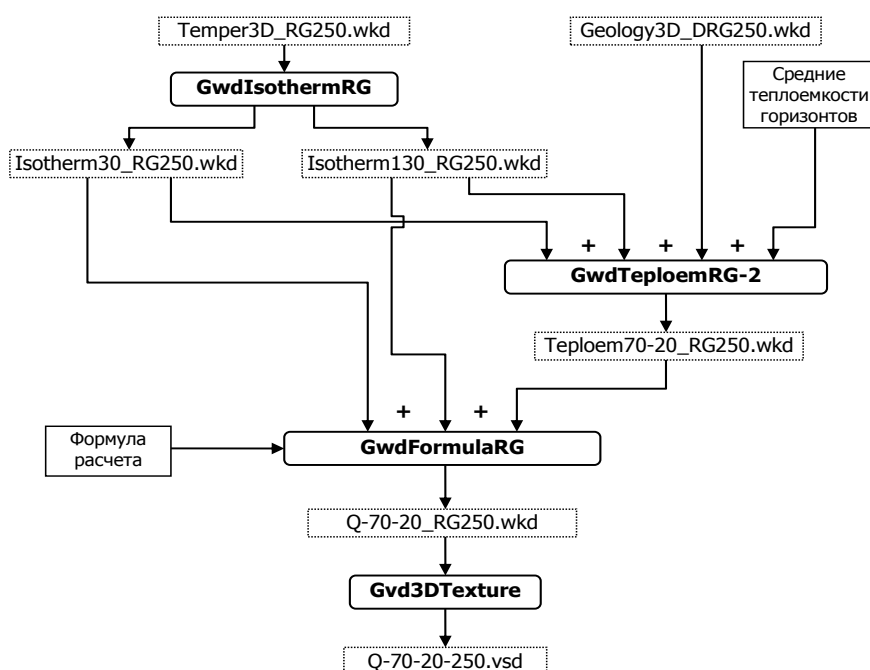


Рисунок 9 – Последовательность преобразования и обработки данных при расчете распределения технически доступных геотермальных ресурсов

Плотность технически доступных ресурсов геотермальной энергии в режиме 90/40°C определяется по формуле (3) [10]:

$$Q_T = k_5^{\xi} C_V (H_H - H_B)(t_{u3} - 40). \quad (3)$$

Для обеспечения температуры теплоносителя, равной 90°C , средняя температура массива должна быть не менее 100°C , а заданная температура на верхней границе ресурсного интервала – не менее 50°C .

Расчет технически доступных геотермальных ресурсов выполнен для обоих режимов: горячего водоснабжения и отопления. Все регулярные сети, участвующие в расчете, созданы с уровнем генерализации по ХУ – 250м. Последовательность расчета распределения технически доступных геотермальных ресурсов для режима горячего водоснабжения в рамках СТГМ с учетом полученных ранее данных приведена на рисунке 9.

Для режима горячего водоснабжения в расчете используются геоизотермы 30°C и 130°C, которые задают глубину верхней и нижней границ ресурсного интервала соответственно. Для режима отопления расчет аналогичный, за исключением того, что вместо температуры извлечения 80°C задается температура – 100°C, а для задания верхней и нижней границ ресурсного интервала используются геоизотермы 50°C и 150°C.

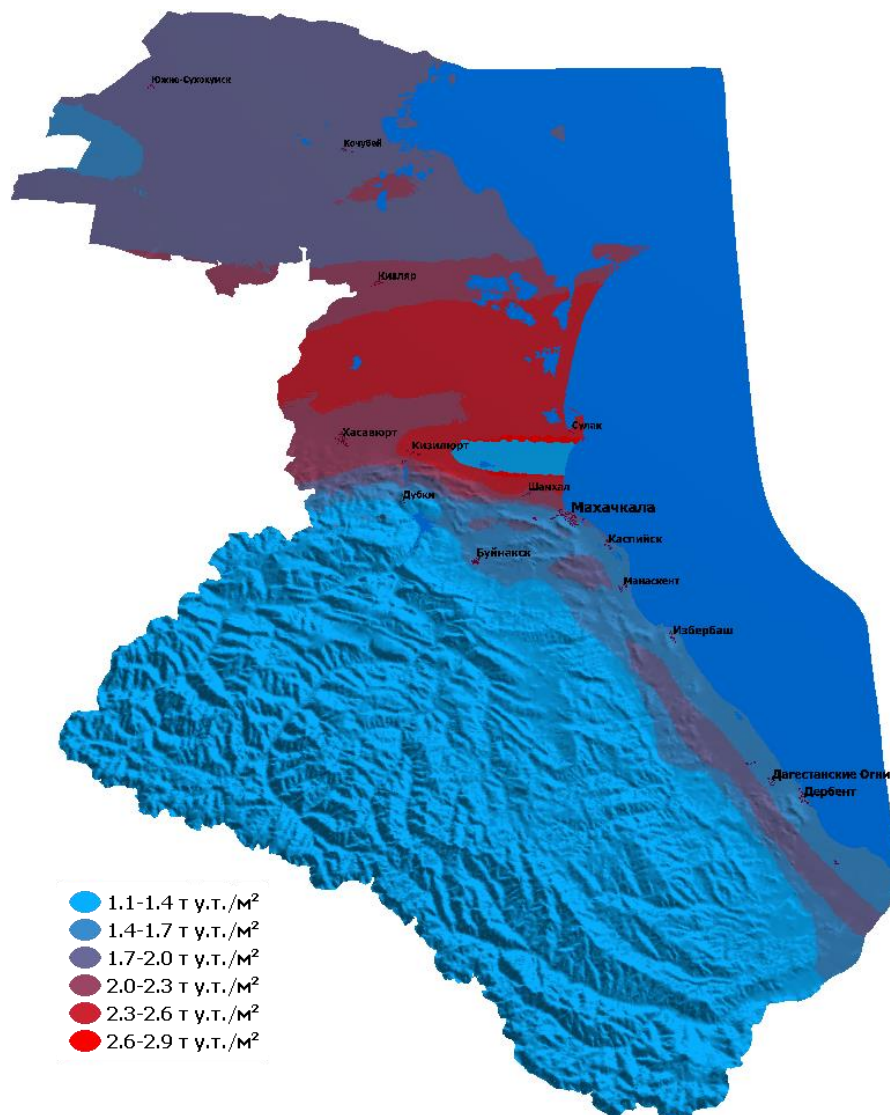


Рисунок 10 – Технически доступные геотермальные ресурсы для режима 70/20°C (горячее водоснабжение)

На рисунке 10 представлена картографическая модель распределения технически доступных геотермальных ресурсов для использования в режимах горячего водоснабжения. Согласно полученным результатам выявлены области, которые являются наиболее перспективными с точки зрения технического потенциала использования геотермальной энергии в коммунальном секторе. Для горячего водоснабжения перспективными являются районы Центрального Дагестана, окрестности населенных пунктов: Кизилюрт, Шамхал, Сулак, Хасавюрт и Кизляр. Для отопления перспективными являются: вся зона Предгорного Дагестана с севера на юг и северная часть республики, начиная с населенного пункта Кизляр.

Согласно общероссийской карте распределения технически доступных геотермальных ресурсов, представленной в [10], горная часть Дагестана обладает потенциалом технически доступных геотермальных ресурсов для режима горячего водоснабжения $4-6 \text{ т у.т./м}^2$ и для отопления $2-4 \text{ т у.т./м}^2$. Предгорные, центральные и северные районы республики на тех же картах отмечены потенциалом выше 6 т у.т./м^2 для горячего водоснабжения и $4-6 \text{ т у.т./м}^2$ для отопления. Сопоставив результаты наших расчетов с оценкой технически доступных ресурсов Дагестана в [10], можно увидеть приблизительно двукратную разницу. Причиной этого, скорее всего, является использование совершенно разных масштабов для исследования: всероссийского и регионального. Но главным в наших исследованиях является не столько количественная оценка геотермальных ресурсов, сколько выявление наиболее перспективных площадей.

Заключение и выводы.

Представлены технологии геоинформационного моделирования, которые позволяют решать задачу оценки пространственного распределения потенциала геотермальных ресурсов в региональном масштабе. Гибкий подход в построении системы трехмерного геоинформационного моделирования на основе отдельных программных блоков – генераторов данных и унифицированных форматов для файлов позволяет вносить корректировки в алгоритмы и методику расчетов.

Полученные геоинформационные модели распределения потенциальных и технически доступных геотермальных ресурсов могут служить ценной информацией при принятии решения о более подробном изучении перспективных с точки зрения геотермальной энергии площадей и строительстве объектов геотермальной энергетики и ее комплексного использования с солнечной и ветровой энергией.

Литература:

1. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-balances---2016-edition---excerpt---key-world-energy-trends.html>
2. Кобзаренко Д.Н. Автоматизированное построение карты распределения величины, заданной функциональной зависимостью // Геоинформатика №2, 2009. – С.37-40.
3. Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Гаджимурадов Р.Н. Концепция построения системы трехмерного геоинформационного моделирования // Информационные технологии №11, 2009. – С.32-36.
4. Геологический атлас Северного Кавказа (масштаб 1:1000000). Под ред. Н.И. Пруцкого. Ессентуки: ФГУП «Кавказгеолсъемка», 1999.
5. Кобзаренко Д.Н. Алгоритмическое и программное обеспечение оценки распределения геотермальных ресурсов – Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2011. – 200с.
6. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья – М.: Наука, 2001. – 260с.
7. Амирханов Х.И., Суетнов В.В., Левкович Р.А., Гаирбеков Х.А. Тепловой режим осадочных толщ – Махачкала, 1972. – 230с.
8. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. Под ред. Х.И. Амирханова, С.Н. Ятрова. М.: Недра, 1980. – 208с.

9. Атлас Республики Дагестан, Москва, Федеральная служба геодезии и картографии России. 1999. – 65с.
10. Богуславский Э.В. Тепловые ресурсы недр России // Теплоэнергетика №6, 2004. – С.25-32.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

Газанова Н.Ш.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук

Аннотация

С помощью потенциала Ми–Леннард–Джонса изучены зависимости удельной поверхностной энергии и поверхностного давления от размера, формы поверхности и температуры нанокристалла со свободной поверхностью. На примере ОЦК-W изучена зависимость поверхностной энергии и параметра решетки от размера и формы нанокристалла, как вдоль изотерм 100, 300 и 3000 К, так и вдоль изобары 0 ГПа. Изучено изменение свойств при переходе нанокристалла из формы куба к форме стержня.

Известно, что физические и химические свойства нанокристалла отличаются по сравнению с макрокристаллом из-за сравнительно большого соотношения поверхности и объема, определяемых формой нанокристалла. Данная работа посвящена изучению зависимости поверхностных свойств от размера, формы и температуры нанокристалла вольфрама. Экспериментальных данных по поверхностным свойствам даже для макрокристалла вольфрама мало, а для нанокристалла их практически нет. Поэтому расчетные данные являются пионерскими исследованиями в данном вопросе.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы [1-3]. При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , была названа RP-моделью [1-3].

В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при вариации числа атомов N и параметра формы f описывается выражением:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – координационное число для макрокристалла. Величина $f = N_{ps} / N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} прямоугольного параллелепипеда, $\alpha = \pi / (6k_p)$ – параметр структуры.

Объем (V), площадь поверхности (Σ) и диаметр (d – расстояние между центрами наиболее удаленных атомов модели) для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \quad (2)$$

$$\Sigma = 6 c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad (3)$$

$$d = N_{po} (2 + f^2)^{1/2} \alpha_d c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f). \quad (4)$$

Здесь $c = [6k_p V/(\pi N)]^{1/3}$ – среднее (по объему V нанокристалла из N атомов) расстояние между центрами ближайших атомов, Коэффициенты α_s и α_d учитывают плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла. В первом приближении можно принять: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$. Как видно из (2)-(4), объем RP-модели не зависит от ее формы, а значения Σ и d зависят от параметра f , т.е. от формы прямоугольного параллелепипеда.

Функции формы для площади $\Sigma(N)$ (или для зависимости $k_n(N)$ из (1)) и для диаметра $d(N)$ имеют вид:

$$Z_s(f) = \frac{2f+1}{3f^{2/3}}, \quad Z_d(f) = \frac{1}{f^{1/3}} \left(\frac{2+f^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного четырех параметрического потенциала Ми-Леннард-Джонса, имеющего вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (6)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные коэффициенты.

Так же как и в [1] мы используем здесь приближение «взаимодействия только ближайших соседей», а для описания энергии колебаний атомов – модель кристалла Эйнштейна (независимые гармонические осцилляторы). Тогда удельная (на атом) свободная энергия Гельмгольца при температуре T имеет вид:

$$f_E = k_B \left(\frac{k_n}{2} \right) \left(\frac{D}{k_B} \right) \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\} + \sigma \frac{\Sigma}{N}, \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, которая имеет вид [2, 4]:

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

где введены обозначения:

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

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

Функция потенциальной энергии в (7) равна:

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

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

Удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100) для RP-модели равна [1-3]:

$$\sigma = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (9)$$

где введены функции: $L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T)$,

$$H_w(N, T) = \frac{6 \gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E(N, f)}{T} \right), \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}.$$

Уравнение состояния рассчитывалось путем численного дифференцирования (7) по следующей формуле ($v = V/N$):

$$P = - \left(\frac{\partial f_E}{\partial v} \right)_T. \quad (10)$$

Поверхностное давление нанокристалла из N атомов рассчитывалось по формуле:

$$P_{sf}(N, f) = P(N = \infty) - P(N, f). \quad (11)$$

Параметры потенциала Ми-Леннард-Джонса (6) для объемно центрированной кубической фазы вольфрама (ОЦК-W: $k_n(\infty) = 8$, $k_p = 0.6802$,) были определены и апробированы нами при расчете уравнения состояния и коэффициента теплового расширения макрокристалла ОЦК-W в работе [5]. Они равны: $r_0 = 2.7365 \cdot 10^{-10}$ m, $D/k_B = 25608.93$ K, $a = 3.97$, $b = 6.28$.

Тогда для нормального удельного объема $v_0 = [\pi/(6k_p)]r_0^3$, температуры Дебая (Θ), первого ($\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$) и второго ($q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln v)_T$) параметров Грюнайзена при $v/v_0 = (c/r_0)^3 = 1$ получим: $v_0 = 9.5 \cdot 10^{-6}$ cm³/mole, $\Theta(1) = 396.99$ K, $\gamma(1) = 1.37$, $q(1) = 3 \cdot 10^{-3}$.

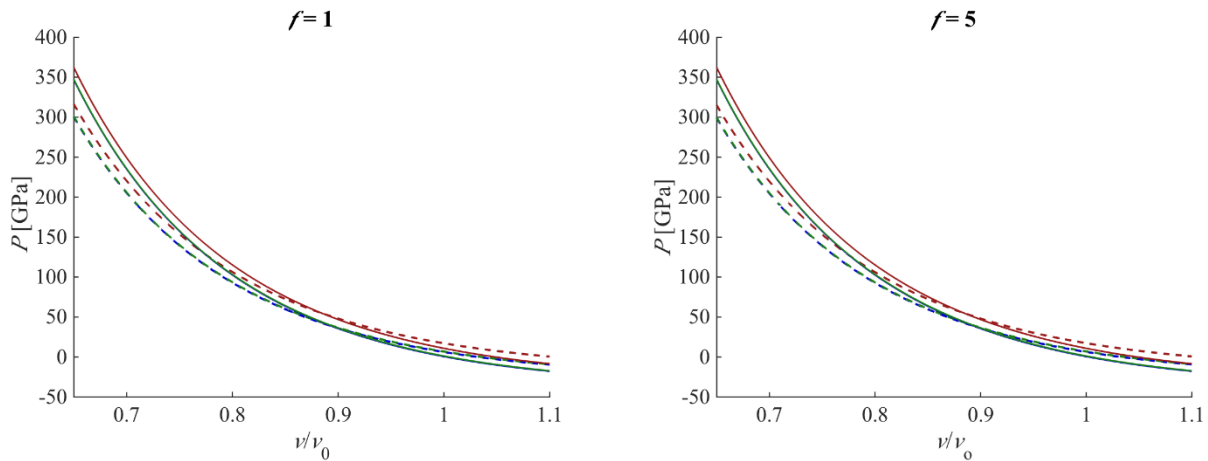


Рис. 1. Уравнения состояния для макрокристалла (сплошные линии) и для нанокристалла (пунктирные линии) ОЦК-W при $f = 1$ (слева) и $f = 5$ (справа).

На рис. 1 показана изоморфно-изомерная (при одинаковой форме и постоянном числе атомов N в кристалле) зависимость давления P (в GPa) от нормированного объема (v/v_0) в кубическом нанокристалле ОЦК-W. Расчеты были выполнены вдоль трех изотерм: для низкой ($T/\Theta < 1$) температуры $T = 100$ и 300 K, и для высокой ($T/\Theta > 1$) температуры $T = 3000$ K. Здесь $v = V/N$. Сравнение рассчитанной таким путем зависимости $P(T, v/v_0)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-W было проведено нами в работе [5], где было получено хорошее согласие. На рис. 1 сплошные линии получены для макрокристалла (при $N_{po} = 10^5$, $N(f=1) = 1.3 \times 10^{15}$, $N(f=5) = 6.5 \times 10^{15}$), а пунктирные линии – для нанокристалла при $N_{po} = 5$ ($N = f N_{po}^3/\alpha$, $N(f=1) = 162$, $N(f=5) = 810$). Две нижние линии – изотермы $T = 100$ и 300 K, верхние линии – изотермы $T = 3000$ K. Уменьшение роста давления при сжатии нанокристалла (по сравнению с макрокристаллом) указывает на уменьшение изотермического модуля упругости: $B = -v(\partial P/\partial v)_T$, для нанокристалла, которое было подробно изучено в работах [6, 7].

Из рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема (v/v_0) зависимости $P(v/v_0)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Т.е. при $(v/v_0)_0$ поверхностное давление становится равным нулю: $P_{sf}(v/v_0)_0 = 0$. При $v/v_0 < (v/v_0)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v/v_0 > (v/v_0)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$. Величина $(v/v_0)_0$ уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры,

а также при изоморфно-изотермическом уменьшении размера (числа атомов), или при изоморфно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба).

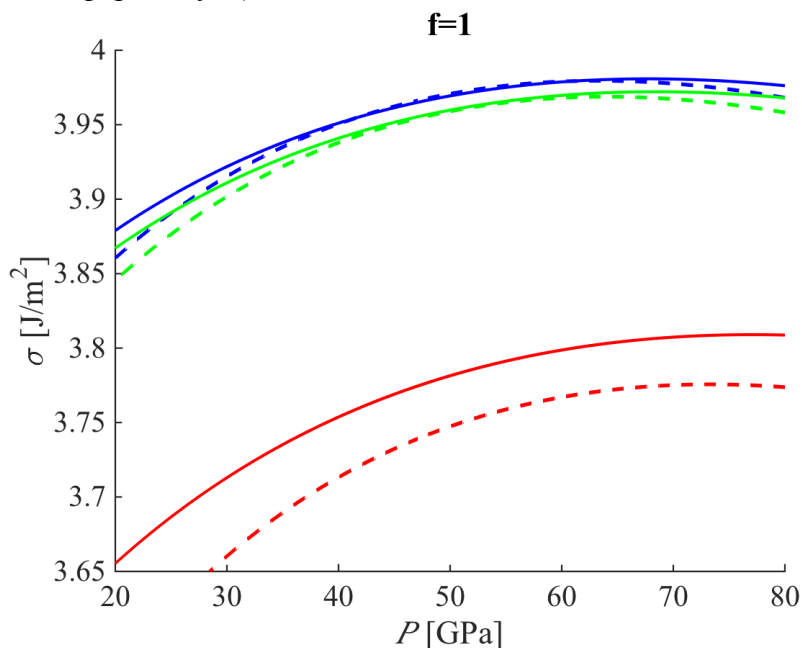


Рис. 2. Барические изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-W. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для нанокристалла кубической формы.

Функция σ – удельная (на единицу площади поверхности) поверхностная энергия для грани (100) ОЦК-W была рассчитана по формуле (9) при различных температурах и давлениях как для макрокристалла, так и для нанокристалла с различной формой. Расчеты поверхностной энергии для макрокристалла ОЦК-W при различных температурах был проведен нами в работе [8], где было получено хорошее согласие с оценками других авторов.

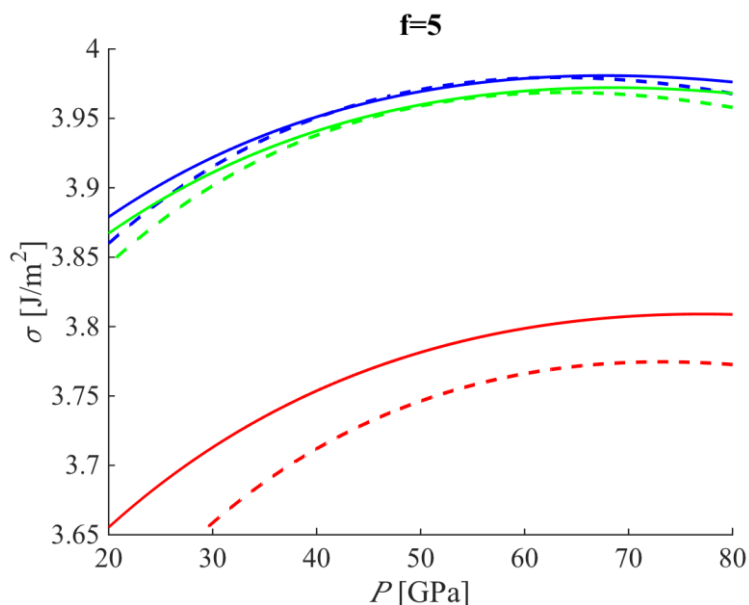


Рис. 3. Барические изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-W. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для нанокристалла стержневидной формы.

На рис. 2 показаны рассчитанные барические изоморфно-изомерные (т.е. для данной формы нанокристалла и при постоянном значении N) зависимости функции $\sigma(100)$ (в J/m^2) для нанокристалла ОЦК-W с кубической формой. Сплошные линии получены для макрокристалла (при $N(f=1) = 1.3 \times 10^{15}$, $N(f=5) = 6.5 \times 10^{15}$), а пунктирные линии – для нанокристалла при $N(f=1) = 162$, или $N(f=5) = 810$. Четыре верхние линии – изотермы $T = 100$ и 300 К, две нижние линии – изотермы $T = 3000$ К.

Из рис. 2 и 3 видно, что с уменьшением температуры возникает область давлений, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла: $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. Видно, что при определенных P - T -условиях функция σ не зависит от размера нанокристалла (т.е. от N). Причем, как видно из рис. 2 и 3, если при $T \geq 3000$ К на изотермах нет таких P -точек, то при $T \leq 300$ К на изотермах имеются две P -точки, где $\sigma(N) = \sigma(\infty)$.

На рис. 4 показана зависимость для P_{sf} [GPa] – поверхностного давления от относительного объема v/v_0 , которая была рассчитана по формуле (11) для нанокристалла в форме куба и в форме стержня. Из рис. 4 видно, что поверхностное давление для нанокристалла много меньше, чем давление, рассчитываемое по формуле Лапласа.

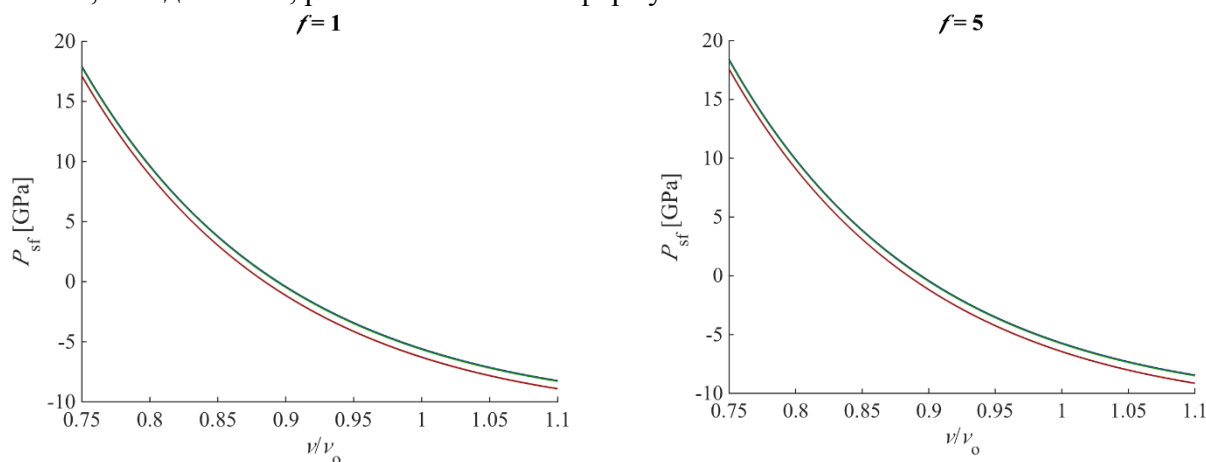


Рис. 4. Поверхностное давление при $f = 1$ (слева), $f = 5$ (справа).

Из рис. 4 видно, что при определенном значении $(v/v_0)_0$ функция $P_{sf}(v/v_0)$ проходит через ноль. Т.е. при $v/v_0 < (v/v_0)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v/v_0 > (v/v_0)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$. Физические причины такой зависимости состоят в том, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы [2, 3]:

1. Результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов. Эта сила (максимальная для атомов на ребрах, и, особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Она сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше величина «размерного аргумента» k_n^* .

2. Сила, возникающая из-за колебаний («нулевых» при $T = 0$ К, либо «тепловых» при $T > 0$ К) атомов. Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла, и именно она растягивает нанокристалл. Причем энергия и давление, обусловленные колебаниями атомов, растут с температурой.

При низких температурах для «не квантовых» кристаллов преобладает первая сила. Но при изоморфно-изомерно-изохорическом увеличении температуры растет вторая сила, и при T_0 – «температуре нулевого поверхностного давления» величины этих сил уравниваются друг друга. Причем, функция T_0 определяется тремя аргументами [2, 3]:

- 1) «размерным аргументом» k_n^* , который зависит от размера и от формы нанокристалла;

- 2) относительной линейной плотностью нанокристалла $R = r_0/c$;

3) «параметром квантованности» макрокристалла: $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$, который представляет собой отношение энергии «нулевых колебаний» атома в решетке к энергии парного межатомного взаимодействия при нулевом давлении, т.е. при $R = 1$.

Отметим, что существование поверхностного давления для нанокристалла доказано также и методом молекулярной динамики в [9], где также было указано на возможность перепада поверхностного давления нанокристалла в отрицательную область.

Выводы

1. В рамках RP-модели получено уравнение состояния $P(T, v/v_0)$ для нанокристалла, в котором учтены зависимости как от размера, так и формы поверхности. Показано, что при определенном значении относительного объема $(v/v_0)_0$ зависимости $P(v/v_0)$ для нано- и макрокристалла пересекаются. Т.е. при $(v/v_0)_0$ поверхностное давление становится равным нулю. При $v/v_0 < (v/v_0)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл, а при $v/v_0 > (v/v_0)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает. Величина $(v/v_0)_0$ уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры, а также при изоморфно-изотермическом уменьшении числа атомов, или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы.

2. На примере ОЦК-W показано, что с уменьшением температуры возникает область давления, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла: $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. При определенных P - T -условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При низких температурах на изотермах функции $\sigma(N, P)$ имеются две таких P -точки, где $\sigma(N) = \sigma(\infty)$. С ростом температуры значения P -точек сближаются и при высоких температурах таких P -точек на изотермах функции $\sigma(N, P)$ уже нет.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

Литература

1. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 – 937.
2. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
3. Магомедов М.Н. О статистической термодинамике «безопорного» нанокристалла: Кремний // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487-504.
4. Магомедов М.Н. Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 – 36.
5. Газанова Н.Ш. Уравнение состояния и плавление вольфрама при высоких P - T -условиях // 19-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-19). Труды симпозиума. – Россия, г. Ростов-на-Дону – пос. Южный, 10 – 15 сентября 2016 г. – Ростов-н/Д: Изд-во Фонд науки и образования, 2016. Выпуск 19. Том 1. 324 с. (С. 57 – 61.)
6. Магомедов М.Н. Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т. 39, № 9. С. 9 – 17.
7. Магомедов М.Н. О поверхностном давлении для нанокристалла // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 5-6. С. 63 – 72.
8. Газанова Н.Ш. Барическая зависимость поверхностной энергии вольфрама // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – Россия, г. Москва, 7 – 10 ноября 2017 г. / Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2017. 951 с. (С. 110 – 112.)
9. Головнева Е.И., Головнев И.Ф., Фомин В.М. Молекулярно-динамический расчет коэффициента теплового расширения нанокристаллов меди // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2011. Т. 2. № 3. С. 71-78.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАЖДАЮЩИХ БАТАРЕЙ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Вердиев М. Г., Ниналалов С. А.
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация

Рассматривается использование обратимых термоэлектрических преобразователей энергии для утилизации низкопотенциальной тепловой энергии.

Обратимые термоэлектрические преобразователи энергии являются перспективными для утилизации низкопотенциальных источников теплоты из-за отсутствия движущихся частей и практически неограниченного срока службы. Низкотемпературные преобразователи серийно производятся в развитых странах мира (Китай, США, Россия) в количестве не менее 8 млн. штук в год.

Однако, они не нашли широкого применения в области утилизации энергии низкопотенциальных энергоресурсов из-за якобы малой их эффективности при малых перепадах температур ΔT , как это следует из соотношения:

$$E_{m\pi} = (\alpha_p + \alpha_n) \Delta T,$$

где α_p - , α_n - термоэлектродвижущая сила p и n ветвей термоэлементов.

Общий температурный потенциал геотермальных источников составляет величину 100 - 150 К. Перспективными технологиями их освоения является применение комплексных методов утилизации энергии. Высокопотенциальную часть энергии эффективнее преобразовать с помощью тепловых двигателей, а низкотемпературную – с использованием термоэлектрических преобразователей, КПД которых достигает 11 - 15%. Результаты расчетов показывают, что наиболее эффективным циклом преобразования энергии при этом является использование термоэлектрических преобразователей в качестве тепловых насосов [1, 2].

Результаты расчетов так же показывают, что при стоимости термоэлектрических преобразователей в 0,16 дол/Вт эффективным является их применение для преобразования тепловой энергии в электрическую при перепадах температур в диапазоне 20 - 30 К, при этом 11 - 15 % тепловой энергии будет преобразовано в электрическую. [3, 4]. В дальнейшем эта часть электрической энергии может быть использована для локального электроснабжения различных объектов и для повышения потенциала тепловой энергии путем использования термоэлектрических преобразователей.

Термоэлектрическая эффективность (z) однокаскадных термобатарей - термомодулей, выпускающихся промышленностью и работающих в режиме холодильников, составляет $(2,5 - 3,5) \cdot 10^{-3}$ К, тогда как эта величина для батарей термоэлектрических генераторов составляет $(1,0 - 1,8) \cdot 10^{-3}$ К. В связи с этим наибольший интерес представляет применение однокаскадных термомодулей, используемых в качестве холодильников, для утилизации геотермальной энергии в режимах теплового генератора и насоса, так как температурные потенциалы низкотемпературных источников энергии соответствуют рабочему интервалу температур охлаждающих термо- модулей, а они являются обратимыми термодинамическими машинами.

Электрическая энергия, вырабатываемая идеальным термоэлектрическим генератором, определяется соотношением:

$$A_r = Q_{22} - Q_{2x},$$

а его КПД составляет:

$$K_e = (Q_{22} - Q_{2x}) / Q_{22}.$$

Здесь Q_{22} и Q_{2x} – соответственно, количества подводимой и отводимой от термоэлектрического генератора теплоты.

Термодинамический коэффициент (K_n) преобразования энергии идеального теплового насоса определяется из соотношения:

$$K_n = Q_{n2} / Q_{nx}.$$

$$Q_{н2} = Q_{нх} + A_n,$$

где $Q_{нх}$, $Q_{н2}$ – соответственно, количества подводимой и отводимой от теплового насоса теплот, A_n – электрическая энергия, подводимая к насосу.

Если пренебречь необратимыми потерями теплот в теплообменниках ($Q_{22} = Q_{нх}$) и электрической энергии на теплопроводах ($A_2 = A_n$), соединяющих термоэлектрический генератор с тепловым насосом, то для коэффициента преобразования энергии теплового насоса получим:

$$K_n = 1 + (Q_{22} - Q_{2х}) / Q_{нх}.$$

Если на вход теплового насоса подать термальную воду с температурой, равной температуре термальной воды, подаваемой на горячие спаи батареи термоэлектрического генератора, то коэффициент преобразования энергии теплового насоса преобразуется в следующий вид:

$$K_n = 2 - Q_{2х} / Q_{нх}$$

Так как $Q_{2х} \ll Q_{нх}$, то коэффициент преобразования энергии теплового насоса в этом режиме будет приближаться к двум. Таким образом, применение системы утилизации низкопотенциальной термальной энергии на основе однокаскадных термоэлектрических батарей (ТЭБ) будет наиболее эффективно в области рабочих температур генератора: $Q_{22} > Q_{2х}$, и теплового насоса: $Q_{нх} > Q_{н2}$ т. е. при их использовании в режиме: $Q_{2х} < Q_n$. В связи с этим наиболее эффективным интервалом температур низкопотенциальных термальных источников энергии для их утилизации с применением термоэлектрического теплового насоса и генератора является интервал 283 - 330 К так как он совпадает с рабочим интервалом термомодулей [1].

Использование многокаскадных термобатарей в термоэлектрических генераторах приводит к росту выходного напряжения при постоянной выходной мощности. В термоэлектрических тепловых насосах использование многокаскадных термобатарей вызывает рост коэффициента преобразования энергии. Это обусловлено тем, что холодопроизводительность ТЭБ нелинейно увеличивается с уменьшением перепада температур между их спаями, и в конечном итоге гиперболически растет. В этой связи термодинамически оправдано применение многокаскадных термобатарей в термоэлектрических тепловых насосах с целью увеличения коэффициента преобразования энергии. Однако конструктивно и экономически не оправдано применение более трех каскадов.

Технологическая схема утилизации геотермальной энергии с помощью многокаскадных термобатарей приведена на рисунках 1, а и б.

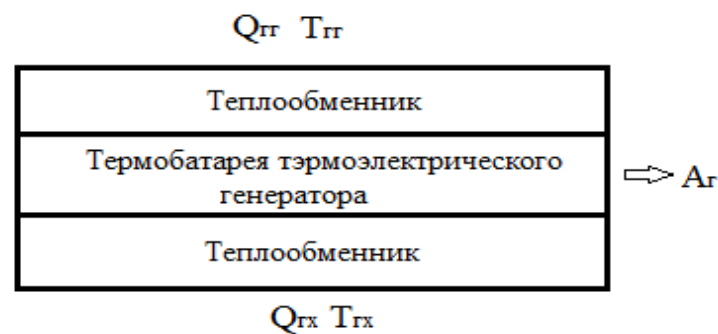


Рис. 1 а. Схематическое изображение термоэлектрического генератора.

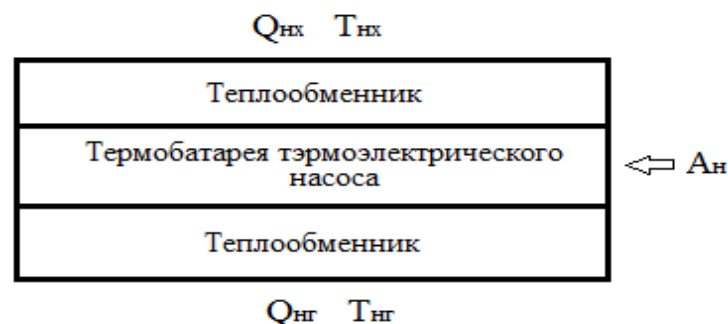


Рис. 1 б. Схематическое изображение термоэлектрического теплового насоса.

Термодинамическая эффективность совмещенного термоэлектрического теплового насоса для преобразования низкопотенциальной геотермальной энергии достигает максимума при условиях: $Q_{гг} = Q_{нх}$, $T_{гг} = T_{нх}$, $A_{г} = A_{н}$ (см. обозначения на рисунках 1 а и б).

Классическая ТЭБ [1] состоит из последовательно соединенных в электрическую цепь полупроводниковых термоэлементов, каждый из которых образован двумя ветвями (цилиндрическими столбиками, либо выполненными в виде прямоугольного параллелепипеда), изготовленными из полупроводника, соответственно, p - и n -типа. Ветви термоэлементов соединяются между собой посредством коммутационных пластин, причем коммутация обеих ветвей (p - и n -типа) к коммутационной пластине производится к одной и той же плоской поверхности по краям последней. При этом термоэлемент имеет «П-образную» форму, где вертикальные элементы - p - и n -ветви, а горизонтальные - коммутационные пластины. Электрически последовательно соединенные коммутационными пластинами термоэлементы, образующие ТЭБ, заключены между двумя высокотеплопроводными электроизоляционными пластинами - теплопереходами (обычно керамическими) [1, 4].

Недостатками данной конструкции являются: наличие механических напряжений, обусловленные биметаллическим эффектом, значительных контактных электрических и тепловых сопротивлений (коммутационных пластин и теплопереходов), теплопритоков от горячих коммутационных пластин к холодным по межтермоэлементным промежуткам, снижающих эффективность функционирования ТЭБ, а также сложность эффективного съема тепла со спаев термоэлементов.

Другой вариант ТЭБ [4] состоит из последовательно соединенных в электрическую цепь посредством коммутационных пластин полупроводниковых термоэлементов, каждый из которых образован двумя ветвями, изготовленными из полупроводника соответственно, p - и n -типа, электрическое соединение ветвей осуществляется посредством контакта ветвь p -типа - коммутационная пластина - ветвь n -типа, где ветвь p -типа контактирует торцевой поверхностью с одной из поверхностей коммутационной пластины, а ветвь n -типа - с другой, причем каждая ветвь контактирует противоположными торцевыми поверхностями с двумя коммутационными пластинами.

Известные ТЭБ не позволяют достичь значительного перепада температур при использовании теплоносителей. Перепад температур увеличивается, в том случае, если ТЭБ состоит из последовательно соединенных в электрическую цепь посредством коммутационных пластин (1) и (2) полупроводниковых термоэлементов, каждый из которых образован двумя ветвями, изготовленными из полупроводника, соответственно, p - (3) и n -типа (4) (рис. 2). Электрическое соединение ветвей ТЭБ осуществляется посредством контакта ветвь p -типа (3) - коммутационная пластина (1) или (2) - ветвь n -типа (4), где ветвь p -типа (3) контактирует торцевой поверхностью с одной из поверхностей коммутационной пластины, а ветвь n -типа (4) - с другой, причем каждая ветвь контактирует противоположными торцевыми поверхностями с двумя коммутационными пластинами (1) и (2). Коммутационные пластины (1) и (2) имеют сквозные отверстия (5) и (6), причем отверстия в нечетных (5) и четных (6) коммутационных пластинах выполнены во взаимно перпендикулярных плоскостях, при этом отверстия всех нечетных коммутационных пластин посредством электроизоляционных трубопроводов последовательно соединяются в один канал (7), по которому в процессе функционирования ТЭБ протекает теплоноситель, а отверстия всех четных коммутационных пластин последовательно соединяются таким же образом во второй канал (8).

На крайней торцевой поверхности ветвей, находящихся соответственно в начале и конце ТЭБ, имеются контактные площадки (9), посредством которых осуществляется подвод к ТЭБ электрической энергии при работе последней в режиме термоэлектрического холодильника, и отвод электрической энергии при работе ее в режиме термоэлектрического генератора. ТЭБ и трубопроводы (7) и (8) изолированы от окружающей среды за счет теплоизоляции (10).

ТЭБ в режиме термоэлектрического холодильника функционирует следующим образом [5].

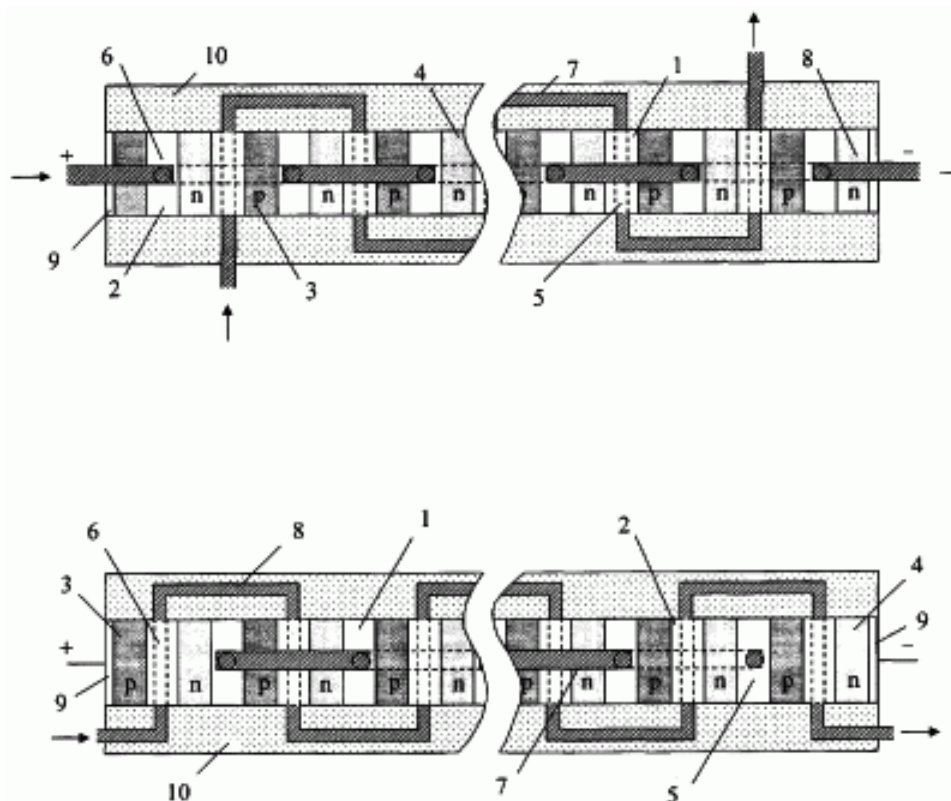


Рисунок 2. Схематическое изображение термоэлектрической батареи для утилизации энергии геотермальной воды.

При прохождении по ТЭБ постоянного электрического тока, подаваемого от источника электрической энергии (на рис.2 не показан) через контактные площадки (9), между коммутационными пластинами (1) и (2), представляющими собой контакты ветвей p - и n -типа (3) и (4), возникает разность температур, обусловленная выделением и поглощением теплоты Пельтье. При указанной на рис.2 полярности электрического тока происходит, нагрев коммутационных пластин (2) и охлаждение коммутационных пластин (1). Соответственно имеет место нагрев теплоносителя, протекающего по каналу, образованному сквозными отверстиями (6) в коммутационных пластинах (2) и электроизоляционными трубопроводами (8), и охлаждение теплоносителя, протекающего по каналу, образованному сквозными отверстиями (5) в коммутационных пластинах (1) и электроизоляционными трубопроводами (7). Охлажденный теплоноситель используется для отвода тепла от объекта охлаждения, а нагретый - тем или иным образом обменивается теплом с окружающей средой.

ТЭБ в режиме термоэлектрического генератора функционирует следующим образом [5].

При протекании по каналу, образованному отверстиями (6) в коммутационных пластинах (2) и электроизоляционными трубопроводами (8) теплоносителя с повышенной температурой, и по каналу, образованному отверстиями (5) в коммутационных пластинах (1), и электроизоляционными трубопроводами (7) теплоносителя с пониженной температурой, между коммутационными пластинами (1) и (2) устанавливается некоторая разность температур. Между коммутационными пластинами (1) и (2), осуществляющими контакт ветвей p - и n -типа (3) и (4), между контактными площадками (9) возникает разность потенциалов - термо-э.д.с., обусловленная эффектом Зеебека. При замыкании контактных площадок (9) на определенную электрическую нагрузку в образовавшейся цепи возникает постоянный электрический ток, величина которого зависит от значения термо-э.д.с., в свою очередь зависящего от коэффициента термо-э.д.с. термоэлектрического материала, числа термоэлементов в ТЭБ, разности температур между коммутационными пластинами (1) и (2) и величины электрической нагрузки.

Описываемая ТЭБ имеет следующие преимущества по сравнению с существующими аналогами:

1. Исключение механических напряжений, вызванных биметаллическим эффектом и, следовательно, повышение надежности ТЭБ.
2. Уменьшаются перетоки теплоты с горячих контактов на холодные по сечению свободного пространства между ветвями термоэлементов.
3. Коммутирующие пластины ТЭБ имеют намного меньшую толщину по направлению электрического тока, следствием чего является значительное уменьшение их электрических и термических сопротивлений и теплоемкостей, что дает возможность достигнуть более высокого коэффициента преобразования энергии, а также уменьшает постоянную времени выхода на рабочий режим; кроме того, уменьшаются контактные электрические сопротивления.
4. В описанной конструкции могут быть использованы ветви различной длины, что дает возможность более точного согласования оптимального тока и перепада температур для каждой пары ветвей p - и n -типа, следствием чего является повышение энергетической эффективности ТЭБ.
5. Улучшенные условия теплообмена спаев ТЭБ с геотермальной и охлаждающей водой.

Литература

1. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. Л.: Наука, 1967.
2. А. Ф. Иоффе и др. Термоэлектрическое охлаждение. Москва, Ленинград: АН СССР, 1956, 110 с.
3. http://electro-chine.ru/komp%27juternye_prinadlezhnosti_besprovodnye_myshki/pel%27t%27e_jelement_kupit%27.htm (Прайс лист: термоохлаждающие модули Пельтье)
4. Поздняков Б.С., Коптелов Е.А. Термоэлектрическая энергетика. М.: Атомиздат, 1974, с.88, рис.5.13.
5. Вердиев М. Г., Исмаилов Т. А., Евдулов О. В. Патент РФ № 2280920, H01L35/28, 2006.01. Термоэлектрическая батарея.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Вердиев М. Г., Ниналалов С. А., Джаватов Д. К., Азизов А.А.
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН.

Аннотация:

Рассмотрены модели процесса возникновения жидкого конуса Тейлора на вершине капилляра в электрическом поле. Разработана модель процесса образования конуса с экспериментальным подтверждением порядка величины радиуса мениска его вершины, исходя из которой, получены аналитические соотношения для критического значения вектора напряжённости электрического поля – потенциала, как функция высоты конуса или его радиуса основания, свойств жидкости и окружающей среды. Установлены условия возникновения режима неустойчивости – режима распада исходного конуса в зависимости от потенциала капилляра при заданном его радиусе.

Введение

Проблема разработки модели процесса возникновения жидкого конуса Тейлора на вершине капилляра в электрическом поле возникла при попытке экспериментального подтверждения физической теории кривой кипения Широ Нукияма [1]. При разработке модели процессов тепломассопереноса для всего интервала тепловых нагрузок было установлено, что под

растущим на поверхности теплоподвода зародышем пара образуется метастабильная нано-микроплёнка и, что максимум плотности теплового потока при кипении жидкости обусловлен её выпариванием [2]. Для экспериментального подтверждения этого утверждения теории кипения жидкости потребовалось получить стабильные нано-микроплёнки жидкостей на поверхности теплоподвода и оценить порядок величины теплового потока при их выпаривании.

Экспериментально получить стабильные во времени плёнки жидкостей таких толщин в условиях их непрерывного выпаривания удалось путём использования пористых структур диспергированием жидкости в высокопотенциальном электрическом поле [2 - 11].

Изучение неустойчивости структур капель, струй и поверхностей [12 – 18] в интенсивных электрических полях в основном опирается на теории неустойчивости капли, разработанной Релеем в 1882 году [19]. Процесс диспергирования жидкости в любом случае протекает с вершин конусов Тейлора, возникающих на плоской поверхности, поверхности капли и на конце капилляра.

Условия формирования конуса Тейлора на конце капилляра в электрическом поле.

Процесс диспергирования жидкости в интенсивных электрических полях является сложной функцией структуры электрического поля в зоне формирования дисперсного потока, скорости её истечения из капилляра, свойств диспергируемой жидкости и окружающей среды, температуры и проявления размерных эффектов, вызванных силами поверхностного натяжения и диэлектрической проницаемостью. Для однозначного определения условий возникновения критерия неустойчивости на вершине конуса в работе влияние расхода жидкости через капилляр практически сведено к нулю путём установления нулевого её уровня в ёмкости относительно конца капилляра. Этот режим на капилляре устанавливается для сокращения технологических параметров, обуславливающих критерий неустойчивости на вершине конуса Тейлора, и технологических режимов процессов, протекающих в межэлектродном пространстве.

Кроме того, настоящие результаты относятся к упрощенной структуре электрического поля, возникающего в пространстве между капилляром, подключённым к положительному полюсу регулируемого компьютером источника питания марки ПЛАЗОН ИВН – 50/0.05 и вторым заземлённым через микроамперметр марки М 134 с пределом измерения $1\text{ }\mu\text{A}$ и классом точности 2.5 дисковым электродом. Этим исключается искажение структуры электрического поля в зоне формирования дисперсного потока жидкости. Однозначный учёт влияния любых других факторов на динамику процессов, протекающих между электродами при монотонном росте потенциала капилляра может быть осуществлён путём последовательного установления их индивидуальных влияний.

Для измерения потенциала капилляра используется электростатический вольтметр типа С 96 с классом точности 1,5 и пределами измерений 7,5, 15, и 30 кВ.

Динамика процессов, протекающих в пространстве между электродами и процесса возникновения конуса Тейлора

До режима возникновения устойчивого конуса Тейлора на конце капилляра режимы истечения жидкости последовательно проходят следующие состояния. При напряжённости электрического поля капилляра порядка $12 \cdot 10^4\text{ В/м}$ в зависимости от свойств диспергируемой жидкости из него вытягивается жидкость в форме полусферы. при незначительном увеличении его потенциала (50–100 В) от конца отрываются капли. В последующем частота отрыва капель растёт и при напряжённости электрического поля порядка $18 \cdot 10^4\text{ В/м}$ их поток переходит в режим тонкой струйки жидкости. Далее струйка начинает распадаться вблизи второго электрода на частицы с большим разбросом размеров, достигающим интервала значений порядка 10^{-3} м .



Рис. 1. Фотография конуса Тейлора на конце капилляра со стационарным дисперсным потоком чернил струйного принтера марки "chameleon" при 500 кратном увеличении. Наружный диаметр капилляра составляет 0,38 мм.

Затем точка распада струйки приближается к капилляру до точки, соответствующей точке максимума значения вектора напряжённости электрического поля. При этом жидкость на конце капилляра скачкообразно переходит в форму конуса Тейлора с острой вершиной, максимальной высотой и еле заметным дисперсным потоком частиц с его вершины, как это показано на фотографии, приведённой на рисунке 1. При неизменных режимах этот процесс диспергирования протекает в стационарном режиме с исключением каких - либо колебательных процессов.

Модельными экспериментально исследуемыми жидкостями при оптимизации режимных параметров процесса являются: амиловый и бутиловый спирты, чернила струйных принтеров марки «Hi color ink Epson» если это не оговорено.

Модель процесса возникновения неустойчивости на вершине конуса Тейлора.

Для определения условия возникновения критерия неустойчивости на вершине конуса Тейлора, рассматриваем силы, действующие на гипотетическую заряженную частицу, находящуюся на вершине жидкого конуса Тейлора. Естественно, что от вершины конуса отрываются заряженные сферические частицы с заданным распределением их размеров около оптимального радиуса r_0 , аккумулировавшие в себя предельный заряд при заданном потенциале вершины конуса.

Оптимальный заряд сферической частицы, покидающей вершину конус Тейлора, определяем по известному соотношению:

$$q_0 = 4\pi\epsilon_0\epsilon_l r_0\phi_v \quad (1)$$

Здесь ϵ_0 , ϵ_l и ϕ_v , соответственно электростатическая постоянная, диэлектрическая проницаемость жидкости и потенциал вершины капилляра.

Как известно точка максимума вектора напряжённости электрического поля на оси электрозаряженного кольца – образующего конца капилляра расположена от него на расстоянии, определяемом радиусом по соотношению:

$$l = r_k/\sqrt{2} \quad (2)$$

где l и r_k соответственно высота и радиус основания конуса или капилляра в нашем случае.

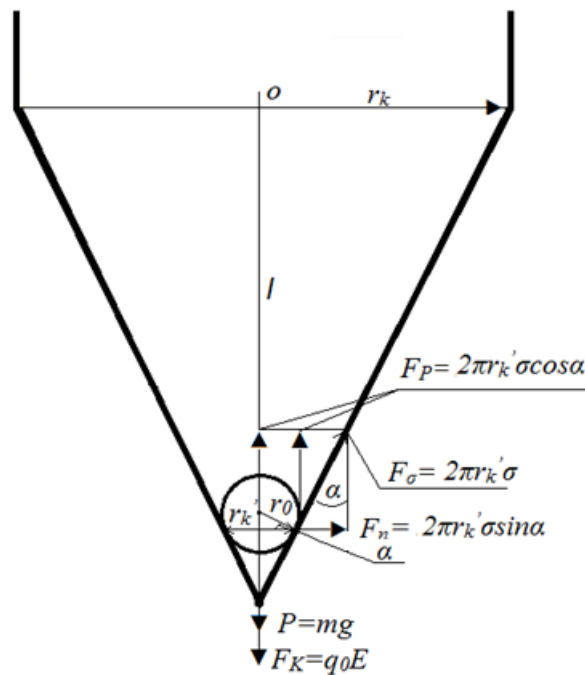


Рис. 2. Схематическое изображение конуса Тейлора с указанием области поверхности мениска, с которой начинается стационарный процесс диспергирования при выполнении условия равновесия сил, действующих на заряженные частицы жидкости находящиеся в наиболее удалённой от конца капилляра области на его оси.

Для однозначной интерпретации условия возникновения дисперсного потока на вершине конуса Тейлора рассмотрим структуру электрического поля, возникающего на конце электрозаряженного капилляра (кольца). Эта структура электрического поля касательно величины и направления его вектора напряжённости на конце капилляра подобна конусной структуре, образующейся при вытягивании центра резиновой плёнки натянутой на конец капилляра проволокой вставленной в него. Плёнка сил поверхностного натяжения, натянутая и фиксированная на конце капилляра при его вытягивании по оси капилляра, заряженной сферической частицей тоже принимает форму конуса. Предельно заряженная частица, находящаяся на вершине конуса отталкивается от конца одноимённо заряженного капилляра кулоновской силой, определяемой максимальным значением вектора напряжённости электрического поля и предельным зарядом частицы. Схематическое изображение жидкого конуса Тейлора на вершине капилляра приведено на рисунке 2.

Для наглядности условная частица, оттягивающая плёнку из-за кулоновской силы, изображена в увеличенном масштабе по отношению к размерам мениска вершины конуса Тейлора. В действительности размеры частиц, покидающих вершину конуса по порядку величины соответствуют размерам мениска вершины конуса Тейлора, проведённого через точку максимума вектора напряжённости электрического поля.

При вертикальном положении капилляра с жидкостью критическое значение вектора напряжённости электрического поля на вершине конуса Тейлора, при котором возникает режим неустойчивости на его мениске и процесс диспергирования жидкости, как это следует из рисунка 2, определяем из неравенства:

$$\vec{F}_K + \vec{P} + \vec{F}_p + F_{от} = 0 \quad (3)$$

Здесь F_K – кулоновская сила отталкивания воображаемой (гипотетической) электрозаряженной частицы от контура конца капилляра направленная по внешней нормали к поверхности мениска вершины конуса, P – сила тяжести, действующая на частицу, F_p – нормальная составляющая сил поверхностного натяжения диспергируемой жидкости, удерживающая частицу на вершине конуса и $F_{от}$ – сила отдачи диспергируемых частиц.

Усреднённая за единицу времени сила отдачи частиц, преодолевающих силу поверхностного натяжения жидкости, на вершине конуса практически равна нулю при минимальной начальной скорости их выхода.

С учётом этого условия для определения критерия неустойчивости на вершине конуса Тейлора, в случае ориентации капилляра вертикально вниз в «условном вакууме» получаем неравенство:

$$q_0 E + m_0 g \geq 2\pi r'_k \sigma \cos \alpha \quad (4)$$

где E , m_0 , g , σ , r'_k и α – соответственно максимальное значение вектора напряжённости электрического поля на вершине конуса Тейлора, направленный по оси дисперсного потока от его вершины ко второму электроду, масса частицы, покидающей конус, ускорение свободного падения, коэффициент поверхностного натяжения и радиус плёнки поверхностного натяжения в области максимума напряжения суммы сил: поверхностного натяжения, тяжести и кулоновской под действием которых заряженная частица покидает вершину конуса – радиус перешейки отрывающейся частицы, и половина угла раствора при вершине конуса.

В системе, состоящей из капилляра, второго дискового электрода и жидкости вакуум в полном смысле этого слова создать практически не возможно, так как в любом случае будет присутствовать паровая фаза жидкости испаряющейся при вакуумировании.

Массу осевой частицы потока покидающей вершину конуса оцениваем по расчётной величине её отклонения в гравитационном и электрическом поле при горизонтальном её движении от конца капилляра ко второму электроду исходя из очевидных составляющих по осям x и y уравнений её перемещения:

$$m_0 a_x = F_K - F_{cx} \quad (5)$$

$$m_0 a_y = P - F_{cy} - F_A + F_K \quad (6)$$

где a_x , a_y , F_{cx} , F_{cy} , F_A , – соответственно, составляющие по осям ускорения и силы трения, сила Архимеда.

Для оценки порядка величины массы частицы из этих уравнений получаем очевидное соотношение:

$$m_0 = q_0 E \Delta y / g L \quad (7)$$

где Δy и L – соответственно отклонение центральной частицы по оси y - ов, и расстояние между вершиной конуса Тейлора и вторым электродом ($L=s-l$, s – расстояние между концом капилляра – первым и вторым дисковым электродами.). При получении этого соотношения привлечённой массой пренебрегаем.

Исходя из (2) - (4), для критерия неустойчивости мениска конуса Тейлора - критического значения вектора напряжённости электрического поля на вершине конуса окончательно получаем:

$$E_b \geq \sqrt{\sqrt{3} k \sigma / 6 \varepsilon_0 \varepsilon_l l (1 + \Delta y / L)} \quad (8)$$

где k , – безразмерный корректирующий коэффициент $k \leq 1$. Безразмерный коэффициент - величина, определяющая возможное отклонение радиуса перешейки частицы от её радиуса.

В случае образования конуса Тейлора в произвольной окружающей среде с диэлектрической проницаемостью ε_c , соотношение (7) принимает вид:

$$E_b = \sqrt{\sqrt{3} k \sigma \varepsilon_c / 6 \varepsilon_0 \varepsilon_l l (1 + \Delta y / L)} \quad (9)$$

Экспериментально измеряемой величиной в ходе работы является потенциал капилляра φ_k , при котором диспергируется жидкость с вершины конуса Тейлора для которого получаем:

$$\varphi_k \geq \sqrt{\sqrt{3} k \sigma \varepsilon_c L^2 / 4 \varepsilon_0 \varepsilon_l l (1 + \Delta y / L)} \quad (10)$$

При этом потенциал вершины конуса Тейлора считаем равным потенциалу вершины дисперсного потока жидкости.

Для экспериментальной корректировки величины критерия неустойчивости мениска конуса предварительно экспериментальным путём определяем осевое смещение горизонтального дисперсного потока вдоль гравитационного поля. В работе расчётное значение радиуса отрывающейся осевой частицы дисперсного потока теоретически оценивается по величине его массы (7) и отклонения Δy в нормальном гравитационном силовом поле, которая далее определяется экспериментальным путём.

Результаты экспериментальных исследований показали, что величина отклонения Δy частиц по оси y при направлении потока по горизонтали практически равна нулю при расстояниях между электродами, достигающими несколько сантиметров. Проведённые расчёты показали, что при радиусах частиц дисперсного потока составляющих величину, заключённую в интервале 10^{-8} – 10^{-9} м величина отклонения потока по оси y оценивается значением порядка 10^{-10} – 10^{-11} м, которая не может быть определена экспериментально. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями для размеров частиц и их отклонений по оси y в частности для парафина и чернил струйных принтеров, для которых экспериментально определённые значения диаметров частиц составили величину, заключённую в интервале значений $(2-20) \cdot 10^{-9}$ м [21, 22].

Как следует из соотношения (10), критическое значение потенциала капилляра при котором возникает режим неустойчивости на вершине конуса Тейлора прямо пропорционально корню квадратному из произведения: коэффициента поверхностного натяжения жидкости, диэлектрической проницаемости окружающей среды, квадрата расстояния между вершиной конуса и вторым электродом и обратно пропорционально произведению: электростатической постоянной, диэлектрической проницаемости жидкости, высоты конуса и скобки, величина которой незначительно больше единицы.

Таким образом, из полученного соотношения следует, что высота конуса и, следовательно, радиус его основания (2) должны убывать с ростом потенциала капилляра. В работах [2-4, 6, 8, 9, 21, 23] экспериментально доказано, что потенциал диспергирования жидкостей растёт с ростом расстояния между электродами, следовательно, высота конуса и его радиус основания (2) должны убывать с ростом расстояния между электродами. Для высоты конуса из (9) получаем:

$$l = \sqrt{3} k \sigma \varepsilon_c / 4 \varepsilon_0 \varepsilon_l E_B^2 (1 + \Delta y / L) \quad (11)$$

Как видно, геометрические размеры конуса Тейлора определяются: максимальной величиной вектора напряжённости электрического поля и физическими свойствами диспергируемой жидкости и окружающей среды. Последние в свою очередь являются функциями температуры и степени проявления размерных эффектов, влиянием которых в работе пренебрегаем.

Неустойчивости конуса Тейлора

Из классического соотношения (2) для структуры электрического поля электроразряженного кольца следует, что оптимальное значение расстояния от конца капилляра до точки максимума вектора напряжённости электрического поля - высота конуса жидкости должно однозначно определяться радиусом капилляра (радиусом электроразряженного кольца). Однако из соотношения (11) для стационарного процесса диспергирования жидкости из капилляра следует, что эта величина обратно пропорционально квадрату вектора напряжённости электрического поля на вершине конуса и определяется свойствами диспергируемой жидкости и окружающей среды. Это означает, что при любом изменении величины потенциала капилляра геометрические размеры конуса жидкости должны изменяться в соответствии с соотношением (2).

На самом деле при диспергировании жидкости из капилляра основание конуса (конуса плёнки поверхностного натяжения) фиксировано на образующей капилляра, а его высота как это следует из (11) должна убывает с ростом величины вектора напряжённости электрического

поля – потенциала капилляра. Поэтому конус Тейлора с фиксированным на конце капилляра основанием и убывающей его высотой переходит в неустойчивое состояние при любых изменениях значения вектора напряжённости электрического поля – потенциала капилляра. И при некотором предельном увеличении потенциала капилляра – уменьшении высоты конуса он скачкообразно переходит в другие состояния с размерами основания более близкими к толщине кольца образующего конца капилляра как это показано на фото, приведённом на рисунке 3. При этом основание конуса фиксируется на стенках торца капилляра.

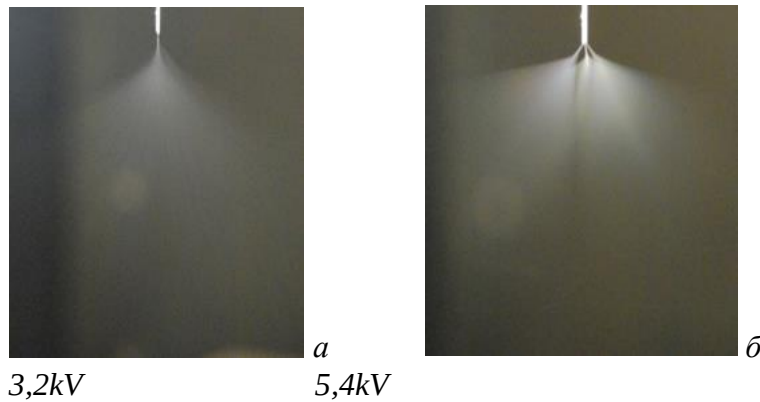
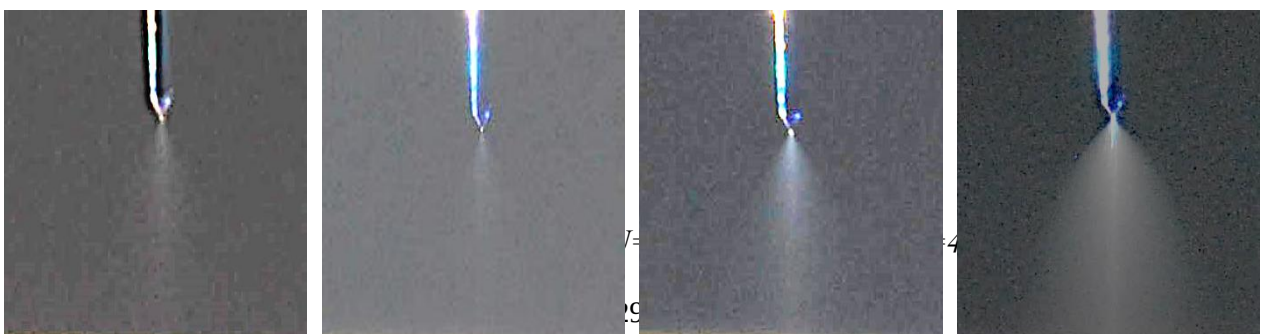


Рис. 3. Зависимости структуры дисперсного потока бутилового спирта от потенциала диспергирования при расстоянии между капилляром радиусом $3 \cdot 10^{-4}$ м. и вторым электродом равном $9 \cdot 10^{-2}$ м.

В действительности оптимальная точка, где значение вектора напряжённости электрического поля достигает максимума, расположена на расстоянии, определяемом из (2) и является функцией определяемой соотношением (11). Следовательно, более корректно будет ввести в расчётные соотношения радиус основания конуса как функцию его высоты при оценке критерия неустойчивости конуса Тейлора в общем случае. В случае сферической и плоской поверхностей и при отсутствии элементов фиксации основания конуса как в случае капилляра или капиллярной структуры его оптимальные геометрические размеры устанавливаются автоматически в зависимости от потенциала капилляра. При заданном расстоянии между электродами оптимальные размеры конуса устанавливаются при разности потенциалов между ними соответствующему началу процесса диспергирования.

Как известно [2, 3, 12, 13, 20 и др.] конус Тейлора образующегося на конце капилляра устойчив в определённом интервале изменения его потенциала. Из соотношения (2) следует, что высота конуса однозначно определяется радиусом его основания и в случае капилляра он является постоянной величиной, а из (11) вытекает, что она должна линейно уменьшаться с ростом потенциала капилляра. Следовательно, на первый взгляд можно сделать вывод, что соотношение (11) полученное исходя из изложенной модели неустойчивости мениска конуса, не соответствует действительности. Однако, эксперимент показал, что высота конуса в действительности линейно убывает с ростом потенциала капилляра как это показано на фотографиях, приведённых на рисунке 4.

Экспериментальные результаты и их анализ



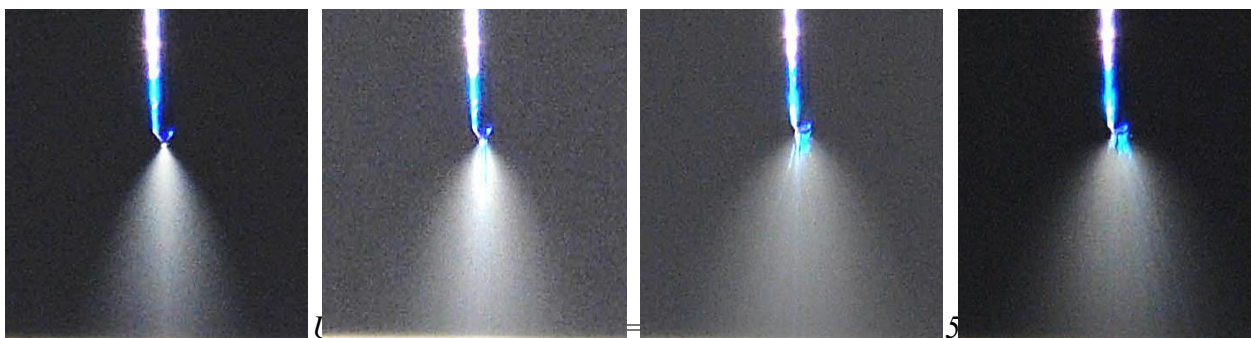


Рис. 4. Экспериментальные значения зависимости высоты конуса Тейлора от потенциала диспергирования капилляра. Наружный радиус капилляра составляет $3 \cdot 10^{-4}$ м.

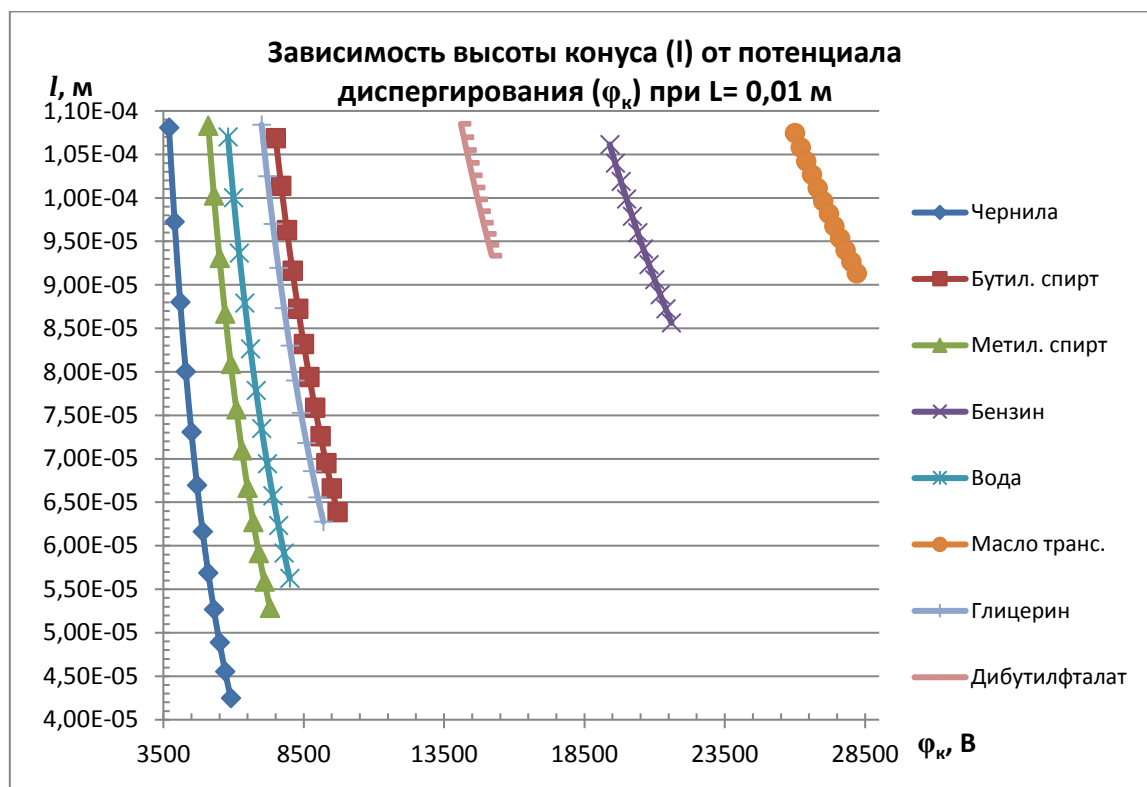


Рис. 5. Расчётные зависимости высоты конуса Тейлора от потенциала диспергирования капилляра.

Стационарный процесс диспергирования жидкости в электрическом поле с минимальным интервалом разброса размеров частиц возникает только на вершине конуса Тейлора с максимальной его высотой при заданном радиусе его основания - капилляра и минимальном расстоянии между электродами. Интервал разброса размеров частиц растёт с уменьшением высоты конуса при фиксированном основании, что то же самое с ростом потенциала диспергирования капилляра [2, 3, 12, 13, 20 и др.]. Расход жидкости в этом режиме оценивается порядком $10^{-6} - 10^{-7}$ кг/с.

На рисунке 3 приведены фотографии устойчивого (а) и неустойчивого (б) потоков бутилового спирта. При потенциале равном $3,2$ кВ из капилляра радиусом $3 \cdot 10^{-4}$ м диспергируется жидкость в непрерывном устойчивом режиме. При росте потенциала капилляра до $5,4$ кВ конус Тейлора скачкообразно срывается с конца капилляра на стенку его трубки с распадом на несколько конусов меньших радиусов оснований, и переходят в нестационарные состояния, перемещаясь вдоль его образующей. В интервале $(3,2 - 5,4)$ кВ изменения потенциала капилляра конус Тейлора сохраняет своё устойчивое состояние.

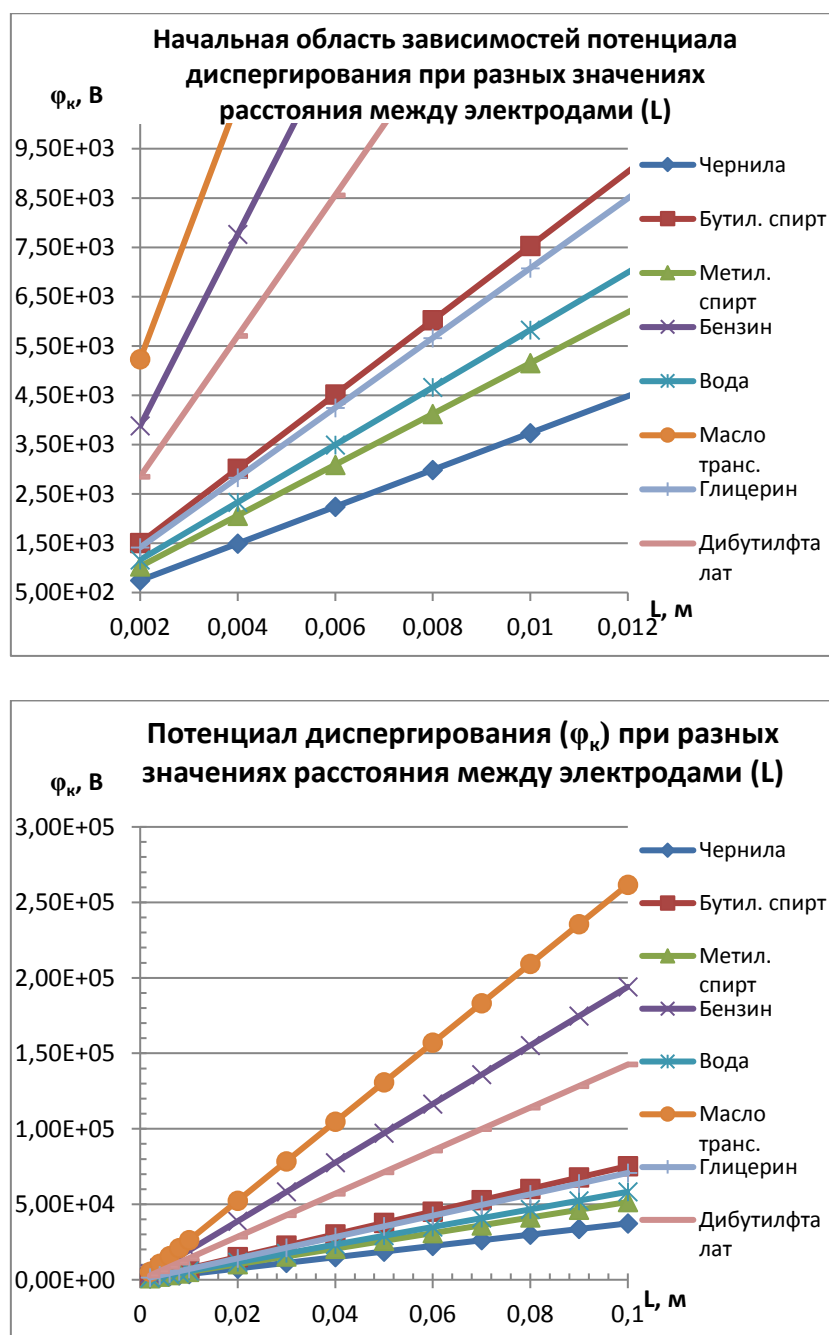


Рис. 6. Расчётные зависимости потенциала диспергирования различных жидкостей от расстояния между электродами. Для наглядности начальные области зависимостей проведены отдельно в увеличенном масштабе.

Графики расчётных зависимостей высоты конусов Тейлора от потенциала диспергирования капилляра для различных жидкостей приведены на рисунке 5.

Высота конуса Тейлора убывает с ростом потенциала капилляра. Этот процесс хорошо согласовывается с аналитическим выражением (11) для высоты конуса от потенциала капилляра, которая получена исходя из описанной выше модели возникновения неустойчивости на мениске конуса. Дальнейший рост потенциала приводит к срыву конуса с конца капилляра и переходу в неустойчивое состояние.

Соотношение (2) получено для структуры электрического поля образующегося на конце капилляра для вакуума, где диэлектрические проницаемости диспергируемой жидкости

и окружающей среды равны единице. Интенсивность электрического поля в любой среде падает обратно пропорционально величине диэлектрической проницаемости среды, что подтверждается полученными результатами, приведёнными на рисунке 5.

Расчётные зависимости потенциала диспергирования различных жидкостей от расстояния между электродами приведены на рисунке 6. Для наглядности начальные области этих зависимостей проведены отдельно в увеличенном масштабе. Как следует из графиков и соотношений (10) и (11), высота конуса Тейлора падает с ростом расстояния между электродами.

Выводы

Разработана модель процесса образования конуса Тейлора на конце капилляра, которая подтверждена экспериментально. Порядок радиуса частиц дисперсных потоков жидкостей и мениска вершины конуса составляет величину порядка 10^{-8} - 10^{-9} м. Получены соотношения для вектора напряжённости электрического поля - потенциала капилляра, при котором возникает режим неустойчивости на вершине конуса Тейлора. Установлено, что процесс срыва исходного устойчивого конуса Тейлора с конца капилляра обусловлен достижением критического значения потенциала капилляра. Качественно эти результаты подтверждаются и данными других исследователей как, например [16]. Количественное сравнение этих данных не представляется возможным в связи с расхождениями условий их экспериментального изучения.

Литература.

1. Nukiyama S. Soc. Mech. Engine. Japan 37, 206, 267 (1934).
2. Вердиев М.Г. Теплофизические основы и методы расчёта систем обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии. Автореф. дис. док. техн. наук – Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 1997. – 44 с.
3. Вердиев М.Г. Получение тонких плёнок жидкостей путём их диспергирования в электрическом поле. Электронная обработка материалов. – 1991. – №4. – С. 36 – 41.
4. Вердиев М.Г., Иванов О. П., Ниналалов С.А. Радиус сухого пятна и толщина микроплёнки под паровым пузырьём.// Инженерно - физический журнал. – 1991. – Т. 61. №1. – С. 92 – 97.
5. Verdiyev M.G., Nabiev Sh.Sh. Kamnev N.A. The research of the technological parameters effect on the shape and structure of the disperse dye flow of the inkjet printers produced in the electric field // Journal of Physics: Conference Series 345. (2012).
6. Вердиев М.Г. Экспериментальное исследование процессов тепломассообмена в системах обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии. Рукопись, депонированная во ВИНТИ № 3995-B88. №10211-555/779-0-27 от 01.06.1988, Москва.
7. Вердиев М.Г. Физическая и математическая модели процессов тепломассообмена при кипении жидкости. Рукопись, депонированная во ВИНТИ №5124-B88, № 10211-555/101-0-27 от 01.07.1988, Москва.
8. Вердиев М.Г., Алиев М.Р., Вердиев М.М. Интенсивность теплопереноса при испарении микроплёнок жидкостей, полученных методом монодисперсных потоков Применение электронной технологии в народном хозяйстве: сб. тез. докл. II - ой Всесоюзной конфер. – М: МЭИ, 1992. – С. 171 – 176.
9. Вердиев М.Г., Юсуфов Б. С. Исследование монодисперсных потоков жидкостей для обеспечения тепловых режимов элементов микроструктур. // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2000. – Вып. №4. – С. 41- 46.
10. Вердиев М.Г., Абидова М. Ш. Способ получения монодисперсных композитов с размерами частиц в интервале от 10^{-6} до 10^{-4} м. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2002. – Вып. №5. – С. 29 – 31.

11. Вердиев М.Г. Перспективы разработки бензогазовых систем получения горючей смеси в ДВС. Сб. тез. докл. XXV итоговой научно-технич. конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ. – Махачкала: ДГТУ, 2004. – С. 402.
12. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Классификация режимов электродиспергирования жидкостей // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. - № 10. – С. 7 – 17.
13. В.И. Коженков, Н.А. Фукс. Электродинамическое распыление жидкости. // Успехи химии. 1976 г., Т. XLV, вып. 12. С. 2274 – 2284.
14. Аметистов Е.В., Блаженков В.В., Городов А.К., Дмитриев А.С., Клименко А.В. Монодиспергирование вещества: принципы и применение. М.: Энергоатомиздат, 1991. – 331 с.
15. Васютин Е.В., Погосов В.В. О кулоновской неустойчивости заряженных кластеров. // Физика твёрдого тела. том 46, вып.10, 2004, С. 1861-1865.
16. Семкин Н.Д., Шепелев С.М. Исследование потоков микрочастиц при электростатическом диспергировании жидкости. // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. № 3, 2006, С. 44 – 52.
17. Сасин В.А. Ветвление равновесных форм капель в электрическом поле. //ЖТФ, 2000, том 70, вып. 4 С. 128 – 129.
18. Хоган Дж. Дж., Хендрикс К.Д. Исследование отношения заряда к массе электрически распыляемых частиц жидкости // Ракет. техника и космонавтика. 1965. Т. 3, N-º 2. С. 140–147.
19. Rayleigh, L. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, Phil. Mag. 14,184 (1882).
20. Жакин А.И. Электродинамика заряженных поверхностей. // Успехи физических наук. 2013 г., Том 183, № 2, С. 153 – 177.
21. Verdiyev M.G., Nabiev Sh.Sh., Kamnev N.A. The research of the technological parameters effect on the shape and structure of the disperse dye flow of the inkjet printers produced in the electric field // Journal of Physics: Conference Series 345. (2012) 012038 doi:10.1088/1742-6596/345/1/012038.
22. Вердиев М.Г., Набиев Ш.Ш. Исследование процесса диспергирования чернил струйных принтеров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. №2 (25), 2012. 9 с.

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЮЖНЫХ РАЙОНОВ АЗЕРБАЙДЖАНА

М.А.Талыбов, Л.А.Ахмедова-Азизова
Азербайджанский Технический университет
E-mail: misirkhantalibov@yahoo.com

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование изобарной теплоемкости геотермальных и минеральных вод южных районов Азербайджана в диапазоне температур от 274 до 413 К и давлений от атмосферного до линии насыщения. Результаты экспериментального исследования описаны единым уравнением.

В мире заметно растет интерес к альтернативным источникам энергии. В этом направлении в Азербайджане ведутся большие работы. В соответствии с "Государственной Программой по использованию альтернативных и возобновляемых источников энергии", утвержденной Распоряжением Президента Азербайджанской Республики от 21 октября 2004 года [2], координатором выполнения Программы определено Министерство Промышленности и Энер-

гетики. В Госпрограмме определены основные направления по реализации мероприятий, связанных с использованием потенциала энергии ветра, как самого выгодного источника энергии для нашей республики, а также использованием энергии солнца, геотермальных вод, гидроэнергии горных рек и водных каналов, а также энергии биомассы.

В связи с отсутствием информации по калорическим свойствам геотермальных и минеральных вод и надежных теоретических и эмпирических методов расчета изобарной теплоемкости, ее экспериментальное определение приобретает особую актуальность.

Учитывая вышеизложенное, настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию изобарной объемной и массовой теплоемкостей геотермальных и минеральных вод южных районов Азербайджана.

Измерения проводились на экспериментальной установке, работающей по методу импульсно – регулярного режима. Конструкция измерительного прибора и методика проведения экспериментов по измерению объемной теплоемкости при постоянном давлении приведены в работах [1,2].

Контрольные измерения показали, что максимальная погрешность опытных данных в исследованной области параметров может составить 2 %.

Для измерения изобарной теплоемкости на экспериментальной установке, работающей по методу импульсно – регулярного режима были выбраны образцы 8-и проб геотермальных и минеральных вод непосредственно из природных источников Ярдымлинского (источники «Арус», «Алиабад», «Пештесар», «Текдам Шалала», «Мирзахан», «Сойугбулаг», «Корбулаг», «Багбулаг»), одна проба Астаринского (источник «Янарбулаг») и еще одна Ленкоранского (источник «Исти Ибади») районов Азербайджана.

Измерена объемная изобарная теплоемкость (c_p') геотермальных и минеральных вод при атмосферном давлении и температурах 274.15 - 373.15 К, при давлениях насыщения и температурах 383.15 - 413.15 К в жидком состоянии. Опыта проводили по изотермам. В опытах шаг температуры составляет приблизительно 4,5 и 10 К.

На основе полученных данных об объемной изобарной теплоемкости и литературных данных о плотности ρ [3-5] по известному соотношению вычислялась массовая изобарная теплоемкость c_p .

Необходимо отметить тот факт, что и данные по ρ для геотермальных и минеральных вод были получены на экспериментальных установках с использованием денсиметра вибрационных трубок DMA HPM и DSA 5000M.

Результаты полученных данных c_p и c_p' для геотермальных и минеральных вод южных районов Азербайджана приведены в таблице 1.

На основе полученных данных об объемной изобарной теплоемкости и данных о плотности ρ по известному соотношению вычислялась массовая изобарная теплоемкость c_p .

Результаты полученных данных c_p и c_p' для геотермальных и минеральных вод приведены в таблицах 2 и 3. График зависимости изобарной теплоемкости c_p геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана от температуры показан на рисунке 1.

Таблица 1.

Экспериментальные значения изобарной массовой $c_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К) и объемной $c_p' \cdot 10^5$, Дж/(м³·К), геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана

Т.К	Источники															
	«Арус»		«Алиабад»		«Пештесар»		«Текдам Шалала»		«Мирзахан»		«Сойугбулаг»		«Корбулаг»		«Багбулаг»	
	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'	c_p	c_p'

274.15	4.188	4190	4.151	4155	4.093	4097	4.175	4175	4.055	4060	4.181	4183	4.186	4188	4.183	4185
278.15	4.181	4183	4.147	4151	4.091	4095	4.170	4171	4.049	4054	4.175	4177	4.180	4182	4.177	4179
283.15	4.174	4177	4.142	4147	4.088	4091	4.164	4165	4.044	4048	4.169	4171	4.172	4173	4.169	4171
293.15	4.162	4159	4.134	4132	4.084	4082	4.156	4151	4.038	4036	4.157	4153	4.160	4155	4.158	4153
298.15	4.158	4149	4.132	4125	4.083	4076	4.153	4142	4.037	4030	4.154	4144	4.157	4147	4.155	4144
303.15	4.155	4142	4.130	4112	4.083	4065	4.151	4130	4.036	4016	4.153	4133	4.154	4134	4.152	4131
313.15	4.151	4126	4.128	4101	4.083	4059	4.148	4117	4.037	4011	4.150	4120	4.151	4121	4.150	4120
323.15	4.152	4106	4.128	4081	4.084	4046	4.148	4099	4.041	3998	4.149	4102	4.151	4103	4.150	4102
333.15	4.155	4087	4.131	4064	4.088	4034	4.150	4081	4.047	3984	4.153	4085	4.153	4084	4.153	4085
343.15	4.160	4069	4.135	4041	4.094	4013	4.155	4063	4.054	3968	4.156	4068	4.158	4065	4.158	4066
353.15	4.168	4050	4.142	4027	4.101	3993	4.161	4042	4.062	3950	4.165	4047	4.166	4048	4.165	4047
363.15	4.178	4031	4.151	4008	4.111	3975	4.170	4021	4.072	3933	4.173	4025	4.176	4031	4.175	4029
373.15	4.191	4015	4.162	3989	4.122	3957	4.180	4002	4.082	3914	4.185	4009	4.189	4012	4.187	4011
383.15	4.206	3998	4.175	3968	4.135	3940	4.192	3984	4.094	3891	4.198	3992	4.203	3994	4.201	3993
393.15	4.223	3980	4.191	3952	4.149	3919	4.207	3963	4.108	3876	4.214	3971	4.219	3976	4.217	3975
403.15	4.243	3966	4.209	3935	4.166	3902	4.222	3945	4.124	3857	4.231	3953	4.240	3963	4.237	3960
413.15	4.267	3953	4.230	3920	4.183	3883	4.240	3927	4.143	3843	4.248	3936	4.262	3949	4.257	3944

Таблица 2.

Экспериментальные значения изобарной массовой $c_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К)
и объемной $c'_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(м³·К), геотермальных вод «Янарбулаг»
Астаринского и «Исти Ибади» Ленкоранского районов Азербайджана

T/К	Источники			
	«Янарбулаг»		«ИстиИбади»	
	c_p	c'_p	c_p	c'_p
274.15	3.969	3970	4.074	4084
278.15	3.945	3947	4.065	4076
283.15	3.920	3922	4.058	4069
293.15	3.883	3880	4.047	4052
298.15	3.870	3863	4.043	4043
303.15	3.862	3845	4.040	4032
313.15	3.855	3828	4.038	4017
323.15	3.859	3819	4.043	4004
333.15	3.874	3810	4.050	3991
343.15	3.898	3814	4.062	3980
353.15	3.930	3818	4.077	3969
363.15	3.970	3831	4.098	3963
373.15	4.018	3849	4.122	3956
383.15	4.075	3876	4.148	3954
393.15	4.141	3905	4.182	3951
403.15	4.217	3944	4.217	3951
413.15	4.306	3989	4.256	3952

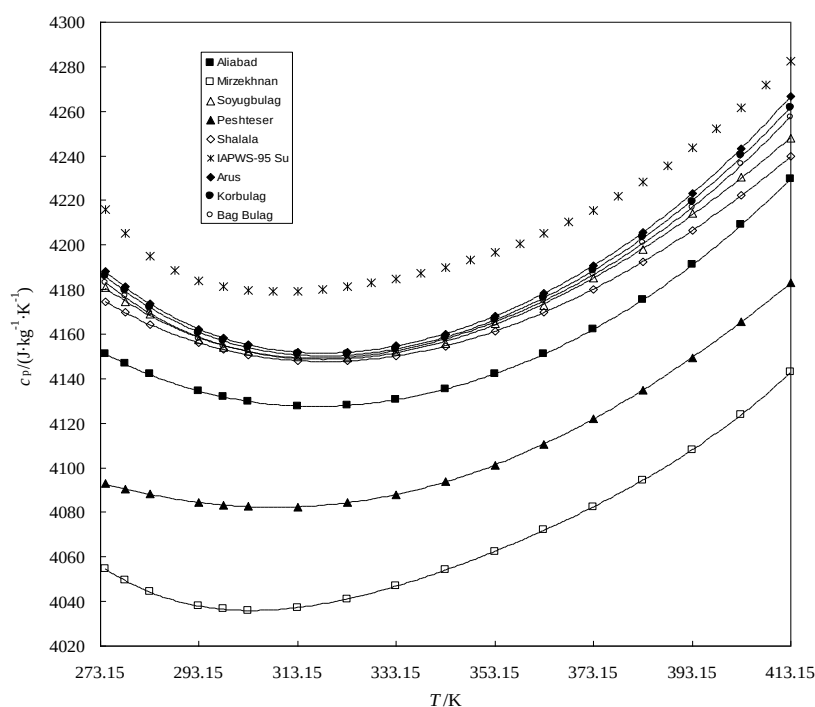


Рис. 1. График зависимости изобарной массовой теплоемкости $c_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К) геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана от температуры

Таблица 3.

Значения коэффициентов f_i , входящих в уравнение (5.) для описания экспериментальных значений изобарной теплоемкости $c_p(p_0, T)$ /Дж·кг⁻¹·К⁻¹ исследованных геотермальных и минеральных вод Азербайджана

Источники	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4
Арус	11678.011	-78.431981	0.308812067	$-0.55155098 \cdot 10^{-3}$	$0.383626 \cdot 10^{-6}$
Алибад	7746.763	-35.997396	0.136195215	$-0.239095940 \cdot 10^{-3}$	$0.170553 \cdot 10^{-6}$
Пештасар	3771.156	8.84505415	-0.057083278	$0.133672483 \cdot 10^{-3}$	$-0.10041 \cdot 10^{-6}$
Шалала	7063.049	-26.034818	0.085039522	$-0.124961293 \cdot 10^{-3}$	$0.76530 \cdot 10^{-7}$
Мирзахан	15592.049	-128.93453	0.538257457	$-0.10010939 \cdot 10^{-2}$	$0.705046 \cdot 10^{-6}$
Союгбулаг	8093.067	-36.134729	0.121243604	$-0.181059699 \cdot 10^{-3}$	$0.108373 \cdot 10^{-6}$
Корбулаг	10775.019	-67.861907	0.262395133	$-0.46094383 \cdot 10^{-3}$	$0.317191 \cdot 10^{-6}$
Баг-булаг	11964.722	-82.429760	0.328173542	$-0.59093065 \cdot 10^{-3}$	$0.41205124 \cdot 10^{-6}$
Янарбулаг	34788.116	-329.41968	1.322806499	$-0.23988608 \cdot 10^{-2}$	$0.16816338 \cdot 10^{-5}$
Исти Ибади	8800.365	-42.800897	0.141117327	$-0.21300670 \cdot 10^{-3}$	$0.13979126 \cdot 10^{-6}$

Полученные данные по изобарной теплоемкости $c_p(p_0, T)$ /Дж·кг⁻¹·К⁻¹ геотермальных и минеральных вод при атмосферном давлении и температурах $T=(274.15 - 373.15)$ К, при давления насыщения и температурах $T=(373.15 - 413.15)$ К, также описаны с помощью полиномиального уравнения в нижеследующей форме:

$$c_p = \sum_{i=0}^4 f_i T^i, \quad (1)$$

где: f_i – коэффициенты уравнения (1) приведены в таблице 3.

Уравнение (1) описывает экспериментальные данные с погрешностью ± 1.0 % во всем исследованном интервале параметров.

Литература:

1. Назиев Я.М. Новый метод комплексного определения теплофизических свойств жидкостей при высоких параметрах состояния// Инж.-физ. журнал 1986.т.51.№4 с.613
2. Назиев Я.М., Баширов М.М., Бадалов Ю.А. Экспериментальный прибор для измерения изобарной теплоемкости электролитов при высоких параметрах состояния.// Там же.1986 т.51.№5.с.789
3. Талыбов М.А. Плотность геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана // Известия Национальной Академии Наук Азербайджана, Физика и астрономия, 2014, том 34, № 3, с.130-136
4. Талыбов М.А. Теплофизические свойства геотермальных вод Астаринского района Азербайджана при высоких давлениях и температурах // Вестник ВГУ. Серия: Геология, 2016, № 3, с.132-140
5. Талыбов М.А. Теплофизические свойства геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана // Ученые записки, АзТУ, 2016, том 1, №4 , с.126-137

Секция 3. ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

ДВУХСТАДИЙНАЯ ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В СИНТЕЗ-ГАЗ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЙ АДСОРБЕНТ

Крысанова К.О., Лавренов В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Россия, Москва

Аннотация

Изучено влияния термической обработки биомассы (опила и коры) методом двухстадийного пиролиза на состав и объем газа, а также удельную поверхность получившихся угольных остатков. Было выявлено, что использование технологии двухэтапной пиролитической конверсии биомассы в газообразное топливо позволяет получать синтез-газ из отходов деревообрабатывающей промышленности, а также дополнительно использовать угольный остаток, как сырье для получения активированных углей.

Введение.

Биомасса представляет собой возобновляемый источник энергии, генерируемый растениями путем фотосинтеза или животными в процессе их жизнедеятельности. Первичным источником биомассы являются деревья, сельскохозяйственные культуры, водные растения, торф. После сбора и переработки биомассы в товарные продукты образуются отходы, могут оказаться источником большого количества органического материала, пригодного для получения дополнительной энергии [1].

В приоритетах научно-технологического развития Российской Федерации отдельным пунктом стоит переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, поэтому применение биомассы в качестве топлива является перспективным и востребованным способом получения энергии. Одним из целесообразных способов получения топлива из различных видов биомассы – это ее переработка в высококалорийный газ. Среди большого разнообразия методов термохимической конверсии углеродсодержащих топлив отдельное место занимает двухстадийный процесс, представляющий собой комбинацию пиролиза сырья и последующего крекинга летучих продуктов при их взаимодействии с углистым остатком, нагретым до температуры порядка 1000°C [2]. Такое сочетание позволяет получить газ с высокими тепло-техническими характеристиками. Например, для древесины объем образующегося газа, приведенный к нормальным условиям, составляет 1,3...1,4 м³ на один килограмм сырья, а его низшая теплота сгорания – 10...11 МДж/м³. Газ на 90...92 % состоит из водорода и монооксида углерода в приблизительно равных пропорциях, что позволяет рассматривать его в качестве синтез-газа, т.е. сырья для синтеза жидких углеводородов [3]. Кроме того, получаемый указанным способом газ практически не содержит смол ввиду их разложения при взаимодействии с нагретым до высокой температуры углистым остатком [4]. Одним из ценных побочных продуктов процесса является углистый остаток, который может использоваться как в качестве топлива для собственных нужд установки, так и в качестве углеродсодержащего адсорбента.

Формирование углистого остатка происходит в условиях высокой температуры и в присутствии водяного пара (топливная и пирогенетическая влага), что предопределяет образование развитой поверхности за счёт процесса паровой активации.

Для проведения исследований с целью получения синтез-газа были использованы отходы целлюлозно-бумажного производства: опил и кора. Количество опила при лесопилении составляет 22-35% от исходного сырья без учета коры. Можно отметить, что воздействие на окружающую среду этих отходов минимально, за исключением коры, отвалы которой увеличивают цветность воды (за счет дубильных веществ и смол) и повышают пожарную опасность. Большие объемы отходов образующиеся при производстве представляют проблему и использование их в качестве дополнительного источника тепла или электричества могло бы резко снизить производственные расходы предприятий и решить проблемы их хранения и утилизации.

Описание характеристик исследуемого материала и лабораторной установки.

В табл. 1 приведены характеристики исследуемых материалов в пересчете на сухое вещество: элементный состав, зольность и теплота сгорания. Для определения влажности и зольности соединений был использован термоанализатор *SDTQ 600*, позволяющий проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

Теплотворную способность материалов определяли, исходя из элементного анализа, который проводили на элементном анализаторе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах.

Таблица 1

Свойства исходных материалов

Материал	N	C	H	S	O	A	Q _в , МДж/кг	Q _н , МДж/кг
Опил	0.09	51.14	6.14	0.087	41.22	0.54	19.26	20.66
Кора	0.04	72.18	9.94	0.00	17.35	0.49	32.81	35.06

Q_н – низшая теплота сгорания, Q_в – высшая теплота сгорания.

На рис. 1. изображена схема установки двустадийной пиролизической конверсии, которая включает реактор с двумя чашами, конденсатор, систему отвода и анализа газообразных продуктов, образующихся в результате двухстадийной пиролизической конверсии исходного сырья.

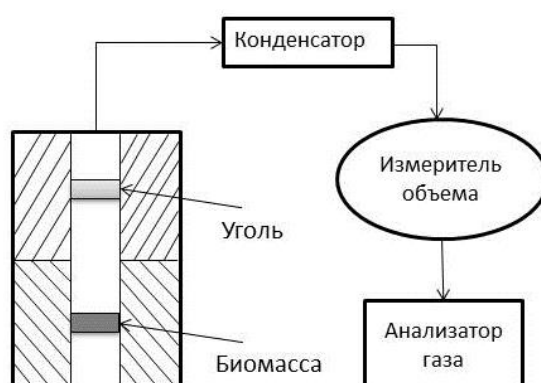


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Объем неконденсируемых газов измеряли эвдиометрическим методом. Состав собранного газа определяли с помощью анализатора газа MRU Vario Plus Industrial.

На основе экспериментальных данных был произведен расчет теплотворной способности газовой смеси, а также определены удельные поверхности сырья и угля.

Для определения удельной поверхности материалов использовался прибор SORBI-M, предназначенный для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции инертных газов.

Реактор в виде стальной трубы с внутренним диаметром 37 мм и длиной 1000 мм помещали в двухсекционную печь, оборудованную двумя автономными нагревателями. Исходное сырье находилось в нижней части реактора. Опил и кора были предварительно высушены при $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Влажность образцов перед экспериментом составляла 1-2%. Уголь, полученный из биомассы (опила или коры) помещали в верхнюю часть реактора. Перед экспериментом верхнюю часть реактора нагревали до температуры 1000°C , которую поддерживали далее на постоянном уровне. После этого нижнюю часть реактора нагревали до 960°C . Темп нагрева составлял $7^\circ\text{C}/\text{мин}$. Газообразные и парообразные продукты, образующиеся в процессе пиролиза, проходили через пористую углеродную среду (уголь, полученный из опила и коры) с фиксированной температурой и поступали в конденсатор. В результате гомогенных и гетерогенных химических реакций в высокотемпературной зоне пиролизные газы разлагались.

Результаты экспериментальных исследований.

Были проведены эксперименты для определения зависимости изменений состава и калорийности газа от изменения как исходного сырья, так и сорбента.

В табл. 2 приведены характеристики газовой смеси, полученной путем двухстадийной пиролитической конверсии сырья, такие как процентное содержание горючих компонентов, удельный объемный выход газа и теплотворная способность.

Таблица 2

Характеристики газовой смеси, полученной путем двухстадийной пиролитической конверсии сырья

Материал	CO, %	H ₂ , %	CH ₄ , %	Q _в , МДж/ м ³	Q _н , МДж/ м ³	v, кг/м ³
Опил	49.22	49.58	0.42	11.84	10.92	1.27
Кора	71.49	25.25	3.09	12.61	11.19	1.48

Примечание: Q_н – низшая теплота сгорания (при 20°C), Q_в – высшая теплота сгорания (при 20°C), v – удельный объем. Газовая смесь, полученная этим методом, состоит из водорода и монооксида углерода на 96-99%.

В табл. 3 приведены удельные поверхности угольного остатка, получившиеся после пиролиза и крекинга биомассы.

Таблица 3

Удельные поверхности угольных остатков.

Материал	Удельная поверхность после пиролиза, м ² /г	Удельная поверхность после крекинга, м ² /г
Опил	272	14.21
Кора	30.63	13.33

Угольный остаток опила после пиролиза до конечной температуры 960°C характеризуется высоким значением удельной поверхности ($272 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет использовать его как сырье для получения активированных углей. Угольный остаток коры, в противоположность опилу, не обладает столь развитой поверхностью ($30 \text{ м}^2/\text{г}$), что может являться следствием высокого содержания дубильных веществ и смол, которые в процессе пиролиза заполняют поры материала продуктами термического разложения. Величина удельной поверхности

угольного остатка, в слое которого проводился крекинг летучих пиролизных продуктов, в обоих случаях значительно снижается, что, в свою очередь, может быть объяснено осаждением пироуглерода на поверхности и в объеме внутренних полостей материала.

Выводы.

Использование технологии двухэтапной пиролизической конверсии биомассы в газообразное топливо позволяет получать синтез-газ из отходов деревообрабатывающей промышленности, а также дополнительно использовать угольный остаток, как сырье для получения активированных углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01393 а.

Литература:

1. S.S.Sofer Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels/S.S.Sofer, O. R.Zaborsky.-1981 Plenum Press, New York- 420 p.
2. Лавренов, В.А. Двухстадийная пиролизическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ / В.А. Лавренов, О.М. Ларина, В.А. Синельщиков, Г.А. Сычев // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Том 54. – № 6. – С. 950–956. (Перевод статьи: Lavrenov, V.A. Two-stage pyrolytic conversion of different types of biomass into synthesis gas / Lavrenov V.A., Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A. // High Temperature. – 2016. – Volume 54. – Issue 6. – P. 892–898. DOI:<http://dx.doi.org/10.1134/S0018151X16060092>).
3. Kachalov, V.V. Scientific bases of biomass processing into basic component of aviation fuel / V.V. Kachalov, V.A. Lavrenov, I.I. Lishchiner, O.V. Malova, A.L. Tarasov, V.M. Zaitchenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Volume 774. – conf. 1. – 012136. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012136> .
4. Зайченко, В.М. Исследование характеристик газообразного топлива, получаемого методом двухстадийной пиролизической конверсии древесных отходов / В.М. Зайченко, В.А. Лавренов, В.А. Синельщиков // Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – № 23-24. – С. 42–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.15518/isjaee.2016.23-24.042-050>

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТОРРЕФИКАЦИЯ БИОМАССЫ В МИНЕРАЛЬНОМ СЛОЕ

Мельникова К.С.

*ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2; e-mail: mkss-ks@yandex.ru*

Аннотация

Топливные пеллеты из биомассы широко используются в энергетике. Ключевым недостатком биомассы, по сравнению с углем и другими видами топлива, является низкая энергетическая плотность. Для улучшения свойств биомассы применяют торрефикацию, технологический процесс низкотемпературного пиролиза биомассы. Настоящая статья посвящена исследованию новой техники торрефикации биомассы внутри неподвижного слоя бентонитовой глины при атмосферном давлении. Предлагаемая технология позволяет осуществить процесс торрефикации без использования инертного газа, что привлекательно с экономической и экологической точки зрения. Статья посвящена анализу экспериментальных данных, полученных в процессе торрефикации сосновых пеллет внутри слоя бентонитовой глины, с помощью которого был ограничен доступ кислорода к биомассе из окружающей среды. Экспериментально установлено, что высота минерального слоя незначительно влияет на массовый выход при температуре 230 °С. Однако, в условиях сильной торрефикации (290 °С)

наблюдается увеличение массового выхода при изменении высоты минерального слоя. Также в работе представлена оценка энергетических свойств биомассы, полученная на основе элементного анализа.

Введение.

На сегодняшний день не теряет своей актуальности задача использования биомассы в качестве альтернативного топлива. Разработка методик эффективного сжигания биомассы необходима для решения задач экологически чистой и экономичной энергетики [1]. Однако использование биомассы как альтернативного источника энергии влечет за собой некоторые сложности и ограничения связанные с её хранением, обработкой и измельчением [2]. Сырая биомасса обладает рядом свойств, которые не позволяют ей конкурировать с углем и другими ископаемыми топливами. Например, так как биомасса обладает волокнистой структурой, её измельчение требует больших энергетических затрат, по сравнению с углем [3, 4].

Торрефикацией называется температурная обработка биомассы, которая способствует значительному улучшению свойств биомассы [5]. Как правило, торрефикация проводится при умеренных температурах (200-300 °C), без доступа кислорода и при атмосферном давлении [6]. В процессе нагрева биомассы происходит разложение гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина [6]. В результате образуются твердые, жидкие и газообразные продукты и уменьшается содержание влаги. После такой обработки улучшается гигроскопичность биомассы и увеличивается ее энергетическая плотность [3].

В то же время следует отметить, что производство торрефицированной биомассы на коммерческой основе все еще нерентабельно. На сегодняшний день в мире существует лишь несколько промышленных объектов, специализирующихся на торрефикации биомассы. Данная ситуация сложилась по причине несовершенства существующих технологических подходов. С экономической точки зрения, необходимо снижение себестоимости производства, которое потенциально может быть достигнуто, если проводить процесс торрефикации в окислительной атмосфере [7]. В случае бескислородной торрефикации основными механизмами являются выход летучих компонентов и температурное разложение биомассы.

В данной работе рассмотрен технологический процесс торрефикации пеллет, произведенных из древесных опилок, внутри слоя минерального наполнителя. За основу технологии взят один из вариантов окислительной торрефикации. Технологический процесс схематически представлен на рис. 1. Слой пеллет погружен в минеральный наполнитель (бентонитовая глина) внутри реактора. Повышение температуры внутри реактора осуществляется за счет нагрева внешней стенки при атмосферном давлении, а также с помощью трубок с теплоносителем, размещенных внутри реактора. Реактор не наполняется инертным газом и торрефикация осуществляется в окружающей среде. Все компоненты внутри реактора остаются неподвижными во время технологического процесса, тем самым обеспечивая возможность использования подготовленных пеллет без риска их разрушения. По завершении процесса удаление минерального наполнителя осуществляется при помощи вибрирующего экрана. Так как коэффициент теплопроводности минерального наполнителя в тридцать раз больше, чем у инертного газа, нагрев всей торрефицируемой биомассы происходит равномерно. Еще одним преимуществом выбранной технологии торрефикации является то, что продукты пиролиза не удаляются вместе с инертным газом. Тем самым, становится возможна их утилизация, например, путем сжигания или конденсации.

В рассматриваемой методике диффузия кислорода из окружающей среды к биомассе, ограничена из-за диффузионного сопротивления слоя минерального наполнителя, состоящего из микрочастиц. Результаты исследований [8-10] показали, что качество торрефицируемого продукта зависит от содержания кислорода в окружающей среде. Окончательные свойства биомассы можно эффективно контролировать, путем изменения высоты слоя минерального наполнителя.

В работе рассмотрено влияние температуры и высоты слоя минерального наполнителя на такие свойства торрефицированного продукта, как массовый выход, кажущаяся плотность, наивысшая теплота сгорания (higher heating value, HHV), коэффициент повышения HHV и энергетический выход. Результаты показали, что при изменении набора технологических параметров, возможно получение торрефицированной биомассы с различными свойствами, причем в довольно широких пределах.

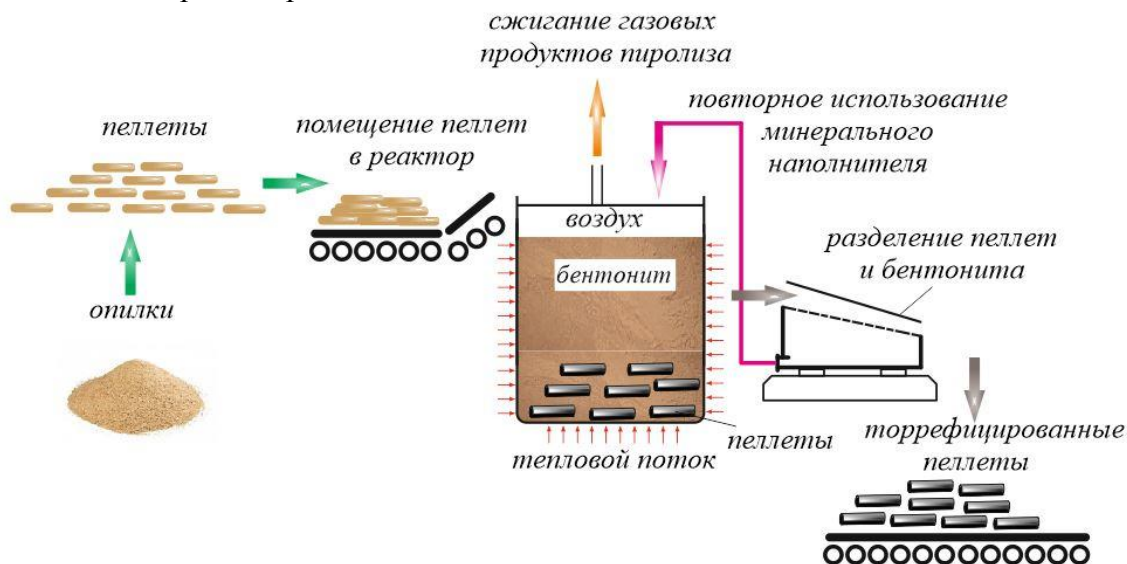


Рис.1. Технологическая схема производства торрефицированных древесных пеллет внутри слоя минерального наполнителя

1. Экспериментальная часть.

В качестве биомассы были взяты сосновые пеллеты диаметром 6 мм. Длина изменялась в пределах от 20 до 55 мм. Пеллеты помещались в слой бентонитовой глины, со средним диаметром частиц 27 микрометров. Муфельная печь, в которую помещался стакан объемом 600 мл (применялся в качестве реактора), использовалась для процесса торрефикации в окружающей среде. Пеллеты помещались на дно стакана и засыпались бентонитом, так чтобы высота слоя минерального наполнителя достигала определенного значения. В серии экспериментов варьировались высота слоя, температура и время торрефикации. Во всех экспериментах нагрев до температуры торрефикации производился за 10 минут. Время торрефикации было определено условиями эксперимента и составляло от 30 до 60 минут. По окончании процесса образцы извлекались из печи и охлаждались до комнатной температуры.

2. Обсуждение экспериментальных результатов.

Основным параметром оказывающим влияние на качество торрефицируемой биомассы, является температура, при которой осуществляется технологический процесс. В зависимости от температуры разделяют три типа торрефикации: легкая, средняя и сильная торрефикации.

Легкая торрефикация (light torrefaction) характеризуется температурами, в диапазоне 200-240 °C. В ходе процесса осуществляется разложение гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин не претерпевают изменений. На рис. 2а и 2б представлены экспериментальные значения массового выхода и кажущейся плотности для случая легкой торрефикации, при температуре 230 °C. Массовый выход рассчитывается как отношение массы торрефицированного продукта, к массе исходного образца. В данных условиях зависимость массового выхода от высоты слоя минерального наполнителя незначительна. Однако, кажущаяся плотность увеличивается с высотой слоя минерального наполнителя.

Средняя торрефикация (medium torrefaction) происходит при температуре 240-260 °С. В рамках настоящей работы эксперимент проводился при температуре 250 °С. В таком процессе наблюдается незначительное разложение целлюлозы. Зависимость массового выхода от высоты слоя минерального наполнителя, представлена на рис. 2а. В условиях средней торрефикации влияние высоты слоя минерального наполнителя более ощутимо по сравнению со случаем легкой торрефикации.

Сильная торрефикация (severe torrefaction) осуществляется при температурах 270-290 °С. Данный режим торрефикации характеризуется деполимеризацией всех главных компонентов биомассы: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. Стоит отметить, что лигнин и целлюлоза испытывают лишь ограниченную “прогрессивную потерю летучих компонентов” и карбонизацию при таких температурах. Ячеистая структура биомассы полностью разрушается, биомасса становится хрупкой и неволокнистой.

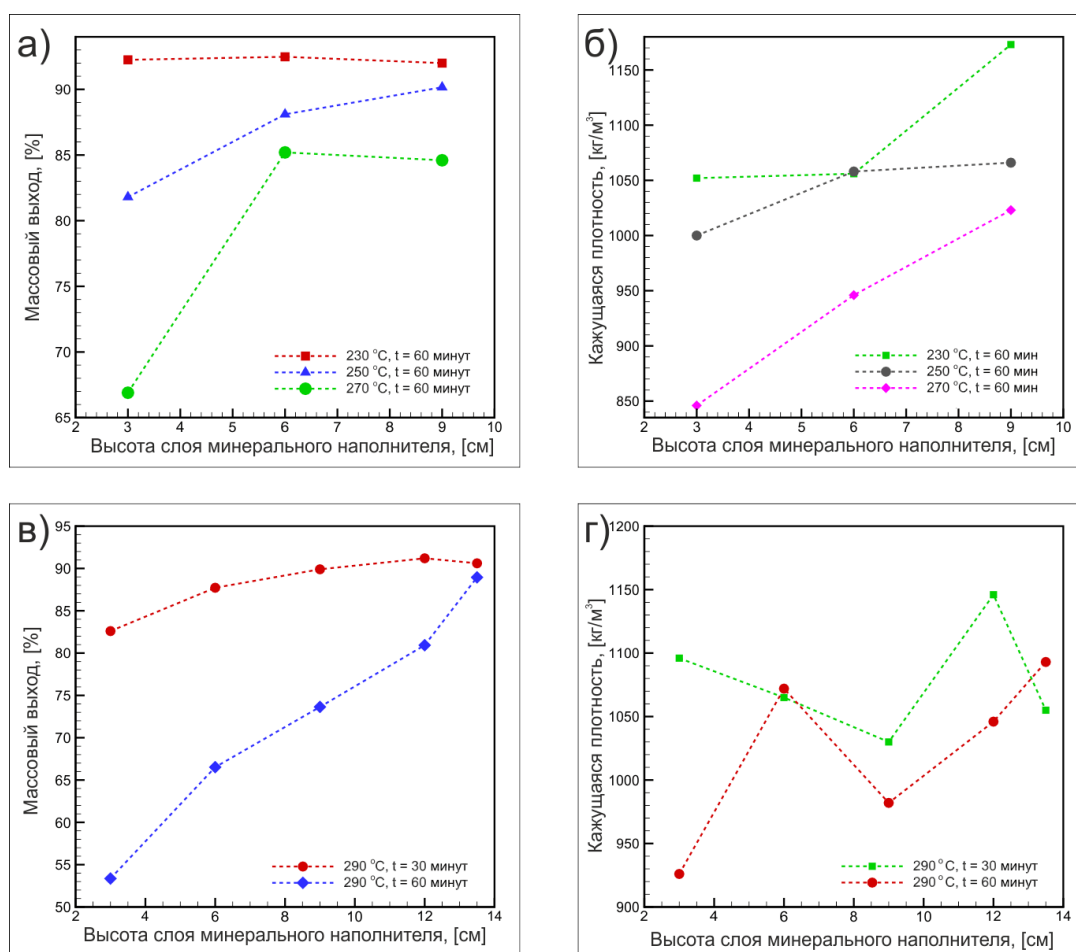


Рис.2. Зависимость массового выхода и кажущейся плотности от высоты слоя минерального наполнителя

В случае сильной торрефикации, влияние высоты слоя бентонита значительно увеличивается. Например, при температуре 270 °С и 3 см слое бентонита массовый выход 67 % (рис. 2а). Существенное изменение массового выхода наблюдалось при температуре 290 °С (рис. 2в). Увеличение высоты минерального слоя от 3 до 13.5 см приводит к увеличению выхода массы от 55 % до 85 %. Судя по результатам, представленным на рис.2в, можно сделать вывод, что с увеличением температуры происходит усиление влияния высоты минерального слоя на массовый выход.

Начальная кажущаяся плотность пеллет принадлежит диапазону 1333-1400 кг/м³. “Реальная” плотность лигноцеллюлозы биомассы около 1400 кг/м³. После торрефикации данное значение изменилось слабо (менее 5 %), в то время как кажущаяся плотность могла меняться

значительно (13-30 %). Например, в эксперименте с 3 см слоем бентонита и временем торрефикации 60 мин – плотность пеллет уменьшается до 926 кг/м^3 (рис. 2г). Кажущаяся плотность пеллет увеличивается с высотой минерального слоя, хотя этот рост не является монотонным.

Одним из главных параметров торрефикации является время, в течение которого происходит процесс. Время торрефикации задается в соответствии с требуемым уровнем массового и энергетического выходов для готового продукта. На рис. 2в представлено сравнение массового выхода в зависимости от высоты слоя наполнителя для двух времен торрефикации: 30 и 60 минут.

Результаты экспериментов показывают, что особенно существенное влияние времени на процесс торрефикации происходит при уменьшении высоты слоя минерального наполнителя (рис. 2в).

Важной характеристикой торрефицированного продукта является наибольшая теплота сгорания (higher heating value, HHV). Расчет производился из соотношения $\text{HHV} = 0.3491C + 1.1783Y + 0.105S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A$, на основе элементного анализа [11].

Процесс торрефикации применяется для улучшения свойств биомассы, а именно, для увеличения ее энергетической плотности. Значение энергетической плотности эквивалентно наивысшей теплоте сгорания топлива. Для сырой биомассы значение HHV принадлежат промежутку 15-20 МДж/кг, для угля 25-35 МДж/кг. Коэффициент повышения HHV может быть определен, как отношение HHV торрефицированной биомассы, к HHV сырой биомассы.

Коэффициент повышения HHV снижается с увеличением высоты слоя минерального наполнителя. Также, влияние высоты минерального слоя на энергетическую плотность усиливается с температурой. Такой эффект имеет место по причине того, что наблюдается уменьшение массового выхода с увеличением температуры при снижении высоты минерального слоя.

Энергетический выход характеризуется произведением коэффициента повышения HHV и массового выхода. В соответствии с экспериментальными результатами, увеличение высоты слоя минерального наполнителя приводит к увеличению энергетического выхода, при использовании бентонитовой глины в качестве минерального наполнителя.

Заключение.

В данной работе описан технологический процесс торрефикации биомассы внутри слоя минерального наполнителя. Предложенная методика эксперимента позволяет осуществлять процесс торрефикации в окружающей среде. Особенностью предложенного технологического процесса является возможность контроля свойств полученной торрефицированной биомассы в широком диапазоне, путем изменения температуры торрефикации и высоты слоя минерального наполнителя. На основе экспериментальных исследований было показано, что при низкой температуре (230 °C) высота слоя минерального наполнителя незначительно влияет на массовый выход. В то же время, увеличение массового выхода с высотой слоя минерального наполнителя характерно для случая сильной торрефикации (290 °C).

Литература:

1. McKendry P. Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass // Bioresour. Technol., 83(1), 2002. С. 37-46.
2. Van der Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A., Ptasiński K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review // Biomass Bioenergy, 35, 2011. С. 3748-3762.
3. Chen W.-H., Peng J., Bi X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // Renewable Sustainable Energy Rev., 44, 2015. С. 847-866.
4. Karinkanta P., Ämmälä A., Illikainen M., Niinimäki J. Fine grinding of wood – Overview from wood breakage to applications // Biomass Bioenergy, 113, 2018. С. 31-44.
5. Da Silva C.M.S., de Cássia Oliveira Carneiro A., Vital B.R., Figueiró C.G., de Freitas Fialho L., de Magalhães M.A., Carvalho A.G., Cândido W.L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil // Renewable Sustainable Energy Rev., 82, 2018. С. 2426-2432.
6. Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory. U.S.: Elsevier, 2013. 145 с.
7. Chen W. - H., Lu K. - M., Lee W. - J., Liu S. - H., Lin T. - C. Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass // Applied Energy, 114, 2014. С. 104-113.
8. Wang C., Peng J., Li H., Bi X.T., Legros R., Lim C.J., Sokhansanj S. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets // Bioresour. Technol., 127, 2013. С. 318-325.
9. Lu K. - M., Lee W. - J., Chen W. - H., Liu S. - H., Lin T. - C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres // Bioresour. Technol., 123, 2012. С. 98-105.
10. Rousset P., Macedo L., Commandré J.-M., Moreira A. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid byproduct // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 96, 2012. С. 86-91.
11. Channiwala S.A., Parikh P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels // Fuel, 81, 2002. С. 1051-1063.

СЕРТИФИКАЦИЯ СОЛНЕЧНЫХ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК В РОССИИ

Сулейманов М.Ж.

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

Аннотация

В докладе, проведен анализ возможности проведения сертификационных испытаний солнечных водонагревательных установок в климатических условиях России.

Одним из наиболее перспективных устройств, применяемых в области возобновляемой энергетики, является солнечный коллектор (СК). Во всем мире с каждым годом увеличивается объем производства солнечных коллекторов. Конкуренция приводит к необходимости создания более совершенных энергоэффективных устройств.

Испытания и последующая сертификация позволяет производителю и дистрибьютору быть уверенными в качестве продукции. В некоторых странах производители проходят обязательную сертификацию, в то время как в большинстве стран она является добровольной.

Например, в США, Канаде для того, чтобы продукция смогла выйти на рынок, необходимо, чтобы она была протестирована местными органами контроля качества продукции, что подтверждается выдачей соответствующего местного сертификата.

Для сертификации солнечных коллекторов и солнечных водонагревательных установок (СВУ) в целом, производители должны обращаться в специализированные научные лаборатории, в которых устройства испытывают в соответствии с существующими стандартами и выдают официальный документ с результатами проведенных испытаний. Затем орган сертификации, уполномоченный подтвердить соответствие полученных в лаборатории результатов испытаний существующим стандартным нормативам, принимает решение о выдаче того или иного сертификата соответствия на представленный продукт [1].

Обычно при испытаниях солнечных коллекторов проверяются их теплофизические свойства, срок службы, надежность и безотказность устройства. Испытания проводят по нескольким существующим методикам.

Первая методика тепловых испытаний СК была разработана в 1974 году Национальным бюро стандартов (НБС) США.

Разработанная в НБС методика была положена в основу целого ряда национальных стандартов и известна под названием «методика ASHRAE» [2].

Наиболее сильное влияние на эффективность СК оказывают метеорологические параметры - интенсивность солнечного излучения в плоскости СК и температура наружного воздуха.

Большинство из разработанных стандартов [2-7] предлагают стационарные методики испытаний и допускают проведение исследований, как в натуральных, так и в лабораторных условиях.

При проведении испытаний СК с использованием стационарных методик самым важным условием является постоянство метеорологических условий в течение длительного времени, поэтому испытания представляет собой многодневный процесс.

Многие страны разработали собственные стандарты и нормы испытаний солнечных коллекторов, но в большинстве своем они схожи с международным стандартом ISO 9806 [4]. Отличие заключается в граничных условиях, заложенных в модель. К примеру, в Австралии и Новой Зеландии коллекторы должны быть испытаны при температурах выше 50°C, кроме того должны быть учтены такие погодные условия, как град, муссоны и ультрафиолетовое излучение. Эти критерии описаны в стандарте AS/NZS 2712 [6].

В Европе условия испытаний солнечных коллекторов регламентируются стандартами EN 12975-2 (для солнечных коллекторов) и EN 12976 (для солнечных систем в целом) [8, 9].

Одной из ведущих организаций занимающихся сертификацией солнечных коллекторов является SRCC (Solar Rating and Certification Corp), США. Во время нефтяного кризиса 1974 года в США развитие солнечной энергетики получило большой толчок. Для того чтобы убедить покупателей солнечных коллекторов в качестве, долговечности и надежности предлагаемой им продукции, потребовалось создать специальную организацию, занимающуюся тестированием и сертификацией установок, предназначенных для преобразования солнечной энергии. До создания SRCC нормы, по которым проводились испытания солнечных коллекторов в США, были не регламентированы, и испытания коллекторов, например, в Калифорнии и во Флориде могли проводиться совершенно по-разному. Поэтому и возникла необходимость в создании единой национальной программы по сертификации данной продукции.

Испытательные лаборатории периодически проходят проверки, призванные подтвердить, что стандарты, по которым проводятся испытания в данной лаборатории, не устарели и все еще отвечают существующим нормам, с учетом всех нововведений. К примеру, в Германии и близлежащих странах на региональном уровне работает специальная организация под названием «Группа обмена опытом немецких испытательных лабораторий солнечных тепловых систем и их компонентов». В нее входят немецкие, австрийские и шведские испытательные лаборатории.

Намереваясь протестировать свою продукцию, компании-производители должны учитывать многие факторы, включая стоимость и время, в течение которого она может получить сертификат. Получение сертификатов в Канаде или во Флориде, к примеру, может занимать от полугода до двух лет. Поэтому целесообразно направлять запросы по осуществлению сертификационных испытаний в Европейские страны. Это позволит значительно сэкономить время сертификации устройства.

Для определения теплотехнических характеристик СК ряд работающих в этой области научно-исследовательских центров применяет находящиеся в закрытых помещениях установки, оснащенные имитаторами солнечного излучения (ИСИ). Использование имитаторов позволяет испытывать солнечные коллекторы по полной программе методики НБС в короткие сроки, и такие испытания, наряду с натурными испытаниями, включены в ряд национальных стандартов.

Результаты исследований, полученные при использовании ИСИ, могут отличаться от результатов, полученных в натуральных условиях работы СК. Это происходит из-за различий в спектрах излучения солнца и имитатора солнечного излучения, а также различий в параметрах длинноволнового излучения.

Лабораторные исследования СК также проводятся в отсутствие ИСИ с использованием темнового эксперимента, в которых солнечный коллектор рассматривается как обычный теплообменник. В рамках этой методики определяется зависимость полного коэффициента потерь от температуры. Преимуществом такого подхода является простота обеспечения постоянства параметров в течение опыта, недостатком - невозможность определения оптических характеристик коллектора.

Комбинированные методы испытаний сочетают в себе натурные и лабораторные экспериментальные испытания. Как в исследованиях СК с использованием ИСИ, так и в случае использования комбинированных методик, различия условий теплообмена в закрытых помещениях и в окружающей среде не гарантируют совпадения результатов комбинированных и натуральных испытаний.

Для проведения экспериментов в меняющихся метеорологических условиях, при изменяющемся потоке солнечного излучения, применяются нестационарные методики испытаний СК [10].

Нестационарные методы используют как одноэлементные, так и многоэлементные модели СК, в которых уравнения теплового баланса записываются для каждого отдельного элемента СК – теплоносителя, абсорбера, светопрозрачного ограждения, теплоизоляции задней стенки или даже отдельных их участков.

Эффективность работы СВУ определяется помимо конструктивных особенностей климатическими параметрами места её эксплуатации, к которым, в первую очередь, относятся потоки солнечного излучения, температура наружного воздуха, скорость ветра.

Известно несколько различных методов испытаний солнечных водонагревательных установок. Часть из них связано с измерением дневной производительности установки в эксплуатационных условиях, другие - с проведением комплекса испытаний элементов установки с последующим ее численным моделированием. Отдельную группу составляют попытки измерения среднесуточной производительности СВУ и представления результатов в форме кривой КПД, аналогичной результатам квазистационарных испытаний солнечных коллекторов.

С целью уменьшения риска создания низкоэффективной СВУ необходимо предварительно определить производительность проектируемой установки в зависимости от её технических характеристик и климатических параметров. На основе математических моделей тепловых процессов, происходящих в СВУ, созданы расчётные программы для подбора оптимальных элементов СВУ для различных климатических условий. Эти программы позволяют определить теплотехнические характеристики спроектированных СВУ в заданных климатических зонах. В расчётах учитываются метеорологические данные - плотность потока солнечного излучения, температура окружающей среды, скорость ветра.

Недостатком моделирования работы СВУ является то, что реальные характеристики работы СВУ могут отличаться от данных, определённых этими программами, поскольку в расчётах используют усреднённые за несколько лет метеорологические данные. Поэтому актуальной является задача исследования эффективности СВУ в реальных климатических условиях.

Испытания солнечных водонагревательных установок, позволяющие объективно определять тепловую производительность и КПД в зависимости от ряда параметров, сегодня регламентируются стандартом ISO 9459 [11, 12, 13].

В России сертификационные центры для испытаний солнечных установок отсутствуют. Из-за этого отечественные производители вынуждены либо обращаться в зарубежные испытательные центры, либо вносить в техническую документацию непроверенные теплотехнические показатели.

Действующий ГОСТ Р 51595-2000 регламентирует параметры плоских солнечных коллекторов, а ГОСТ Р 51596-2000 – программы и методики их испытаний [14, 15]. В дублирующих эти стандарты, разработанных на основе европейского стандарта EN 12975:2006, ГОСТ Р 55617.1-2013 и ГОСТ Р 55617.2-2013 отмечено, что на «коллекторы, у которых теплоаккумулирующий элемент (аккумулятор тепла) является встроенной частью коллектора», они не распространяются. Таким образом, испытания СВУ аккумуляционного типа под действие каких-либо отечественных нормативных документов не подпадают.

Основной характеристикой СВУ, наряду с эффективностью, является температура нагрева воды, поступающей к потребителю, в зависимости от располагаемого прихода солнечной энергии. Наиболее достоверные данные об обеспечении потребителя тепловой энергией можно получить в результате экспериментальных исследований или проводя численные расчёты с использованием программно-вычислительных комплексов инженерного анализа, однако это требует больших вычислительных затрат, и для быстрых оценок и предсказания годовых интегральных характеристик СВУ непригодны.

Предварительный анализ показал, что для условий России наиболее подходящей является методика, являющаяся основой второй части вышеупомянутого стандарта ISO 9459-2:1995 [12]. Данный стандарт устанавливает порядок измерения параметров и прогнозирования годовой производительности СВУ без нагревателя в любых метеорологических условиях и режимах работы при отборе горячей воды в вечернее время. При испытаниях установка рассматривается как чёрный ящик, и определяются связи между входными и выходными параметрами. Результаты испытаний можно использовать для прогнозирования значений параметров системы в течение года по средним дневным суммам солнечного излучения, температурам окружающей среды и холодной воды. Методика испытаний пригодна для испытаний установок любых типов, включая системы с естественной и принудительной циркуляцией, а также системы с аккумуляющими СК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (ГР АААА-А-16-116051810073-5).

Литература:

1. Журнал Sun & Wind Energy 1/2011
2. ASHRAE Standard 93-77- New York: American Soc.of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers. 1977.
- 3 ANSI/ASHRAE 92-1986 (RA91). // Methods of testing to determine the thermal performance of solar collectors.
4. ISO 9806- 1:1994. Test methods for solar collectors: Thermal performance of glazed liquid heating collectors including pressure drop.
5. AS 2535-1986. // Solar collectors with liquid as the heat-transfer fluid – Method for testing thermal performance.
6. AS/NZS 2535.1:1999. Test method for solar collectors – Thermal performance of glazed liquid heating collectors including pressure drop.
7. DIN 4757/4. // Determination of Efficiency, Thermal capacity and pressure drop of solar collectors. W. Berlin: Beuth Verlag. 1982.
8. Стандарт EN 12975-2. Thermal solar system and components- Solar Collectors.
9. Стандарт EN 12976 Thermal solar systems and components - Factory made systems
10. BS 6757:1986. // Methods of test for thermal performance of solar collectors. – BSI. 1986.
11. ISO 9459-1:1993. // Solar heating Domestic water heating systems. Part 1: Performance rating procedure using indoor test methods.
12. ISO 9459-2:1995. // Solar heating Domestic water heating systems. Part 2: Outdoor test methods for system performance characterization and yearly performance prediction of solar-only systems.
13. ISO 9459-3:1997. // Solar heating Domestic water heating systems. Part 3: Performance test for solar plus supplementary systems.
14. ГОСТ Р 51595-2000. Нетрадиционная энергетика. Солнечная энергетика. Коллекторы солнечные. Общие технические условия. – М. Госстандарт. 1999.
15. ГОСТ Р 51596-2000. Нетрадиционная энергетика. Солнечная энергетика. Коллекторы солнечные. Методы испытаний. – М. Госстандарт. 1999.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТОРРЕФИКАЦИИ НА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТХОДОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Пудова Я.Д.^{1,2}, Ларина О.М.¹

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;

Россия, г. Москва, 125412, ул. Ижорская, д.13, стр.2. e-mail: pudova.y.d@mail.ru

²ФГБОУВО Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана

Россия, г. Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

Аннотация

В данной работе исследовано влияние торрефикации на теплотехнические свойства осадка сточных вод и отходов животноводства. Приведено сравнение элементного состава, низшей теплоты сгорания и предела гигроскопичности для этих двух видов отходов до и после экспериментального исследования.

Введение.

В связи с постоянно возрастающим спросом на топливо и ограниченным запасом полезных ископаемых (нефти, природного газа, горючих сланцев, торфа) на протяжении многих лет остается актуальной проблема поиска альтернативных видов топлива. Искерпываемые невозобновляемые ресурсы требуют грамотного обращения, поскольку скорость их добычи и

использования несоизмерима со временем образования, уже сейчас ощущается постепенное опустошение их источников. Согласно данным, представленным в [1], финансирование научных исследований в области энергоэффективности и энергосбережения в России в период с 2013 по 2016 выросло на 21,2 %, наблюдаемая тенденция свидетельствует о значимости этой проблемы.

Использование биотоплива, получаемого из сельскохозяйственных отходов, отходов жизнедеятельности человека и отходов животноводства, относится к перспективным решениям поставленной проблемы, поскольку количество данного вида сырья всегда ежегодно растет [2]. Помимо этого, переработка отходов в топливо является актуальным вопросом и с экологической точки зрения, поскольку утилизация и хранение большинства видов отходов негативно сказывается на окружающей среде: происходит загрязнение грунта, подземных вод и воздуха, выраженное в появлении неприятного специфического запаха, и бактериологическое заражение почвы, так как в отходах животноводства и жизнедеятельности человека содержится патогенная микрофлора.

Одним из известных способов получения биотоплива из отходов является анаэробное сбраживание. Этот процесс протекает в бескислородной среде под действием бактерий. Продуктами сбраживания являются биогаз и твердый остаток. Биогаз – это газообразное топливо, на 65-70 % состоящее из метана [3]. Твердый остаток применяют в качестве удобрения либо складывают на специально отведенных для этого полигонах. Однако процентное содержание углерода и водорода в нем свидетельствует о значительном энергопотенциале [4], а значит, существует вероятность использования твердого остатка в качестве твердого топлива после анаэробного сбраживания.

В данной работе проведен ряд экспериментальных исследований по термическому воздействию на твердый остаток разных видов отходов, прошедших анаэробное сбраживание, с целью изучения влияния температуры на изменение теплотехнических свойств веществ. Способом термической обработки выбрана торрефикация. Торрефикация – это разновидность низкотемпературного пиролиза, протекающая в бескислородной среде в диапазоне температур 220-300 °С. Торрефикация применительно к растительной биомассе улучшает её теплотехнические свойства. В качестве сырья для экспериментальных исследований выбраны два вида отходов жизнедеятельности: осадок сточных вод и смесь конского навоза с отходами растениеводства (стебли кукурузы, солома триткала и солома пшеницы).

Характеристики исходного сырья.

К основным теплотехническим характеристикам твердого топлива относится элементный состав, низшая теплота сгорания и предел гигроскопичности.

Элементный состав показывает содержание в веществе отдельных химических элементов: углерода (C), водорода (H), серы (S), кислорода (O), азота (N), а так же золы (A). Измерение элементного состава производилось с помощью анализатора элементного состава «Elementar Vario MACRO Cube» на сухое вещество. Содержание кислорода рассчитывалось исходя из материального баланса.

Зольность определялась с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе SDT Q600.

Низшая теплота сгорания (Q_n , кДж/кг) определяет энергетическую ценность вещества как топлива и рассчитывалась по приведенной эмпирической формуле Д.И. Менделеева [5] (при относительной влажности (W) равной 0):

$$Q_n = 339C + 1030H - 108(O - S) + 25W, \quad (1)$$

Предел гигроскопичности определяется по ГОСТ 16483.32-77.

В таблице 1 приведены результаты исследования характеристик исходных образцов.

Таблица 1.

Характеристики сырья после анаэробного сбраживания (на сухую массу)

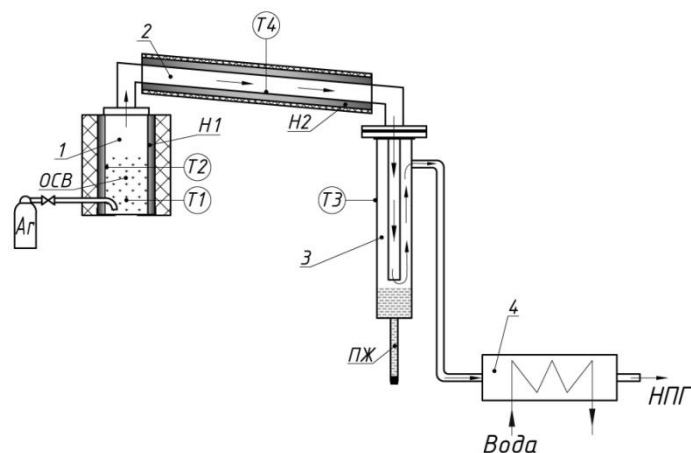
Сырье	Отходы животноводства	Осадок сточных вод
Элементный состав (масс. %)		
C	40.28	37.61
H	4.67	5.23
N	2.03	5.97
S	0.27	1.43
O	21.67	18.26
A	31.08	31.50
Низшая теплота сгорания Q_n (кДж/кг)	16155	16322
Предел гигроскопичности	41±2	34±1.4

Из данных таблицы видно, что по содержанию углерода – основного горючего элемента; низшей теплоты сгорания и предела гигроскопичности оба вида сырья схожи. Примечательно, что процент углерода в отходах сопоставим с количеством углерода в древесине – 49,6-50,5 % [6]. Так же на уровне с древесиной находятся расчетные показания низшей теплоты сгорания: 6280 кДж/кг – свежее дерево, 14650 кДж/кг – сухое дерево, 16750 кДж/кг – бурый уголь [6]. Все это лишь подтверждает предположение о том, что твердый остаток отходов жизнедеятельности человека и отходов животноводства после анаэробного сбраживания возможно использовать в качестве твердого топлива.

Описание лабораторного стенда и методики проведения экспериментального исследования.

Лабораторный стенд для исследования влияния процесса торрефикации на разные виды сырья представлен на рис. 1. Лабораторный стенд состоит из реактора пиролиза (1), в который помещается высушенный до 1% остаток сырья после анаэробного сбраживания, газохода (2), по которому выделяющиеся при пиролизе газы и пары поступают в конденсатор (3). В нем осаждаются торрефикационные смолы, а неконденсируемые газы поступают в холодильник (4), окончательно охлаждаясь, и затем выпускаются в окружающую среду. Измерение температуры происходит с помощью термодатчиков в местах, представленных на рисунке. Результатом процесса торрефикации являются: торрефицированный твердый остаток (торрефикат), торрефикационная жидкость и неконденсируемые газы.

Для данных экспериментальных исследований использовались две крайние температуры торрефикации T_t – 220 и 300 °С. После достижения температуры T_t сырье выдерживалась в данных условиях в течение 20 минут.

**Рис. 1.** Схема лабораторного стенда для проведения экспериментальных исследований

Сравнение результатов экспериментального исследования.

Характеристики твердого остатка, полученного в результате процесса торрефикации двух видов исследуемого сырья после анаэробного сбраживания, представлены в таблице 2. По результатам эксперимента можно сделать вывод о том, что данный вид термической обработки приводит к незначительному росту содержания углерода для обоих образцов, однако вместе с этим так же наблюдается рост зольности, что является нежелательным эффектом.

Таблица 2.

Характеристики сырья после торрефикации (на сухую массу)

Сырье	Отходы животноводства		Осадок сточных вод	
Температура торрефикации T_t (°C)	220	300	220	300
Элементный состав (масс. %)				
C	43.86	44.31	42.08	42.66
H	5.14	3.36	4.93	4.14
N	1.97	2.10	6.30	5.70
S	0.22	0.20	1.27	1.10
O	15.51	3.27	9.02	5.11
A	33.30	46.76	36.40	41.30
Низшая теплота сгорания Q_n (кДж/кг)	18509	18147	18504	18290
Предел гигроскопичности	39±0.7	37±0.7	10±0.3	3±0.3

Так же примечательно, что низшая теплота сгорания растет в результате пиролиза, но мало зависит от температуры торрефикации, что делает нецелесообразным нагрев до более высокой температуры.

Если в отношении элементного состава и низшей теплоты сгорания оба вида отходов после торрефикации ведут себя одинаково, то тенденция к изменению предела гигроскопичности материалов сильно отличается. Если при торрефикации осадка сточных вод предел гигроскопичности уменьшается в 3,4 и в 11,3 раза с ростом температуры обработки, то для смеси конского навоза с отходами сельскохозяйственного производства этот параметр меняется незначительно – уменьшается в 1,05 и в 1,1 раз.

Заключение.

В заключении можно сделать вывод о том, что процесс торрефикации положительно сказывается на изменении теплотехнических свойств обоих видов сырья. Но большее влияние примененный вид термической обработки имеет на осадок сточных вод. В результате исследования выявлено, что и в случае с отходами животноводства и в случае с осадком сточных вод нецелесообразно повышать температуру торрефикации T_t выше 220 °C.

Литература:

1. Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики: <http://www.gks.ru>.
2. Ломов В.Е. Переработка Отходов природопользования. / Учебное издание. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. 503 с.
3. Эстеркин Р.И. Промышленные котельные установки. 2-е изд. Л: Энергоатомиздат, 1985. 399 с.
4. Åsa Hadin, Ola Eriksson Horse manure as feedstock for anaerobic digestion // Waste Management, October, 2016, Pages 506-518.

5. *Куфтов А.Ф.* Топливо и топливосжигающие устройства тепловых агрегатов общепромышленного назначения: учебное пособие; МГТУ им. Н.Э. Баумана. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2006. 42 с.

6. *Козлов В.Н., Нимвицкий А.А.* Технология пирогазетической переработки древесины: Учебник для хим.-технол. фак. лесотехн. и лесохоз. вузов. – Москва; Ленинград: Гослесбумиздат, 1954. 620с.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩЕЙ СОВМЕСТНО С ПОТРЕБИТЕЛЕМ И НАКОПИТЕЛЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В УСЛОВИЯХ НЕПОСТОЯННОГО ВХОДНОГО СИГНАЛА И НАГРУЗКИ ПОТРЕБИТЕЛЯ

Тарасенко А.Б.¹, Шакун В.П.², Тебуев В.В.², Киселева С.В.²

¹ *Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия, улица Ижорская, д. 13/2*

² *МГУ имени М.В.Ломоносова, географический факультет Научно-исследовательская
лаборатория возобновляемых источников энергии;
Москва, Россия, Ленинские Горы д.1; e-mail: k_sophia_v@mail.ru.*

Аннотация.

В работе рассмотрена задача исследования эффективности различных типов накопителей, работающих в составе ветроэнергетической установки. Описан состав физической модели ветроэнергетической установки, включающей аккумулятор и суперконденсатор. На вход модели должны подаваться типовые временные последовательности частоты вращения или крутящего момента, отвечающие характерным режимам скорости ветра. Приведены первичные результаты экспериментов, а также алгоритм обоснования оптимального состава и основных параметров (энергоёмкость, напряжение) накопителя электрической энергии в составе ветроэнергетической установки

Введение.

Проблемы устойчивого энергоснабжения автономных и сетевых потребителей, потенциально неизбежный рост цен на ископаемые виды топлива стимулируют интерес к использованию возобновляемых источников энергии, в том числе солнца и ветра. Особенно серьезные перспективы открываются для энергоустановок на ВИЭ у потребителей, не имеющих доступа к централизованным энергетическим сетям. В то же время непостоянство генерации этих установок во времени является одним из существенных препятствий для их широкого внедрения. В случае ветровой энергетики проблема стоит особенно остро из-за колебаний мощности генераторов с высокой амплитудой и частотой. Подключенные к сети крупные ветровые электростанции в случае большой доли в энергосистеме также имеют определенные ограничения по использованию из-за нестабильности генерации. Эта нестабильность отражается на качестве электрической энергии в сети, что заставляет искусственно снижать выработку ветропарков или предпринимать меры по повышению маневренности энергосистемы в целом. Поэтому разработка научных подходов к решению проблем стабилизации генерации ветроэнергоустановок имеет существенное значение для этой области возобновляемой энергетики.

Исследования способов стабилизации выработки ветроэнергоустановок как за рубежом, так и в России, ведутся по ряду направлений: использование дизельного двигателя в качестве гарантирующего источника питания [1], использование накопителей электрической

энергии [2, 3.], оптимизация структуры энергосистемы региона, например, использование газотурбинных установок и гидроэлектростанций для маневра мощностью, переброс мощности в другие регионы или из них и др. [4]. Ветро дизельные системы получили достаточно широкое распространение в нише энергоснабжения автономных потребителей различной мощности, однако без накопителя энергии доля замещаемого дизельного топлива составляет около 10-15% [5]. Кроме того, при больших мощностях дизель-генераторной установки не обеспечивается ее работа на номинальной мощности при резких изменениях скорости ветра, что негативно сказывается на расходе топлива и ресурсе двигателя.

За рубежом в схожих условиях приморских районов Норвегии, Аляски и Канады широкое распространение получила комбинация дизель-генераторной установки (ДГУ) с ветроэлектрогенераторами (ВЭГ) и – в ряде случаев – накопителями энергии [6]. Реализован ряд пилотных проектов и в России: на Дальнем Востоке силами ООО «Передвижная энергетика» введены в эксплуатацию ветродизельные комплексы [7]. В поселке Амдерма Ненецкого автономного округа на побережье Северного Ледовитого океана построена комбинированная ветродизельная установка с использованием ветроэлектрогенераторов китайской компании Ghepower, разработанных по техническому заданию и в тесном сотрудничестве со специалистами Санкт-Петербургского политехнического университета [8]. Определяющую роль при выборе состава и характеристик гибридной энергосистемы – мощности ветроэлектрогенератора и дизельной установки, а также энергоемкости накопителя – играет ожидаемая экономия дорогостоящего привозного органического топлива [9]. Основным ограничением использования накопителей в подобных системах являются их относительно высокая стоимость и малый срок эксплуатации в режиме постоянных циклов заряда-разряда, вызванном переменным характером выдачи мощности ветроэлектрогенератором. Поэтому большинство таких систем эксплуатируется без накопителя энергии [9].

Проблема использования электрохимических аккумуляторов различных типов, а также систем на основе водородного цикла совместно с ветроэнергостанциями интенсивно исследуется уже несколько лет [10]. Однако добиться приемлемых технико-экономических показателей не позволяют особенности выдачи мощности ветрогенератором: в отличие от длительных ночных периодов отсутствия первичного источника энергии, характерных для солнечной генерации, здесь преобладают короткие и резкие колебания мощности. Это, с одной стороны, делает не вполне адекватным накопитель энергии с большой энергоемкостью, а с другой – достаточно быстро выводит из строя накопитель малой энергоемкости за счет большого количества циклов заряда и разряда. Маневрирование мощностью в пределах энергосистемы региона или страны обычно требует серьезных капитальных затрат на расширение инфраструктуры.

Для автономных потребителей активно исследуются суперконденсаторные накопители электрической энергии, часто объединенные в гибридную систему с двигателем внутреннего сгорания или электрохимическим аккумулятором, что позволяет снизить расход топлива или износ аккумуляторов за счет покрытия переходных режимов суперконденсатором. Так, использование суперконденсаторов совместно с ветроэнергостанциями для нужд получения пресной воды методом обратного осмоса было реализовано в [11], поскольку для подобных систем броски мощности представляют достаточно серьезную угрозу с точки зрения ресурсных характеристик мембранного модуля. Полученные результаты дают основание рассматривать возможность увеличения времени полезного использования энергии ветроэнергостанции в два раза при применении буферной суперконденсаторной батареи.

Таким образом, исследования различных типов накопителей, в том числе гибридных систем накопителей совместно с ветроэнергетической установкой является в настоящее время актуальными. Одним из методов исследования может выступать физическая системы в составе ВЭУ- накопители электрической энергии – нагрузка. При этом на вход модели должны подаваться типовые временные последовательности скорости ветра. Экспериментальные ре-

зультаты могут дать основу для достаточно общих выводов и позволить разработать рекомендации по выбору оптимальных типов накопителей для ветровых энергоустановок в различных условиях их эксплуатации.

1. Физическая модель ВЭУ с гибридным накопителем

Для исследования работы ветроэнергетической установки, работающей совместно с потребителем и накопителем электрической энергии, была создана модель (имитатор) ветроэнергоустановки с гибридным накопителем (ИМВЭС) (рис. 1). В состав физической модели входили:

- синхронный генератор с выпрямителем ГСПМ-500/24-400_2, имитирующий ветроэлектрогенератор;
- серводвигатель DNBB13-000 10В АМС, имитирующий ветроколесо и через механическую передачу соединенный с генератором; активную нагрузку в виде реостата и сопротивлений,
- аккумуляторная батарея в составе двух аккумуляторов марки Prosolar 12100DG;
- суперконденсаторный модуль LSMTron LSUM 032R4C 0250F EA.

В состав модели входит также сервоусилитель EPS-TA0001143, который позволяет формировать последовательность сигналов, задающих частоту вращения или момент на серводвигателе. В результате вращение оси серводвигателя соответствует задаваемым модельным или реальным разверткам скорости ветра по времени. Ось серводвигателя через ременную передачу соединена с ветроэлектрогенератором; в результате на ось последнего передаются механические усилия (вращение) в том же временном режиме. Таким образом, на основе зависимости частоты вращения или момента использованного в модели ветрогенератора от скорости ветра (при условии: быстроходность $Z=\text{const}$) возможно сформировать последовательность сигналов, задающих частоту или момент вращения сервопривода.

Заряд аккумуляторной батареи АВ и питание нагрузки осуществляются через контроллер заряда EPSolarTracerMPPT4415 RN, имеющий общий вход для подключения нагрузки и аккумуляторной батареи. Суперконденсаторный модуль в силу высоких ресурсных и мощностных показателей используется как фильтр мощных кратковременных колебаний напряжения, выдаваемых генератором и имитирующих неравномерность выработки ветроэлектрогенератора. Сбор данных ведется модулями аналогового ввода ОБЕН путем измерения падения напряжения на соответствующих шунтах и делителях в схеме. Далее модули ввода опрашиваются архиватором МСД-200 той же фирмы по протоколу ASCII (RS485) с записью на SD-карту.

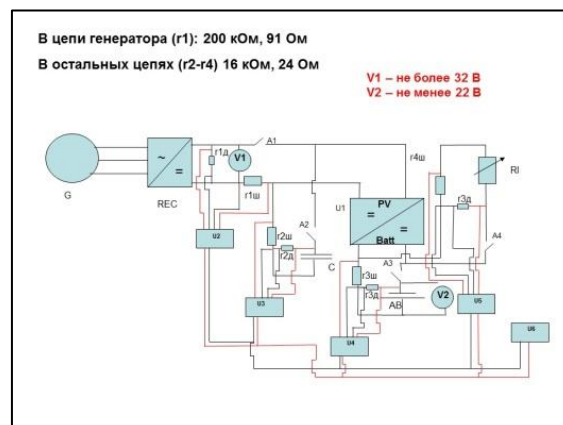


Рис. 1 Блок-схема системы физической модели и системы сбора данных
Эксперименты проводились в нескольких направлениях.

1. Исследование поведения системы при задании различных временных последовательностей частоты вращения и моментов на имитаторе ветроколеса, в том числе использовались последовательности, соответствующие реальным режимам ветра (рис. 1).

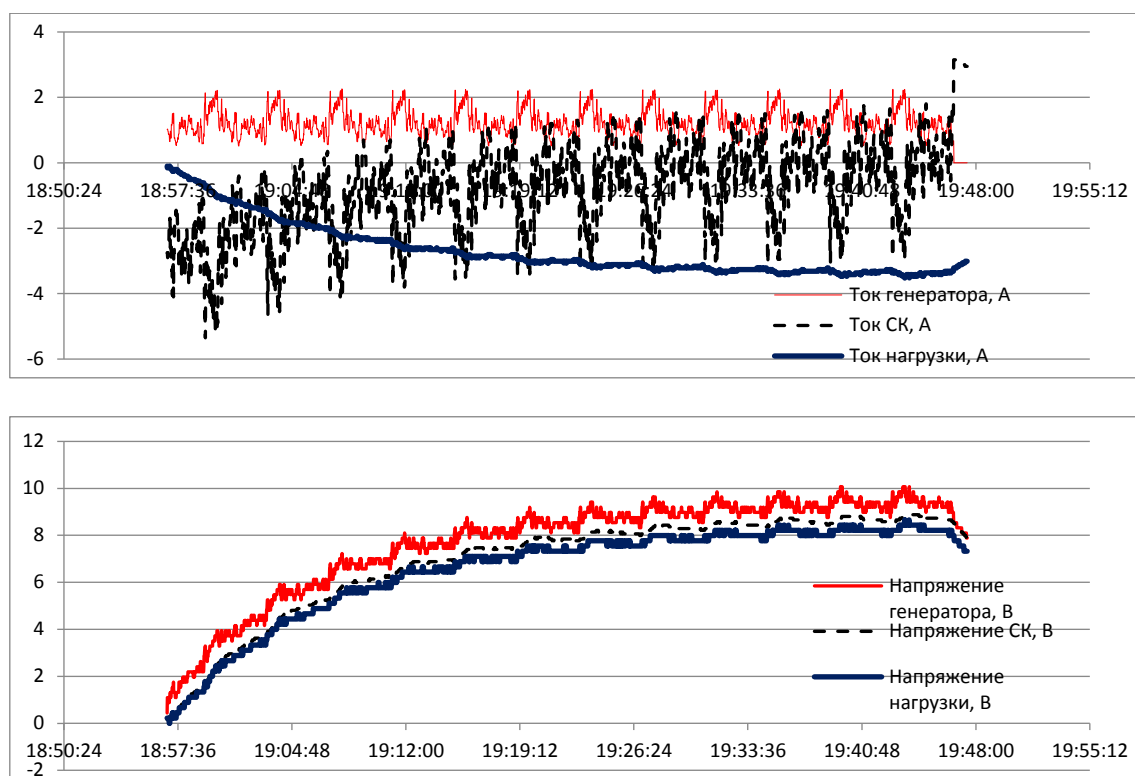


Рис. 2 Изменения во времени величин токов и напряжений в отдельных элементах модели ВЭУ с гибридным накопителем. Изменение тока на генераторе отражает режим скорости ветра.

2. Проверка реакции энергоустановки на наброс (резкий рост) нагрузки при включенном суперконденсаторном модуле. Цель данного эксперимента состояла в уточнении приоритетов контроллера заряда по отбору мощности при резком росте нагрузки. Было показано, что возможно использование суперконденсаторных батарей для сглаживания пиковых нагрузок в ветроэнергоустановке с подключением суперконденсаторной батареи на вход контроллера заряда параллельно первичному источнику без дополнительных преобразователей напряжения. При этом должно быть согласовано напряжение заряда суперконденсаторной батареи и максимальное напряжение первичного источника энергии.

2. Разработка алгоритма обоснования оптимального состава и основных параметров (энергоемкость, напряжение) накопителя электрической энергии в составе ветроэнергетической установки

Гибридный накопитель электрической энергии призван компенсировать разницу между выработкой ветроэлектродгенератора и нагрузкой потребителя. Поэтому на первом шаге обоснования оптимального состава накопителя следует определить эту разницу в каждый момент времени за весь период расчета в единицах мощности: $P_{st}(t) = P_w(t) - P_l(t)$. Здесь $P_w(t)$ - мощность ветроэлектродгенератора, $P_l(t)$ - мощность потребителя.

Стабильная работа системы возможна при условии равенства нулю этой разницы. Поэтому далее анализируются отклонения этой величины от нуля, как в положительную, так и отрицательную сторону. В результате анализа формируется таблица из трех величин: пиковой мощности отклонения, ее длительности и содержащейся в каждом отклонении мощности энергии. Определяется повторяемость отклонений мощности и их длительности за период расчета.

Выполненные авторами расчетно-аналитические исследования показали, что применение суперконденсаторов при текущих ценах на компоненты целесообразно при длительности

воздействия до 1 минуты. Следовательно, из всех обнаруженных отклонений мощности ветрогенератора от мощности нагрузки необходимо выбрать длящиеся до 1 минуты. Среди них определить мощность с наибольшей повторяемостью. Тогда состав и параметры суперконденсаторной батареи выбираются в соответствии со следующими принципами.

1. Напряжение батареи должно допускать ее прямой заряд от ветроэлектродгенератора без дополнительных преобразователей (возможно – с ограничением тока), чтобы снизить капитальные затраты на создание гибридного накопителя. То есть напряжение заряда последовательно соединенных суперконденсаторов должно быть не менее максимально возможного напряжения на выходе ветроэлектродгенератора.

2. Энергоемкость параллельно соединенных суперконденсаторов должна обеспечивать покрытие наиболее характерного пика разности мощностей нагрузки и ветроэлектродгенератора. При этом следует иметь в виду, что оптимальная энергоотдача суперконденсатора обеспечивается в диапазоне напряжений от $U_{\max}$ до $U_{\max}/2$.

3. Энергоемкость параллельно соединенных суперконденсаторов должна обеспечивать принятие (отдачу) максимального тока, соответствующего пику разности мощностей нагрузки и ветроэлектродгенератора.

По соображениям экономического характера, возможно уменьшить энергоемкость по п. 2.

После определения состава и характеристик батареи суперконденсаторов в составе гибридного накопителя выбирается отклонение между выработкой ветроэлектродгенератора и нагрузкой потребителя с максимальной повторяемостью и длительностью от 1 мин. до 8 часов. Такие отклонения целесообразно компенсировать аккумуляторной батареей. Для защиты аккумуляторной батареи от глубокого разряда и перезаряда используется согласующий преобразователь. Поэтому важно выбирать напряжение аккумуляторной батареи максимально близким к выходному напряжению ветроэлектродгенератора. В этом случае КПД преобразования будет максимальным, а повышение напряжения батареи будет способствовать снижению потерь при передаче энергии и стоимости соединительных шин. Состав и параметры аккумуляторной батареи выбираются в соответствии со следующими принципами.

1. Напряжение батареи должно соответствовать требованиям к этому параметру со стороны низкого напряжения преобразователя.

2. Мощность преобразователя должна обеспечивать трансляцию максимальной мощности в рассматриваемом пике.

3. Энергоемкость параллельно соединенных аккумуляторов должна обеспечивать покрытие наиболее характерного пика разности мощностей нагрузки и ветроэлектродгенератора. При этом следует иметь в виду, что номинальная емкость параллельно соединенных аккумуляторов должна выбираться с учетом рекомендованной производителем глубины их разряда. То есть номинальная энергоемкость должна составлять $W_{\text{acc}}^{\text{nom}} = W_{\text{peak}} * 100 / \text{DOD} (\%)$, где W_{peak} – энергия, соответствующая характерному пику разности мощностей генерации и потребления, DOD (%) – рекомендуемая глубина разряда аккумулятора.

4. Энергоемкость параллельно соединенных аккумуляторов должна обеспечивать принятие (отдачу) максимального тока, соответствующего пику разности мощностей нагрузки и ветроэлектродгенератора. При этом следует руководствоваться рекомендациями производителя аккумуляторов в части предельного тока заряда и разряда, обычно выраженного в единицах емкости (то есть для свинцово-кислотного аккумулятора энергоемкостью 70 Ач рекомендованный ток разряда может быть не более 0,1 С или не более 7 А).

5. Если требуется увеличение энергоемкости аккумуляторной батареи из-за невозможности удовлетворить требованию по предельным токам, то разницу по мощности между величиной пика и величиной, безопасно покрываемой аккумуляторной батареей с ее предельными токами, целесообразно компенсировать увеличением энергоемкости суперконденсаторной батареи.

Выводы

Представлена физическая имитационная модель ветроэнергетической установки, включающая имитатор ветрогенератора (блок сервопривод-электрогенератор), нагрузку, гибридный накопитель (блок аккумуляторных батарей и суперконденсатора), систему сбора данных. Разработан алгоритм обоснования оптимального состава и основных параметров (энергоемкость, напряжение) гибридного накопителя электрической энергии в составе ветроэнергетической системы. В качестве элементов гибридного накопителя рассматривается суперконденсаторная и аккумуляторная батарея. Ключевыми факторами выбора являются режим ветра и нагрузки потребителя, определяющие повторяемость и длительность отклонений потребляемой мощности от мощности ветроэлектрогенератора. Состав и характеристики батареи накопителей и согласующих преобразователей определяются также: 1) соотношением рабочего напряжения ветрогенератора, накопителей и нагрузки; 2) допустимой глубиной разряда аккумуляторной батареи; 3) энергоемкостью накопителей и допустимыми токами заряда-разряда.

Использование суперконденсаторных модулей в составе ветродизельных комплексов, в том числе, в отсутствие аккумуляторных батарей большой энергоемкости может быть перспективным (при значительном понижении стоимости суперконденсаторов), поскольку позволяет сгладить пульсации, возникающие из-за изменений скорости ветра и обеспечить работу дизель-генератора в более комфортном режиме, продлевая его срок службы. При этом суперконденсаторный модуль может иметь преимущество перед аккумуляторной батареей хотя бы за счет ресурсных показателей, а также более высоких допустимых токов заряда-разряда. Более обоснованная оценка этого положения может быть проведена на основе математического моделирования работы гибридной установки с суперконденсатором в качестве накопителя энергии за длительные интервалы времени (в идеале – для года) с хорошей детализацией данных о скорости ветра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-01233.

Литература:

1. Northern Power Systems Reports Second Quarter 2018 Results. [Электронный ресурс] <http://www.northernpower.com/pdf/case-study-kasigluk.pdf>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 14.04.2018).
2. Christian Bussar, Melchior Moos, Ricardo Alvarez, Philipp Wolf et al. Optimal allocation and capacity of energy storage systems in a future European power system with 100% renewable energy generation// Energy Procedia. 2014. № 46. P. 40 – 47.
3. William F. Pickard, Amy Q. Shen, Nicholas J. Hansing. Parking the power: Strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply–demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources// Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009. № 13, 1 P. 934–1945.
4. Jami Hossain. A case study of high wind penetration in the Tamil Nadu Electricity Utility// Energy policy. August 1993, P. 868-874.
5. Real-time demand response. [Электронный ресурс] http://www.hydro.com.au/documents/Energy/King_Island_Renewable_Energy_PK_2008.pdf. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 17.06.2018).
6. D.S. Koussa, M. Koussa, A. Rennane, S. Hadji, A. Boufertella, A. Balehouane, S. Bellarbi. Hybrid diesel-wind system with battery storage operating in stand alone mode: Control and energy management-experimental investigation//Energy. 130 (2017). P. 38-47.
7. На Камчатке открыт крупнейший на Дальнем Востоке ветроэнергетический комплекс. [Электронный ресурс]: Пресс-релиз ПАО «РАО Энергетические системы Востока» от 10.09.2015. Режим доступа: <http://www.rao-esv.ru/press-room/news/12966/>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 14.05.2018).
8. Разработка методов и интеллектуальных технологий автономного энергоснабжения на основе традиционных и возобновляемых источников энергии для суровых климатических

условий. [Электронный ресурс]: Отчет по Соглашению № 14.577.21.0066. Режим доступа: <http://www.fp7-energy.ru/conf/9.12/Elistratov.pdf>. – (Дата обращения 20.07.2018).

9. Y. Hu, P. Solana. Optimization of a hybrid diesel-wind generation plant with operational options//Renewable Energy 51 (2013). P. 364-372.

10. Андреев В.М., Забродский А.Г., Когновицкий С.О. Интегрированная энергоустановка с накопителем энергии на основе водородного цикла// Альтернативная энергетика и экология. 2007. №2 (46). С. 99-105.

11. Bryce S. Richards, Gavin L. Park, Thomas Pietzsch, Andrea I. Schafer. Renewable energy powered membrane technology: Brackish water desalination system operated using real wind fluctuations and energy buffering, //Journal of Membrane Science . 2014. № 468. P. 224–232.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯХ

Коломиец Ю.Г.¹, Сулейманов М.Ж.¹, Тарасенко А.Б.¹, Шакун В.П.²

¹ – Объединенный институт высоких температур РАН

² – МГУ имени М.В.Ломоносова, географический факультет

Аннотация.

В работе рассмотрены результаты влияния оснежения и оледенения на выработку ФЭП. Показаны результаты исследования эффективности работы солнечных установок с/без гидрофобного покрытия при указанных видах загрязнения

Загрязнение – один из главных негативных факторов, влияющих на выработку фотоэлектрических батарей (ФЭП), как сетевых, так и автономных установок [1].

Загрязнение – это осаждения грязи на солнечные модули, которые снижают количество солнечной радиации, достигающей солнечные батареи, и приводят к снижению генерации электроэнергии.

Загрязнение может быть вызвано как естественными природными источниками, там и являться результатом деятельности человека.

Очистка солнечных модулей выполняется с использованием различных средств. Наиболее часто используется ручная - сухая и влажная - очистка, а также различные способы автоматизации, такие как системы с насадками, щетками и т.д. [2].

Развивающимся направлением в очистке ФЭП, является использование методов так называемой «наноочистки». Для этого поверхность солнечного модуля покрывают специальным гидрофобным составом. При этом, согласно [3-5], возникает самоочищающийся эффект покрытия предотвращает прилипание пыли к ФЭП. Вся грязь легко удаляется после небольшого дождя или после ручного распыления воды на панели. Это помогает панелям оставаться чистыми, поддерживать их эффективность и обеспечивать получение максимального количества электроэнергии. В рамках настоящей работы рассматривалось влияние различных видов загрязнений на эффективную эксплуатацию солнечных энергоустановок с ФЭП, покрытыми гидрофобным составом, в Москве.

Исследования проводились на стенде, принципиальная схема которого представлена на рисунке 1.

В состав установки входят два фотоэлектрических минимодуля, располагающиеся в одной плоскости. Для реализации проекта выбраны модули TPS107S_60W (60 Вт, 12 В). Сравнивалась выработка энергии обоими модулями за одинаковые периоды времени. Для управления модулями отбор мощности осуществляется МРРТ-контроллерами. Применение МРРТ-контроллеров обусловлено доступной частотой измерения на модулях аналогового ввода, ре-

гистрирующих токи и напряжения в цепях установки, так как частота изменения этих параметров для ШИМ-контроллеров требует применения осциллографа. С целью минимизации затрат выбраны наименее мощные контроллеры EPSolar Tracer 1210/1215RN MPPT 12/24В 10А.

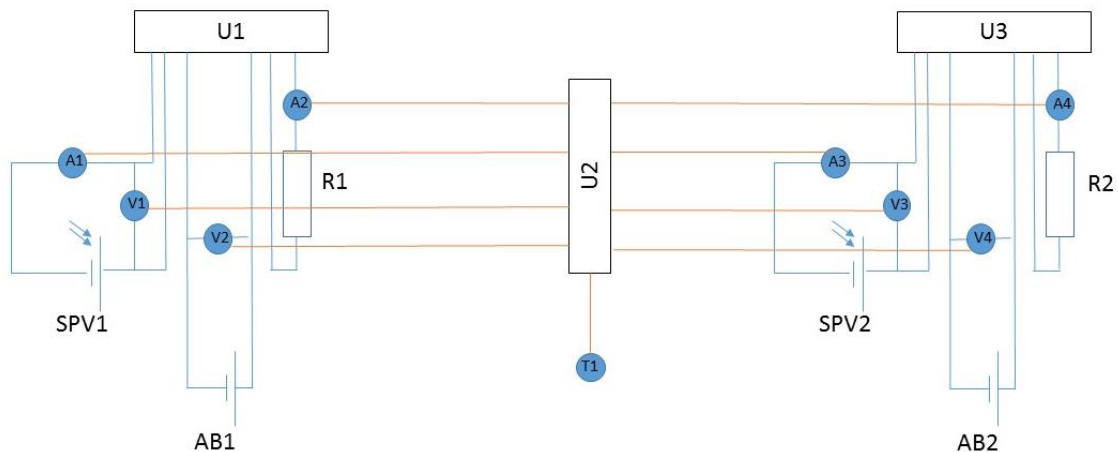


Рисунок 1 – Принципиальная электрическая схема установки. Синим цветом показаны силовые линии, красным – сигнальные. SPV1,2 - фотоэлектрические модули TPS107S_60W, U1,3 - контроллеры заряда EPSolar Tracer 1210/1215RN MPPT 12/24В 10А, U2 - 12-канальный модуль аналогового ввода «АККОН», AB1,2 - аккумуляторные батареи DTM1217, R1,2 – Резисторы силовые АН-25, 25 Вт, 6.4 Ом, 5% и АН-25, 25 Вт, 1 Ом, 5%.

Для питания собственных нужд контроллера используются аккумуляторные батареи. Для комплектации установки выбраны аккумуляторы DTM1217. В роли нагрузки выступает балластное сопротивление, подключенное к нагрузочному входу резистора. Оно обеспечивает ток разряда аккумулятора в 0,1 С при напряжении 12 В и рассеивает генерируемую тепловую мощность. Минимодули размещаются на опорной конструкции, допускающей изменение угла наклона к горизонту. Несущей рамой для минимодулей являются два алюминиевых профиля НОР, на которые быстросъемными винтовыми зажимами НОР-АЕС крепятся модули.

Система измерений обеспечивает регистрацию мощности и энергии, отбираемой от обоих минимодулей. В связи с уличным размещением установки система измерений построена на 12-канальном модуле аналогового ввода компании АККОН. Регистрации подлежат ток и напряжение в цепи обоих модулей, напряжения на аккумуляторах (контрольный параметр), ток в цепи нагрузки (контрольный параметр), температура окружающей среды. Для измерения уровня солнечной радиации использовался QMS101 фирмы Kipp&Zonen, установленный в рабочей плоскости модуля.

Серия экспериментов по влиянию загрязнения была проведена в течение зимы 2018 года. Один из ФЭП при каждом эксперименте был покрыт слоем гидрофобного состава, второй – контрольный – очищен. Каждый модуль покрывался загрязнением. Загрязнителем в прошедших экспериментах являлись снег и лед, поскольку именно они наиболее влияют на выработку ФЭП в Москве значительную часть года. (Аналогичные эксперименты по загрязнению пылью проводятся в настоящее время и их результаты будут обсуждены отдельно). Каждый эксперимент проводился в течение 60-90 мин.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Средние показатели разницы выработки ФЭП с гидрофобным покрытием и без него.

Эксперимент	Разница выработки, %
Оснеживание, оба ФЭП без гидрофобного покрытия (один ФЭП чистый, один оснежен)	18
Оснеживание, один ФЭП с покрытием, другой без (оба ФЭП покрыты снегом)	13
Оледенение, оба ФЭП без гидрофобного покрытия (оба ФЭП чистый покрыты тонким слоем льда)	2-4
Оледенение, один ФЭП с покрытием, другой без (оба ФЭП покрыты льдом)	2-4

Выводы:

1. Без нанесения гидрофобного покрытия, оснеживание ФЭП уменьшает их выработку до 20%. При нанесении гидрофобного покрытия оснеживание уменьшает потери выработки ФЭП, однако не исключает их.
2. Оледенение (тонкий слой) не оказывает существенно влияния на выработку ФЭП. Кроме того, в условиях высокой инсоляции (500 Вт/м^2) ледовый покров эффективно тает с/без гидрофобным покрытием.
3. Наличие гидрофобного покрытия практически не влияет на наличие самого оснеживания/оледенения ФЭП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (ГР АААА-А-16-116051810073-5)

Литература

1. Ю.Г. Коломиец, АБ. Тарасенко, В.В. Тебуев, М.Ж. Сулейманов. Исследование влияния различных видов загрязнений на эффективность эксплуатации солнечных энергоустановок в Москве // Альтернативная энергетика и экология. 2018. № 4-6. С. 12-24.
2. Darwish, Z.A. et al., Effect of dust pollutant type on photovoltaic performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41 (2015), pp. 735-744.
3. Park Y-B, Im H, Im M, Choi Y-K. Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *J Mater Chem Korea Adv Inst Sci Technol* 2010;21:633–6.
4. Nanopool// Nanopool. [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.nanopool.eu/en/ (дата обращения 08.09.2017).
5. Nanoshell// Nanoshell. [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.nanoshell.co.uk/protective-coatings/solar-panel-pv (дата обращения 08.09.2017).

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ БИОМАССЫ КАК МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ.

Зейналова А.Б., Алиева Г.А., Гасанов В.Г., Алиев Н.С.

Азербайджанский Технический Университет

E-mail: vgasanov2002@yahoo.com

В настоящее время уделяется большое внимание проведению мер по экономии топлива и энергии, созданию энергосберегающих технологий и использованию альтернативных источников энергии. Возобновляемые источники энергии не могут заменить традиционные виды топлива в будущем их следует рассматривать как дополнительный источник энергии, поэтому так важен поиск путей оптимального сочетания традиционных и нетрадиционных источников энергии.

В связи с этим в последние годы за рубежом и в нашей республике получает развитие исследования по разработке нетрадиционных процессов газификации и пиролиза углей и углеводородов с целью получения универсальных энергоносителей, таких как водород и водородосодержащие газы.

По проблеме солнечно-водородной энергетики за последние 20 лет проводились многочисленные исследования (Россия, США, Япония, Германия и др.). Достигнуты определенные положительные результаты, разработаны и созданы солнечные энергоустановки и термохимические реакторы для газификации углей, нефтяных, растительных отходов с целью получения H_2 , CO их смесей.

В настоящее время водород является важнейшим продуктом современного промышленного производства, его значение весьма существенно и как потенциального топлива будущего.

Одним из источников энергии являются растительные остатки, из которых может получено как газообразное, так и жидкое топливо. Источник-отходы биомассы (БМ), образующиеся при заготовке и обработки древесины. Отходы древесины содержат 70-75% полисахаридов, состоящих главным образом из целлюлозы и гемицеллюлозы, которые связаны физическими и химическими связями с лигнином. [1] Перспективные энергетические ресурсы, позволяющие экономить достаточное количество традиционных видов топлива, неиссякаемая солнечная энергия (СЭ) и БМ постоянно возобновляются, что является одним из главных её преимуществ перед другими источниками органического сырья.[2]

Потенциальные возможности получения энергии из БМ можно оценить на основе некоторых параметров, наиболее важными из которых являются количество и состав остатков, их территориальное размещение, сезонность сбора урожая. Не менее важные значения при этом имеют социальные, экологические факторы, от которых практически зависит жизнеспособности проекта комплексного использования БМ и СЭ.

В работе рассмотрена возможность использования солнечной энергии для получения газовых продуктов (H_2 , CH_4 , CO) из БМ (скорлупы ореха фундука) и показана эффективность процесса газификации.

Нами разработана и создана солнечная высокотемпературная установка (СЭУ) для получения газовых продуктов из углеводородного сырья, обеспечивающая необходимые температуры. [Рис.]

Эксперименты проводились на площадке гелиохимической лаборатории на СЭУ. [3].

В установке использован концентратор параболического типа с зеркалом диаметром 1,5 м. Термохимический реактор расположен в фокальной области концентратора. Интенсивность прямой солнечной радиации $J_0=700-800 \text{ Вт/м}^2$, мощность отраженных от зеркала концентрированных солнечных лучей $Q=1,15 \text{ кВт}$, температура реакционной камеры 773-973 К. Анализы продуктов реакции проводились хроматографическим методом.

В лаборатории подробно изучены и исследованы закономерности солнечно-термохимических процессов преобразования биомассы в газы и установлены оптимальные условия протекающих процессов и определены коэффициенты переработки в виде горючих газов и эффективность процесса.

При этом количество аккумулированной солнечной энергии составляет:

$$Q_{сз} = Q_{\text{продукты реакции}} - Q_{\text{исход. сырье}}$$

Коэффициент аккумулирования солнечной энергии при этом будет равен:

$$\eta Q = Q_{сз} / I_0 \rho S_k$$

где ρ - коэффициент отражения концентратора, S_k - площадь концентратора.

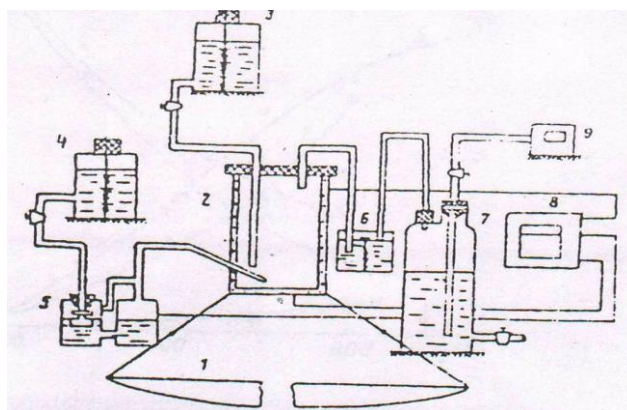


Рис. Экспериментальная установка для исследования солнечно-термического пиролиза и газификации БМ: 1-концентратор солнечных лучей; 2-гелиореактор; 3-ёмкость для БМ; 4-ёмкость воды; 5-испаритель; 6-приёмник для жидких продуктов; 7-газометр; 8-контрольно-измерительная система; 9-хроматограф.

Газификация БМ позволяет аккумулировать до ~35% используемой солнечной энергии. Теплота сгорания получаемого газа составляет ~280 КДж/моль при выходе газа $1 \pm 0,1 \text{ м}^3$ на 1 кг исходного материала.

Энергоэффективность в этих условиях составляет:

$$\eta = \frac{\Sigma Q_{\text{прод.реакции}}}{Q_{\text{исх.БМ}} + Q_0} = 0,51\%$$

где $Q_{\text{прод.реакции}}$ – теплотворная способность продуктов реакции, $Q_{\text{исх.БМ}}$ – теплотворная способность исходного БМ, Q_0 - поток солнечной энергии, поступающий в гелиореактор.

Таким образом при газификации БМ в гелиоустановке степень конверсии в газы составляет 65 масс % газообразных продуктах, содержание водорода при этом достигает ~65 объем %, а энергетический КПД процесса составляет 51%.

Заключение

1. Применение солнечной энергии в технологическом процессе позволяет сэкономить до ~40% традиционного топлива (расходуемого для поддержания теплоты реакции) за счет внутреннего теплоподвода в процессе гелиогазификации БМ.

2. Учитывая климатические особенности республики, благоприятные для использования солнечной энергии, при этом возможно постановка вопроса о повсеместном и широком применении солнечной энергии в тех регионах Азербайджана, куда затруднена доставка топлива.

3. Уровень загрязнения окружающей среды в этом процессе зависит от содержания в БМ азота и серы. В различных видах БМ азота, серы, влаги и золы меньше, чем в других топливах. При этом благодаря высокому содержанию лигнина БМ отличается большим энергосодержанием, а зола может быть успешно использована в качестве удобрения.

Литература:

1. Биомасса как источник энергии, М:Мир, 1985, 375 с.
2. Ефремов А.А., Оффан К.Б., Киселев В.П. исследование состав жидких и газообразных продуктов пиролиза скорлупы кедровых орехов. Химия растительного сырья. 2002, №3, с.с. 43-47.
3. Р.М. Мустафаева, И.И Мустафаев, П.Ф. Рзаев. Солнечно-термические процессы переработки нефтяных остатков ж. Гелиотехника №6, 1996.

ГЕЛИОСУШИЛКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ СУШИЛЬНОГО АГЕНТА

Дибиров К.Я., Дибиров Я.А.

Ф ОИВТ РАН, Махачкала, Россия; 367030, пр. Шамиля, 39а, e-mail: jakhya@yandex.ru

Аннотация

В данной работе с целью интенсификации процесса сушки плодоовощного сырья предложена принципиально новая схема гелиосушилки с фазопереходным тепловым аккумулятором, принципиальным отличием которой является то, что отработанный влажный воздух из сушильной камеры после осушки в адсорбере вновь подается по замкнутому циклу обратно в сушильную камеру. Предложенная гелиосушилка по сравнению с гелиосушилкой без адсорбера позволяет высушивать более чем в два раза больше исходного сырья при прочих равных условиях. Применение же теплового аккумулятора позволяет без дополнительных энергозатрат произвести сушку и в ночное время, исключая любые приостановки процесса сушки. Сезонная производительность предлагаемой гелиосушилки с площадью гелиоприемника 2 м² составляет примерно 3700 кг исходного плодоовощного сырья.

Вопросы переработки и обеспечения населения плодоовощной продукцией актуальны для России, поскольку большая часть ее территории не имеет благоприятных климатических условий для выращивания всего ассортимента овощей и плодов.

Чтобы предотвратить разрушающую деятельность (или уменьшить ее до минимума) ферментов, активность которых после сбора плодов и овощей может продолжаться или даже усиливаться, свежее сырье следует по мере возможности быстрее консервировать (сушить). Одним из средств подавления роста микроорганизмов и ферментативной активности является удаление влаги путем естественной или искусственной сушки.

Минимальное содержание влаги, при котором развиваются бактерии – 25÷30 %, плесневые грибы – 10÷15 %. При высушивании влажность чаще всего доводят до 8÷20 %, т.е. до уровня, при котором рост микроорганизмов полностью останавливается [1, 2].

Процесс сушки. Плодоовощное сырье, как объект сушки, характеризуется большим количеством воды и малым содержанием сухих веществ. Основная часть воды находится в свободном виде и только около 5 % связано с клеточными коллоидами и прочно удерживается. Этим объясняется легкость высушивания плодоовощного сырья до влажности 12÷14 % и трудность удаления остаточной влаги [3].

В процессе сушки влажных материалов происходят взаимосвязанные процессы тепло- и массообмена между материалом и сушильным агентом. Наружные процессы характеризуются внешним массообменом – испарением влаги, т.е. движением пара от поверхности материала в окружающее воздушное пространство и внешним теплообменом между нагретым газом и поверхностью материала [2, 4].

В настоящее время большое развитие получила сушка сырья солнечной энергией – *гелиосушка*, которая обеспечивает максимальную сохранность пищевых и вкусовых достоинств готового продукта. Фактором эффективности гелиосушки является и то, что сезон созревания

почти всего плодовоовощного сырья совпадает с периодом наибольшего поступления солнечной энергии на поверхность Земли.

Исследования последних лет направлены на интенсификацию процесса сушки и снижение ее энергопотребления. Повышение энергоэффективности сушилок сегодня можно достичь прежде всего использованием для процесса сушки достаточного потенциала тепловой энергии отработанного сушильного агента.

Для эффективного использования тепловой энергии отработанного влажного сушильного агента для сушки той же исходной продукции в данной работе предлагается регенерировать отработанный воздух. Для этого отработанный влажный воздух при выходе из сушильной камеры осушается пропусканием его через адсорбер, доводя его влажность до первоначального значения, какую он имел при входе в сушильную камеру. В качестве адсорбента многократного пользования предлагаем использовать доступный и относительно недорогой *цеолит натрия NaX*. Немаловажным положительным фактором при этом для процесса сушки является и то, что при осушении воздуха адсорбентами его температура значительно *возрастает*.

Общим существенным *недостатком* предлагаемых сегодня гелиосушилок является полная или частичная приостановка процесса сушки в ночное время или в пасмурную погоду, если не предусмотреть дополнительный источник энергии (дублер), вследствие чего повышается себестоимость готового высушенного продукта. Обычно в качестве дополнительного источника энергии предлагают различные электронагреватели. Предлагаются также гелиосушилки с тепловыми аккумуляторами, установленными внутри камеры сушки, но и для их зарядки также зачастую необходим дополнительный источник энергии.

Целью данной работы является разработка и конструирование гелиосушилки с замкнутой циркуляцией сушильного агента без воздухообмена с применением фазопереходного теплового аккумулятора.

Основным отличием предлагаемой гелиосушилки является то, что отработанный и более влажный воздух из сушильной камеры после осушки вновь подается по замкнутому циклу обратно в сушильную камеру. Основными узлами предлагаемой гелиосушилки (рис. 1) являются сушильная камера 6, гелиоприемник с контейнерами с теплоаккумулирующим составом 1 - 3, адсорбер 12, канальный вентилятор 14 и обратная труба 9 для циркуляции воздуха. Все узлы гелиосушилки хорошо теплоизолированы с наружной стороны. Верхний торец гелиоприемника входит снизу прилегающей стенки в открытое пространство объема сушильной камеры. Контейнеры с теплоаккумулирующим составом теплового аккумулятора составляют одно целое с тепловоспринимающей поверхностью гелиоприемника. Для уменьшения теплопотерь в ночное время через остекление гелиоприемника предусмотрена теплоизолированная крышка.

Тепловоспринимающая поверхность гелиоприемника (2, рис. 1) в светлое время суток нагревается солнечным излучением вместе с теплоаккумулирующим составом в контейнерах до необходимой температуры, как и в обычных плоских солнечных коллекторах. Нагретый в зазорах по обе стороны тепловоспринимающей поверхности гелиоприемника воздух тягой, создаваемой канальным вентилятором, попадает в более холодный внутренний объем сушильной камеры (6, рис. 1). Нагретый от гелиоприемника воздух является не только теплоносителем, но и сушильным агентом. Далее, со всей поверхности днища сушильной камеры равномерно по всему ее объему горячий воздух поднимается вверх, обволакивая и высушивая влажное сырье, разложенное на всех лотках (5, рис. 1). Уже влажный воздух из сушильной камеры поступает в адсорбер 12 и после осушки через канальный вентилятор по обратной трубе (9, рис. 1) попадает через нижний открытый торец гелиоприемника на его тепловоспринимающую поверхность. В темное время суток для непрерывного продолжения процесса сушки необходимую температуру теплоносителя в сушильной камере поддерживается за счет тепла, выделяемого при кристаллизации расплавленного теплоаккумулирующего состава в контейнерах теплового аккумулятора.

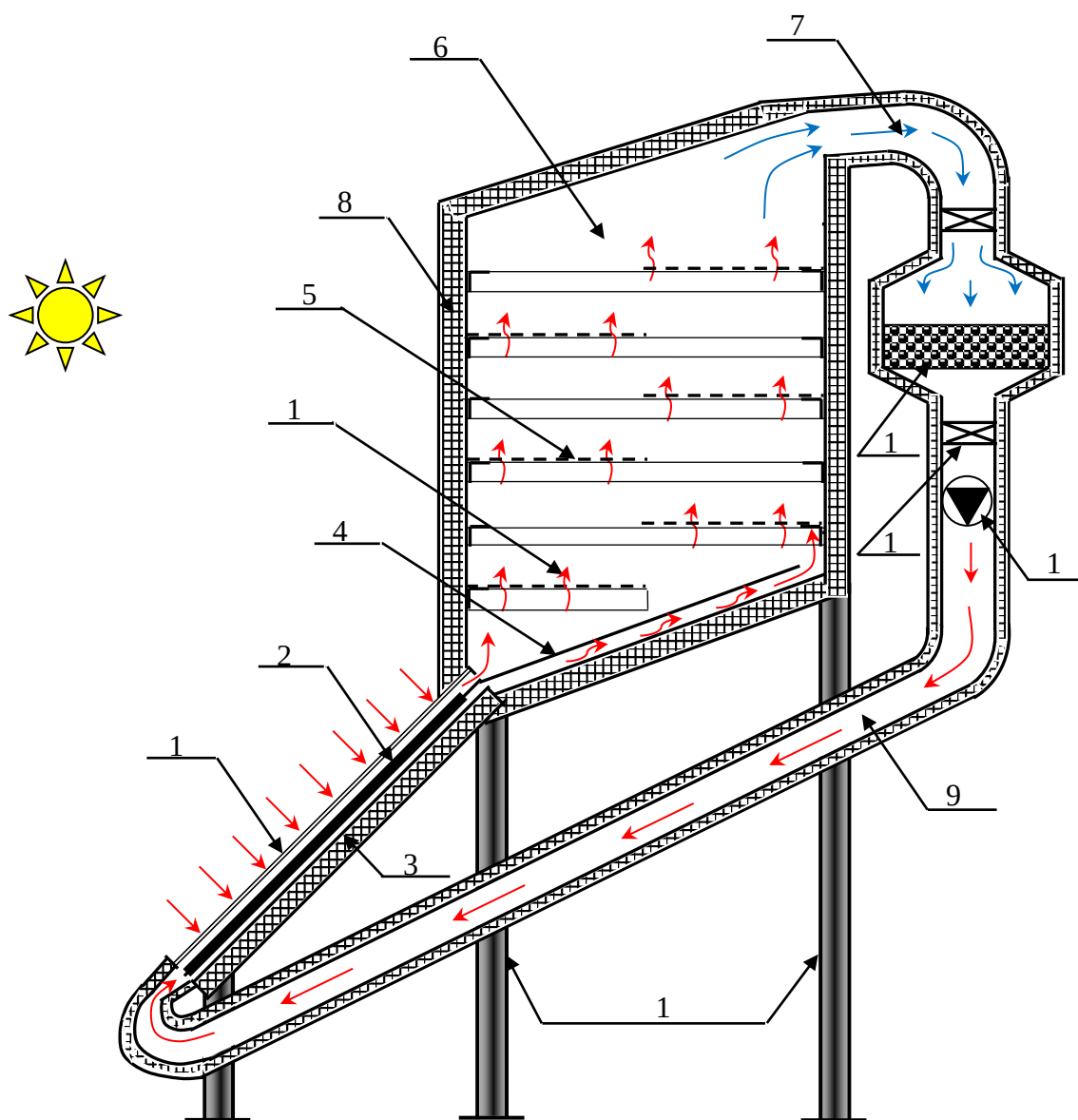


Рис.1. Разрез гелиосушилки с рециркуляцией сушильного агента

1 – остекление гелиоприемника; 2 – тепловоспринимающая поверхность с контейнерами с теплоаккумулирующим составом; 3 – теплоизоляция гелиоприемника; 4 – наклонный металлический лист на днище сушильной камеры; 5 – решетчатые лотки; 6 – сушильная камера; 7 – увлажненный воздух на выходе из сушильной камеры; 8 – теплоизоляция сушильной камеры; 9 – обратная труба для циркуляции воздуха; 10 – нагретый воздух; 11 – опоры сушильной камеры; 12 – адсорбер; 13 – вентиль; 14 – канальный вентилятор Ostberg SK 125 C.

Влажное исходное сырье раскладывается на решетчатые металлические лотки шириной, равной половине ширины сушильной камеры, которые установлены в шахматном порядке по высоте по противоположным стенкам сушильной камеры по три яруса (5, рис. 1). Для снятия и размещения этих лотков с боковой стороны сушильной камеры предусмотрено теплоизолированное дверце.

Регенерация влажного адсорбента осуществляется продувкой горячего воздуха с температурой 90 °С на отдельной гелиустановке (рис. 2).

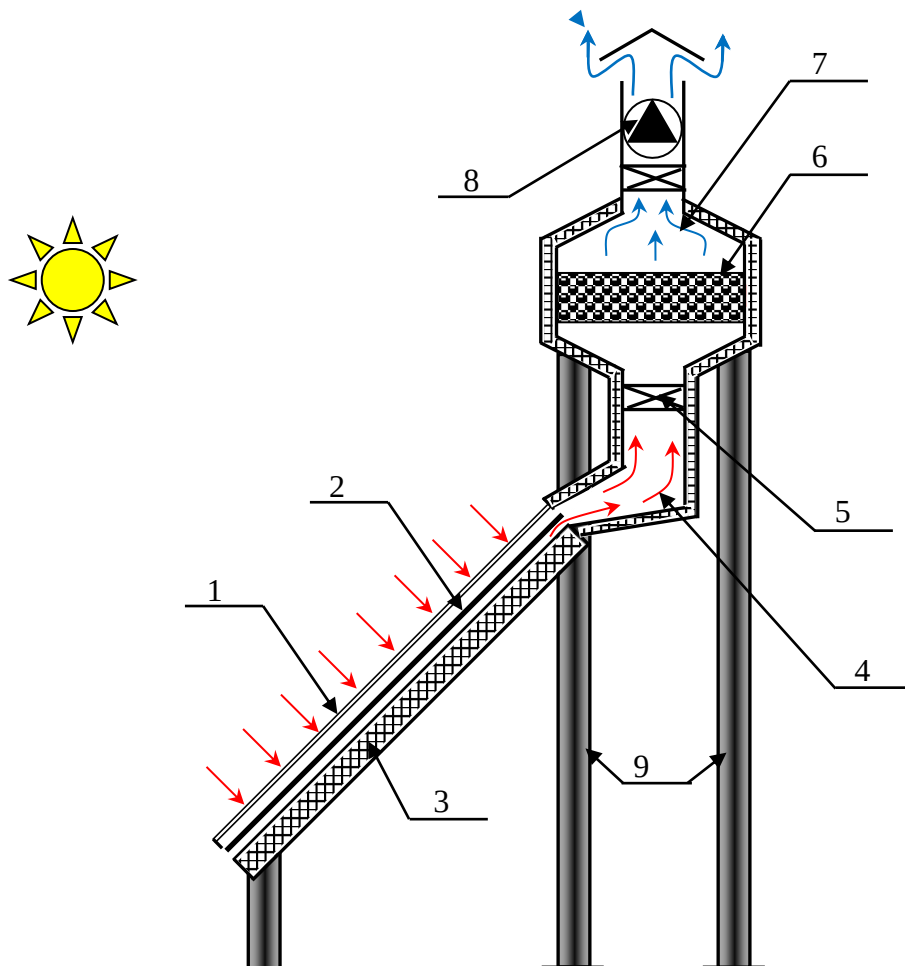


Рис. 2. Разрез гелиоустановки для регенерации адсорбента

1 – остекление гелиоприемника; 2 – тепловоспринимающая поверхность; 3 – теплоизоляция гелиоприемника; 4 – нагретый воздух в камеру десорбции; 5 – вентиль; 6 – влажный адсорбент NaX; 7 – увлажненный воздух на выходе из камеры десорбции; 8 – канальный вентилятор Ostberg CK 125 C; 9 – опоры.

Выбор канального вентилятора.

Кроме оптимального теплового режима в гелиосушилках должен обеспечиваться и нормальный режим конвекции. В предлагаемой гелиосушилке это достигается принудительной тягой, создаваемой канальным вентилятором 14. Поперечное горизонтальное сечение сушильной камеры имеет размеры 0,5x1,0 м ($S=0,5 \text{ м}^2$). Скорость воздушного потока в сушильной камере принята равной 0,2 м/с. Отсюда следует, что производительность по воздуху выбранного вентилятора должна быть не менее $360 \text{ м}^3/\text{ч}$.

По техническим характеристикам для циркуляции воздуха для данной гелиосушилki подобран канальный вентилятор *Ostberg CK 125 C* с производительностью по воздуху до $430 \text{ м}^3/\text{ч}$, потребляемой мощностью электроэнергии 72 Вт и диаметром для присоединения к трубопроводу 125 мм [5]. Такие вентиляторы могут быть установлены в любом положении.

Выбор теплоаккумулирующего материала.

В качестве теплоаккумулирующего состава для предлагаемой гелиосушилki выбрана смесь кристаллогидратов тригидрата ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и пентагидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в определенных концентрациях, полученных нами ранее физико-химическими исследованиями данной двойной системы, с температурой плавления 55°C , теплотой плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) 208 кДж/кг и плотностью жидкой фазы 1450 кг/м^3 .

Выбор адсорбента.

В качестве адсорбента для осушения влажного воздуха для предлагаемой гелиосушилки выбран *цеолит синтетический NaX* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), выпускаемый в виде гранул диаметром 3,6 мм, со следующими физико-химическими показателями: насыпная плотность $\rho_n = 600 \text{ кг/м}^3$; механическая плотность на раздавливание – не менее $1,2 \text{ кг/мм}^2$; пористость слоя гранул $\lambda = 0,69$; динамическая влагоемкость $a = 12\%$; влагоемкость при сушке воздуха в статических условиях – не менее 240 мг/г [6].

Проведенными нами предварительными расчетами технических данных работы предлагаемой установки на примере получения чернослива при площади тепловоспринимающей поверхности гелиоприемника 2 м^2 и объеме сушильной камеры 1 м^3 установлено:

1. Суточная масса высушиваемого гелиосушилкой сливы в летний период года: не менее 30 кг ;
2. Суточный выход чернослива: не менее 6 кг ;
3. Необходимое количество выбранного фазопереходного теплоаккумулирующего материала: 27 кг ;
4. Требуемая масса выбранного адсорбента (цеолит натрия NaX) для одного цикла: 96 кг ;
5. Требуемая площадь гелиоприемника установки для регенерации адсорбента: 3 м^2 .

Выводы.

Впервые предложена гелиосушилка с фазопереходным тепловым аккумулятором, принципиальным отличием которой является то, что отработанный влажный воздух из сушильной камеры после осушки в адсорбере вновь подается по замкнутому циклу обратно в сушильную камеру, что позволяет повысить производительность более чем в два раза по сравнению с аналогичной установкой без адсорбера.

Регенерация влажного адсорбента осуществляется на отдельной гелиоустановке. Таким образом, единственным источником необходимой тепловой энергии для всех процессов технологического цикла сушки является только энергия солнечной радиации.

На конкретном примере получения чернослива рассчитана его масса, получаемая в предлагаемой гелиосушилке в течение одних суток, которая составила 6 кг .

Рассчитано количество теплоаккумулирующего материала, достаточное для непрерывного продолжения процесса сушки высушиваемого материала в течение 12 ч ночного времени с сохранением нужного температурного режима в сушильной камере.

Сезонная производительность предлагаемой гелиосушилки с площадью гелиоприемника 2 м^2 составляет примерно 3700 кг исходного плодовоовощного сырья.

Предлагаемая гелиосушилка найдет широкое применение для производителей, занимающихся хранением и переработкой различного сырья агропромышленного комплекса или заготовкой лекарственных растений, а методика расчета параметров ее технологического цикла – при проектировании различных гелиосушилок.

Литература:

1. Гинзбург А.С. Технология сушки пищевых продуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 248 с.
2. Атаназевич В.И. Сушка пищевых продуктов – М.: ДеЛи, 2000. – 295 с.
3. Бурич О., Берки Ф. Сушка плодов и овощей – М.: Пищ. пром-сть, 1978. – 280 с.
4. Киселева Т.Ф. Технология сушки: Учебно-методический комплекс. - Кемер-й технолог. инст-т пищев. промышл-сти. - Кемерово, 2007. - 117 с.
5. <http://www.arktika.ru/html/ck.htm> Канальные вентиляторы СК.
6. <http://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/tseolit-sinteticheskiy-nax.html> Цеолит синтетический NaX.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОЙ КОНВЕРСИИ БАГАССЫ

Крысанова К.О., Фалеева Ю.М.

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

Аннотация

Изучено влияние изменения сырья и сорбента на выход и состав синтез-газа – продукта двухстадийной пиролизической конверсии багассы. Удельный объем газа, полученного термической обработкой карбонизированной багассы, снижался на 28 % в сравнении с термической обработкой исходной багассы. Незначительно возрастало процентное соотношение водорода и оксида углерода. При использовании в качестве сорбента биоугля, полученного из багассы, удельный объем возрастал на 12 % в сравнении с древесным углем. Теплотворная способность полученного синтез-газа практически не изменялась.

Введение.

Багасса – волокнистая часть сахарного тростника или стеблей сорго, агавы или других растений, остающаяся в качестве отходов после их прессования и извлечения сока.

В настоящее время багасса является одним из крупнейших в мире остатков сельского хозяйства и используется в качестве биотоплива и возобновляемого ресурса в производстве целлюлозной биомассы, бумажных товаров и строительных материалов [1].

Процесс обработки растений, в результате которого образуется багасса, крайне энергоемок, и использование биоугля или газа, полученных из остатков растений, в качестве дополнительного источника тепла или электричества могло бы резко снизить производственные расходы предприятий.

Ключевым преимуществом багассы при ее переработке с целью получения высококалорийного топливного газа является высокая энергетическая эффективность относительно других видов биомассы, однако, высокая влажность только что полученной багассы (порядка 40-50%) затрудняет ее немедленное применение в качестве топлива. Поэтому, как правило, ее хранят некоторое время, прежде чем использовать. За это время расщепляются остатки сахаров, и происходит сушка багассы.

Однако, учитывая тот факт, что в большинстве случаев багасса получается из растений, произрастающих в жарком и влажном климате, хранение и транспортировка этого возобновляемого ресурса затруднено: багасса гниет и становится непригодной для дальнейшей переработки.

Объемы образующихся отходов от производства также крайне велики: из каждых 10 т давленого сахарного тростника получается около 3 т влажной багассы как побочного продукта. Нетрудно посчитать, что когда речь заходит о количествах в масштабах страны выделение площадей для хранения багассы может быть проблематично.

Возможный путь решения данной проблемы – переработка багассы в биоуголь, обладающий низкой гигроскопичностью и влажностью, высокой энергетической плотностью, а также способностью к длительному хранению и транспортировке.

Одним из современных способов переработки биомассы с целью получения биоугля является гидротермальная карбонизация. Сжигание произведенного этим методом биоугля с целью получения тепла или электроэнергии не влияет на общий баланс CO₂ в окружающей среде.

Процесс гидротермальной карбонизации протекает в присутствии воды и без доступа воздуха, при температуре около 200 °С и давлении, соответствующему давлению насыщенных паров при данной температуре [2].

В данной работе освещены предварительные данные по получению синтез-газа методом двухстадийной пиролитической конверсии. В качестве сырья использовали багассу и биоуголь – продукт ее гидротермальной карбонизации.

1. Описание характеристик исследуемого материала и лабораторной установки.

В табл. 1 приведены характеристики исследуемых материалов в пересчете на сухое вещество: элементный состав, зольность и низшая и высшая теплота сгорания. Элементный состав определялся с использованием элементного анализатора Vario Macro Cube. Влажность и зольность – с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора SDT Q600.

Таблица 1.

Свойства исходных материалов

Материал	Элементный состав, мас. %					Зольность, мас. %	Теплота сгорания, МДж/кг	
	N	C	H	S	O		Q _н	Q _в
Багасса	0.46	43.55	5.25	0.09	48.79	1.86	14.86	16.05
Карбонизированная багасса	0.27	65.24	4.89	0.38	22.40	6.82	24.75	25.86

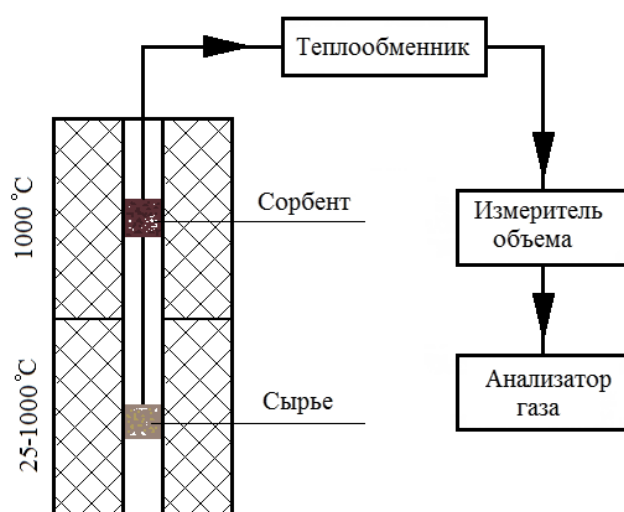


Рис.1. Схема экспериментальной установки

Для получения карбонизированной багассы был использован реактор автоклавного типа. Для осуществления процесса гидротермальной карбонизации багассу смешивали с водой в пропорции 1:6 (об.), далее загружали в реактор и выдерживали 7 ч при 200 °С. Полученную суспензию разделяли на жидкость и твердый остаток на фильтровальной бумаге. После высушивания твердый остаток использовали в установке двухстадийной пиролитической конверсии.

На рис.1. изображена схема установки двухстадийной пиролитической конверсии, которая включает реактор с двумя чашами, конденсатор, систему отвода и анализа газообразных продуктов, образующихся в результате двухстадийной пиролитической конверсии исходного сырья.

Реактор в виде стальной трубы с внутренним диаметром 37 мм и длиной 1000 мм помещали в двухсекционную печь, оборудованную двумя автономными нагревателями. В нижней и верхней части трубы установлены чаши, плотно прилегающие к стенкам реактора. В нижнюю чашу помещали сырье, предварительно высушенное до влажности 1-2 %. Пористый углеродный сорбент помещали в верхнюю чашу реактора. Перед экспериментом собранная установка продувалась аргоном для обеспечения безвоздушной среды. В начале эксперимента

верхнюю часть реактора нагревали до температуры 1000 °С, которую поддерживали далее на постоянном уровне. После этого нижнюю часть реактора нагревали до 1000 °С. Темп нагрева составлял 7 °С/мин.

Газообразные и парообразные продукты, образующиеся в процессе пиролиза, проходили через пористую углеродную среду сорбента с фиксированной температурой и поступали в конденсатор. В результате гомогенных и гетерогенных химических реакций в высокотемпературной зоне пиролизные газы разлагались.

Объем неконденсируемых газов измеряли с помощью барабанного счетчика газа с жидкостным затвором. Состав собранного газа определяли с помощью анализатора газа MRU Vario Plus Industrial. На основе экспериментальных данных был произведен расчет теплотворной способности газовой смеси.

В качестве пористой углеродной среды в верхней части реактора был использован уголь, полученный из древесины, а также уголь, полученный из самого сырья.

2. Результаты экспериментальных исследований.

Были проведены эксперименты для определения зависимости состава и калорийности газа от изменения как исходного сырья, так и сорбента.

В табл. 2 приведены характеристики газовой смеси, полученной путем двухстадийной пиролитической конверсии сырья, такие как процентное содержание газовых компонентов, удельный выход газа, выраженный в м³ на 1 кг исходного материала, низшая и высшая теплотворная способность, рассчитанная для температуры 20 °С.

Таблица 2.

**Характеристики газовой смеси, полученной путем двухстадийной
пиролитической конверсии сырья**

Эксперимент	Содержание газов, об. %					Удельный выход газа, м ³ /кг	Теплота сгорания, МДж/м ³	
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	ν	Q _н	Q _в
1) сорбент: древесный уголь, сырье: багасса	2.06	51.15	42.50	2.25	2.04	1.18	11.05	11.91
2) сорбент: древесный уголь, сырье: карбонизированная багасса	1.49	53.40	43.19	0.93	0.99	0.85	10.94	11.76
3) сорбент: уголь из багассы, сырье: багасса	1.47	52.62	42.55	0.91	2.45	1.36	10.78	11.58

В первом эксперименте в качестве сорбента использовался древесный уголь, полученный пиролизом при 1000 °С, в качестве сырья была выбрана багасса. Для второго эксперимента сырьем служила карбонизированная багасса при неизменном сорбенте. Третий эксперимент отличался использованием в качестве сорбента угля, полученного из багассы пиролизом при температуре 1000 °С. Для сравнения результатов третьего эксперимента с первым, в качестве сырья использовалась исходная багасса.

Газовая смесь, полученная во всех трех экспериментах, состоит из водорода и оксида углерода более чем на 90 %.

Рис.2 иллюстрирует влияние выбора сырья и сорбента на изменение объема образующегося синтез-газа во времени. Во всех трех случаях после резкого возрастания объема синтез-газа через 50-70 мин наблюдали заметное снижение скорости его образования. При этом температура в нижней части реактора, где расположено сырье, достигала значения 450 °С.

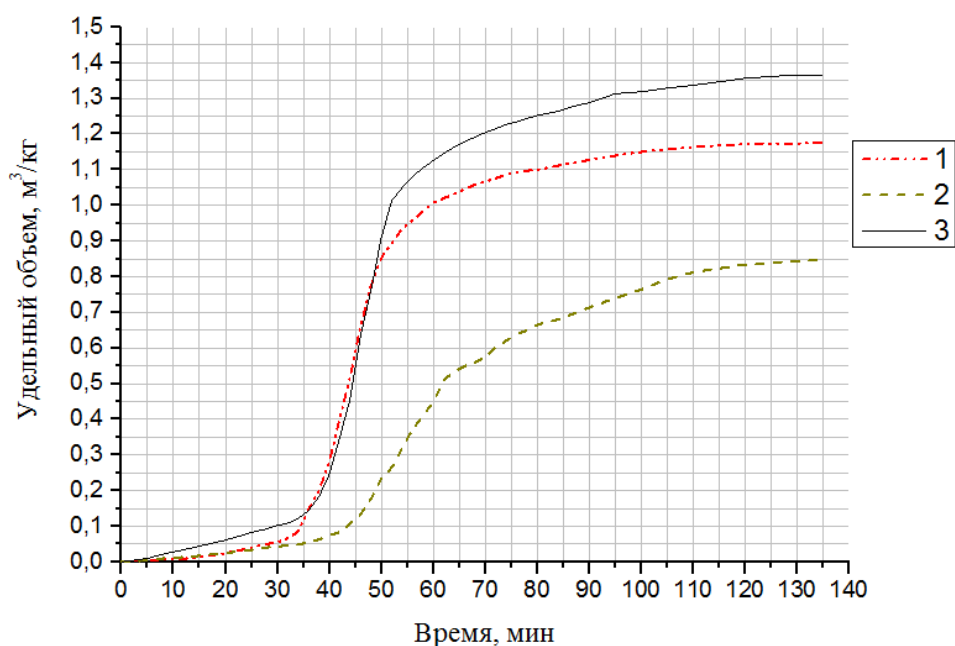


Рис.2. Графики изменения объёмного выхода синтез-газа: 1 – сырье – багасса, сорбент – древесный уголь, 2 – сырье – карбонизат, сорбент – древесный уголь, 3 – сырье – багасса, сорбент – уголь из багассы

Использование в качестве сырья гидроугля (карбонизата) приводило к снижению выхода синтез-газа почти на треть (рис.2), что связано с существенным удалением воды и части летучих из материала в процессе гидротермальной карбонизации.

Полученный из биомассы уголь обладал лучшими каталитическими свойствами по сравнению с древесным углем. В первом случае образовывалось несколько большее количество синтез-газа (рис.2): объемный выход газа увеличился на 12 % (с 1,18 до 1,36 м³/кг). Это может быть связано с увеличением поверхности взаимодействия сорбента из багассы по сравнению с древесным углем. Для эксперимента древесный уголь был измельчен до кусочков среднего размера 5 мм, в то время как уголь из багассы представлял собой тонкие волокна длиной не больше 3 мм и толщиной меньше 1 мм.

Использование в качестве сырья карбонизированной багассы увеличило процентное содержание H_2 и CO в синтез-газе на 3 %, а также почти в 2 раза снизило содержание в нем азота. Значения высшей и низшей теплотворной способности получившегося газа практически не изменились. Снизилось также количество углекислого газа на 25 % (с 2,06 до 1,29 %) и метана в два раза (с 2,04 до 0,93 %). Удельный объем выделившегося газа снизился на 28 % (с 1,18 до 0,85 кг/м³) (рис.2).

При изменении сорбента с древесного угля на уголь, полученный из багассы, процентное соотношение полученных газов изменилось похожим образом, как и в случае с замены сырья: снизилась доля углекислого газа, метана, но на 25 % возросло количество азота (с 2,04 до 2,45 %). Теплота сгорания практически не изменилась.

Выводы.

Изменение сырья и сорбента незначительно повлияли на теплотворную способность синтез-газа, получаемого двухстадийной пиролизической конверсией багассы. Удельный объем газа, полученного из предварительно карбонизированной багассы, снизился на 28 %, однако при этом несколько возросло процентное содержание водорода и оксида углерода. При использовании в качестве сорбента биоугля, полученного из багассы, удельный объем наоборот увеличился на 12 %. Следует отметить, что использование угля, полученного из багассы, в дальнейшем может сократить дополнительные расходы на приобретение сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01393 а.

Литература:

1. Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Soccol V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse // Bioresource Technology, 74, 2000, P. 69-80.
2. Elliot D.C., Biuller P., Ross A.B., Schmidt A.J., Jons S.B. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine // Bioresource Technology, 178, 2015, P. 147-156.

РАЗРАБОТКА СОЛНЕЧНО-ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ С ГРУНТОВЫМ АККУМУЛЯТОРОМ ДЛЯ ТЕПЛО- И ХЛАДОСНАБЖЕНИЯ ДОМОВ УСАДЕБНОГО ТИПА

Дибиров М.Г., Идрисов И. М., Дибирова М.М.

*ФГБУН Филиал объединенного института высоких температур РАН,
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: maqdir48@mail.ru*

Аннотация

В ФОИВТ РАН разработана комбинированная солнечная энергетическая установка, предназначенная для горячего водоснабжения, отопления и кондиционирования жилых домов усадебного типа для районов, где отсутствует централизованное теплоснабжение. Установка состоит из солнечного водонагревателя, теплового насоса и грунтового аккумулятора тепла. Площадь солнечных коллекторов – 20 кв.м, электрическая мощность теплового насоса – 15 квт, а тепловая мощность – 14,8 квт.

В ФОИВТ проводятся работы по разработке и исследованию комбинированных энергетических установок на основе разных видов ВИЭ. Одним из эффективных вариантов использования возобновляемых источников энергии в целях теплоснабжения (горячее водоснабжение и отопление) жилых домов является солнечная водонагревательная установка, комбинированная с тепловым насосом и грунтовым аккумулятором тепла.

Нами разработана комбинированная солнечно-теплонасосная энергетическая установка для теплоснабжения децентрализованных потребителей небольшой мощности, состоящая из солнечной водонагревательной установки и теплового насоса с грунтовым аккумулятором. Для аккумуляции тепла в неотапительный период года, когда наблюдается перепроизводство тепловой энергии солнечной установкой, используется грунтовый аккумулятор, рассчитанный на сезонное аккумуляцию тепла. Установка рассчитана также и на кондиционирование помещений в летний период, при этом излишки тепла, отводимые из помещений, отводятся в грунтовый аккумулятор. Впоследствии эта часть тепловой энергии также используется для отопления дома через тепловой насос.

Целью работы является разработка схемы и техническое обоснование использования такой установки для горячего водоснабжения, отопления и кондиционирования жилого дома сельского типа.

Основным источником тепловой энергии в системе теплоснабжения дома является солнечная водонагревательная установка. Установка состоит из солнечных коллекторов 1 (рис 1), теплового бака-аккумулятора 2, циркуляционного насоса 9 и контрольно-регулирующего прибора.

В солнечной установке используются плоские коллекторы производства НПП «Ресурс-М». Энергетическая эффективность коллекторов – 0,65. Суммарная площадь коллекторов – 25 кв.м, угол наклона коллекторов – 45 градусов.

Аккумулятор солнечного водонагревателя представляет собой металлический или пластиковый бак объемом -1800л, аккумулирующее вещество – вода техническая. С внешней стороны бак защищен слоем теплоизоляционного материала из минваты. Толщина изоляции – 0,08м. Сверху минваты бак-аккумулятор имеет обшивку из листового металла. Бак-аккумулятор рассчитан на трехсуточный запас горячей воды (количество жильцов – 4 чел x 100л/день x 3 дня = 1200литров). Внутри бака расположены два трубчатых теплообменника (змеевики) из нержавеющей стали. Один из них предназначен для приема горячего теплоносителя от коллекторов и передаче тепла аккумулирующей жидкости, а второй - для нагрева холодной воды в целях горячего водоснабжения дома.

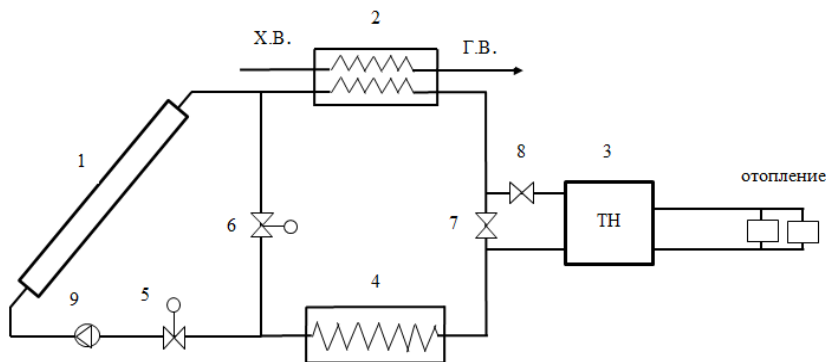


Рис.1. Схема комбинированной солнечно-теплонасосной установки

1-солнечные коллекторы, 2-бак-аккумулятор, 3-тепловой насос, 4-грунтовый горизонтальный аккумулятор тепла, 5-6-клапаны электромагнитные, 7-8-краны ручные, 9-насос циркуляционный

В системе отопления дома используется тепловой насос типа «вода-вода» MSR – J043WHC, потребляемая мощность – 3,44кВт, тепловая мощность при температуре воды на входе в первичный контур 5-10°C – 14,8 кВт. Тепловой насос функционально приспособлен для работы как источник горячей воды для системы отопления, так и источник охлажденной воды для системы кондиционирования.

Грунтовый аккумулятор

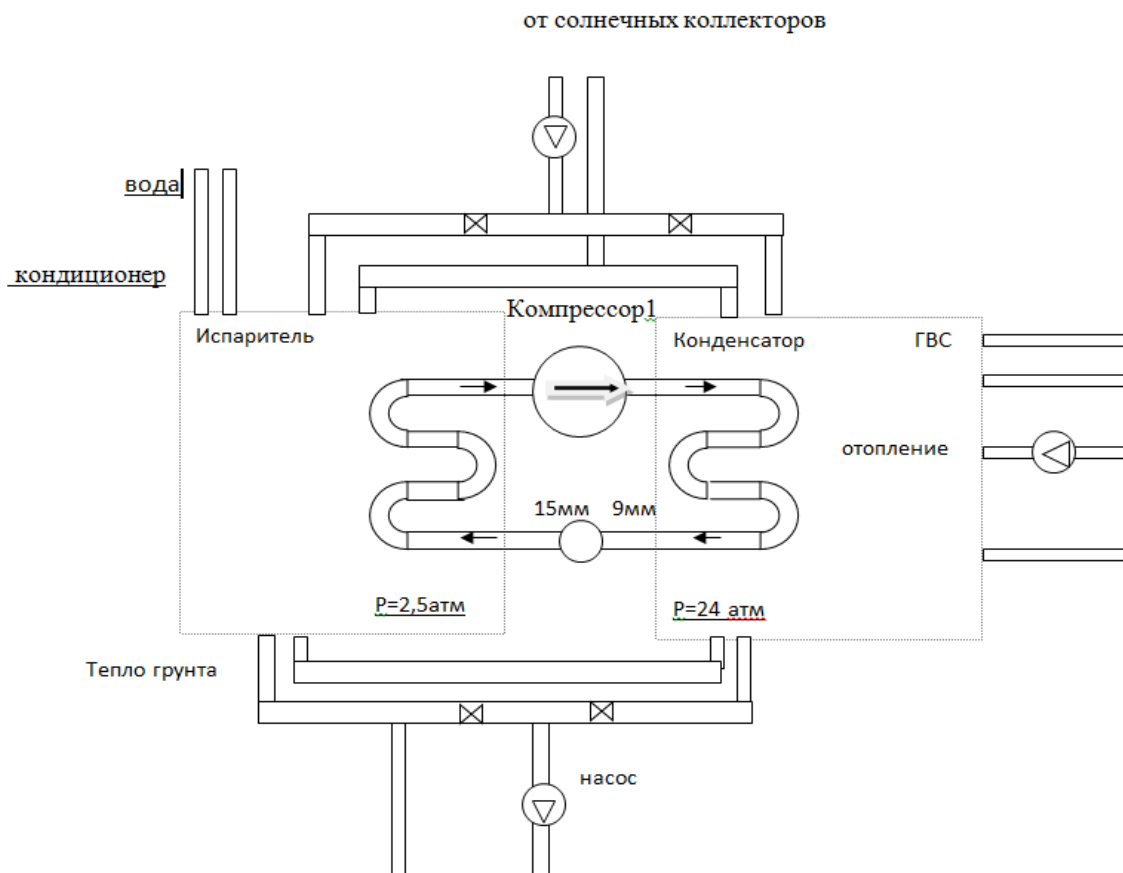
Объем теплового аккумулятора солнечной установки рассчитан из требований 3-х суточного аккумулирования тепла в режиме горячего водоснабжения. В летний период года, если площадь коллекторов больше, чем необходима для нагрева воды в целях горячего водоснабжения, появляются значительное количество тепловой энергии, которое необходимо каким-либо образом аккумулировать или использовать для каких-либо других целей, например, для сушки фруктов, сена, дров и т.д.

В зимний период года, в режиме отопления дома, накопленное в баке-аккумуляторе количество тепловой энергии явно недостаточно даже на суточный период, особенно в середине отопительного периода, когда потребность отопительной системы наибольшая. Поэтому, для обеспечения отопления дома в зимний период, необходимо каким-либо образом аккумулировать излишки тепловой энергии, вырабатываемую коллекторами за весь летний период, когда наблюдается перепроизводство тепла солнечными коллекторами. Для аккумулирования излишков тепла, вырабатываемой солнечной установкой в летний период, применяется так называемое сезонное аккумулирование. Одним из вариантов сезонного аккумулирования тепла является аккумулирование тепла в грунтовом аккумуляторе 4, рис 1.

Грунтовый аккумулятор представляет собой параллельный ряд металлических труб, уложенных горизонтально в грунт под домом или рядом с домом. Первый вариант более

целесообразен, если использование солнечной установки планируется до начала строительства дома.

Рис.2. Схема теплового насоса



В нашем случае расчетная суммарная длина труб составляет 120м. Диаметр трубы– 25мм. Площадь занимаемого участка – 110кв.м, глубина прокладки труб- 1,5-1,8м. Расстояние между трубами- 1,0м.

Тепловые характеристики дома: площадь жилая -160кв.м. Количество жильцов – 4 чел., годовая нагрузка на ГВС – 3600кВтч/год, на отопление -43000кВтч/год, суммарные - 46600кВтч/год.

Принцип работы установки: В летнем режиме часть (около 20%) тепловой энергии, вырабатываемой солнечной установкой, расходуется на горячее водоснабжение дома. Остальная, основная часть, прогоняется через трубы грунтового аккумулятора и расходуется на прогревание грунта вокруг него. В этот период тепловой насос (ТН) не функционирует. Горячее водоснабжение дома осуществляется напрямую от бака-аккумулятора солнечной установки, рис.1.

Зимний режим - солнечные коллекторы производят тепло, одновременно работает ТН. Теплоноситель из коллекторов подается или на ТН или в грунтовый аккумулятор. Если температура теплоносителя в коллекторах больше температуры в грунте, то теплоноситель из коллекторов подается на ТН. При этом циркуляция через грунтовый аккумулятор прекращается.

Если же температура в коллекторах меньше, чем температура в грунте (что наблюдается в ночное время и, возможно, в пасмурную погоду), тогда прекращается работа солнечной установки (т.е. его циркуляционный насос 9 рис.1, выключается) и происходит циркуляция воды через скважину и ТН.

На рис.2 приведена схема теплового насоса. Испаритель представляет собой емкость из пластика диаметр 0,6 метра, высота 1 метр, внутри установлены 3 теплообменника различной

мощности 12кВт теплообменник для отвода тепла от грунтового аккумулятора, один мощностью 8кВт для кондиционирования дома и один теплообменник 8кВт для теплопередачи к конденсатору.

Конденсатор представляет собой емкость из пластика, диаметр 1 метр, высота 2,1 метра, внутри установлены 3 теплообменника различной мощности: теплообменник мощностью 16 кВт для отвода тепла от солнечных коллекторов, два теплообменника по 8кВт для теплопередачи от испарителя и горячего водоснабжения (ГВС).

Компрессор - MSR – J043WHC, потребляемая электрическая мощность – 3,44кВт, тепловая мощность при температуре воды на входе в первичный контур 5-10°C – 14,8 кВт.

Энергетический баланс установки:

Лето. Солнечные коллекторы площадью 25 м² в летний день в среднем вырабатывают 120 кВтч/сутки тепловой энергии. Для горячего водоснабжения необходимо 6кВт ч в сутки.

Таблица 1.

Расчет энергетического баланса установки летом

			Р уд	Теплоноситель		расх	Теплоемкость	Qч	Qс
	P, Втч	d T	Вт/литр	литр	кг	кг/ч	дж/кгК	кдж	кдж
СК- конденс	120000	40	46,4	2586,207	2600	371	4187	62207	435448
конденс-грунт	160000	20	23,2	6896,552	6700	838	4187	70132	561058
исп-конд	50000	61	70,76	2261,164	2300	575	1300	45598	182390
дом-исп	50000	7	8,12	6157,635	6200	1033	4187	30286	181716
ГВС	5000	44	51,04	97,96238	120	60	4187	11054	22107

Остальную часть энергии предлагаем закачать в грунт. В грунт так же закачиваем тепло от кондиционера, в среднем в сутки мы закачиваем в грунт (утилизируем) 160 кВтч тепловой энергии. Итого за 3 месяца утилизируем 14700кВт ч тепловой энергии, из них 4150 кВт ч тепловой энергии за счет кондиционирования дома. На утилизацию такого количества тепловой энергии, по нашим расчетам, затрачивается 1353 кВтч электрической энергии.

Осень. Солнечные коллекторы площадью 25м² в осенний день в среднем в сутки вырабатывает 98 кВтч/сутки тепловой энергии. Для ГВС необходимо 7 кВтч/сутки тепловой энергии, а для отопления необходимо 60 кВтч/сутки тепловой энергии. Как видим из расчетов, мощности солнечных коллекторов достаточно для ГВС и теплоснабжения дома.

Таблица 2.

Расчет энергетического баланса установки осенью и весной

				вода		расх	с	Q	Qс
	Вт		Вт	литр	кг	кг/ч	дж/кгК	кдж	кдж
СК кон	100000	40	46,4	2155,172	2200	367	4187	62207	368456
конд-грунт	0		23,2	0	0	0			0
исп-конд	0		69,6	0	0	0			0
конд-дом	45000	20	17,4	2586,207	2600	186	4187	30286	217724
ГВС	6000	49	56,84	105,5595	120	60	4187	11054	24620

Зима. Солнечные коллектора площадью 25 м² в зимний период в среднем производит 84 кВтч/сутки тепловой энергии. Для ГВС необходимо 8 кВтч/сутки тепловой энергии, а для отопления необходимо 230кВтч/сутки тепловой энергии. Остальную тепловую энергию берем из грунтового аккумулятора, в среднем -146 кВт ч в сутки. Итого за 3 зимних месяца из грунтового аккумулятора отбирается 12994 кВтч тепловой энергии. При этом расход электрической энергии на работу теплового насоса составляет 2550кВтч. Итоговые расходы электрической энергии, по нашим расчетам, на закачку и снятия тепловой энергии с грунта составит 3903кВт ч.

Таблица3.**Расчет энергетического баланса установки зимой**

				вода		Расх	с	Q	Qс
	Вт	dT	Вт/л	литр	кг	кг/ч	дж/кгК	кдж	кдж
СК кон	84000	40	46,4	1810,345	1810	362	4187	60628	303139
грунт-исп	150000	20	23,2	6465,517	6500	650	4187	54431	544310
исп-конд	150000	61	70,76	6783,493	6800	567	1300	44937	539240
конд-дом	234000	15	17,4	13448,28	13500	563	4187	35328	847868
ГВС	8000	44	51,04	156,7398	200	100	4187	18423	36846

Литература:

1. Алхасов А.Б. Возобновляемая энергетика. // Москва, Физматлит, 2010 г, 210стр.
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. //Материалы конференции. Возобновляемая энергетика. Проблемы и перспективы. Махачкала, 2014.
- 4.1 Алхасов А.Б., Дибиров М.Г., Дибирова М.М. //Исследование комбинированной солнечно-геотермальной системы тепловым насосом. Материалы конференции. Возобновляемая энергетика. Проблемы и перспективы. Махачкала, 2015г.

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЕТРОНАСОСНОГО АГРЕГАТА**Дибиров М.Г., Дибирова М.М.***Объединенный институт высоких температур РАН, г.Махачкала***Аннотация.**

В ФОИВТ РАН, рамках научно-исследовательских работ по использованию возобновляемой энергии в народном хозяйстве России, разработан ветронасосный агрегат для подъема воды с глубины и подачи на высоту. Выполнен энергетический расчет агрегата, изготовлен и испытан опытный образец. Расчетная мощность агрегата 500вт при скорости ветра 8м/сек. Производительность при этом - 1000л в час.

Ветронасос разработан в ФОИВТ в рамках НИОКР по использованию возобновляемых источников энергии. Ветронасос предназначен для подъема воды с глубины и подачи её на высоту с помощью ветровой энергии. Может использоваться для обеспечения водой частных домов, животноводческих ферм, строительных объектов, расположенных в районах, где отсутствует централизованное водоснабжение, но имеется подпочвенная вода (т.е. имеется возможность строительства колодцев) или близ расположенные реки или водоемы.



Рис. 1. Ветронасос

Мощность установки - 500 Вт

Диаметр ветроколеса 2,30м.

Высота мачты – 6-8 м.

Производительность – до 1000 л/час.

Глубина всасывания - до 8 м.

Высота подачи - до 40 м.

Номинальная скорость ветра – 5м/сек.

Рабочие скорости ветра от 3 до 30 м/сек.

Разработчик и изготовитель – Научно-производственное предприятие «РЕСУРС-М» и ФОИВТ РАН РФ.

Принцип работы насоса заключается в следующем: под воздействием воздушного потока трехлопастное ветроколесо приходит во вращение. На другом конце вала ветроколеса установлен эксцентрик и передаточный механизм, который приводит тягу, идущую к насосу, в возвратно-поступающее движение. При этом диафрагма насоса совершает колебательные движения. При движении диафрагмы в одну сторону происходит увеличение объема камеры насоса и втягивание воды в камеру. При обратном движении диафрагмы происходит выдавливание воды из полости насоса наружу.

Ветронасос имеет защиту от разрушения при скорости ветра выше 25 м/сек. При больших скоростях ветра происходит поворот плоскости ветроколеса в сторону от направления ветра, т.е. ветроколесо становится боком к потоку воздуха.

Насос имеет механический ручной тормоз для остановки ветроколеса при необходимости (при ураганных скоростях ветра, для проведения профилактических работ на насосе и др.). Рукоятка тормоза находится на уровне плеча человека и удобна для привода в действие. Тормоз состоит из тормозного барабана и ленточного тормоза с фрикционными накладками.

Ветер как источник энергии характеризуется, прежде всего, скоростью. Скорость ветра является непостоянной величиной. Для нее характерны быстрые изменения (порывы) и медленные (суточные, сезонные). Поэтому в расчетах ветроэнергетических установок используют значения среднегодовой скорости ветра. Обычно в справочниках на основании данных метеостанций приводятся скорости ветра на высоте 10 м. Среднемесячные и среднегодовые значения скорости ветра в Махачкале приведены в таблице 1.

Табл. 1.

Среднемесячные значения скоростей ветров в м/сек, г. Махачкала

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
<i>u</i>	5.8	5.9	5.9	6.0	5.4	4.8	4.6	5.0	5.0	5.3	5.8	5.6	5.4

Мощность W ветроколеса рассчитывается по формуле:

$$W = \frac{\rho S u^3}{2} \xi \quad (1)$$

где:

W - мощность, Вт/м,²

ρ - плотность воздуха, кг/м³, ($\rho=1,2$ при температуре воздуха +20°C) на уровне моря,

S - площадь (ометаемая) ветроколеса, м², (2,3х2,3х3,14:4=4,15 кв.м.)

u - скорость ветра, м/сек,

ξ - коэффициент эффективности ветроколеса, в нашем случае этот коэффициент имеет расчетное значение 0,35).

Обычно в ветроэнергетике используется рабочий диапазон скоростей ветра, не превышающих 25 м/с. Эта скорость соответствует 9-балльному ветру (шторм) по 12-балльной шкале Бофорта. Ниже, в таблице 2, для указанного рабочего диапазона скоростей ветра приведены расчетные значения мощности $N_{\text{в}}$ нашей ветроэнергетической установки:

Табл. 2.

Расчетная мощность ВЭУ-500. (Площадь ветроколеса равна 4,15кв.м.)

w , м/с	2	4	6	8	10	14	18	23	30
W , Вт	7,5	58,8	132,0	446	1335	2525	5362	11180	23530

Из таблицы видно, что установка выходит на номинальную мощность 500Вт при скорости ветра больше 8м/сек. При больших скоростях ветра мощность установки резко возрастает. Предотвращение разрушения ветроколеса в нашей конструкции производится автоматическим разворотом ветроколеса боком к направлению ветра.

Определяем производительность ветронасосного агрегата:

Работа A , совершаемая ветроколесом мощностью W за единицу времени T , определяется по формуле (2):

$$A_1 = WT \quad (2)$$

Энергия, накопленная количеством M воды, перекачанной насосом на высоту H , определяется по формуле (3):

$$A_2 = \frac{MH}{K} g \quad (3)$$

Составляем уравнение энергетического баланса $A_1 = A_2$, или:

$$WT = \frac{MH}{K} g \quad (4):$$

где:

W – мощность ветронасоса в данный момент, Вт;

T – единица времени, сек;

M – масса воды, перекачанной насосом на высоту H за ед. времени T , кг/сек;

H – высота подъема воды, м;

g – ускорение свободного падения, 9,8 м/сек²;

K – КПД диафрагменного (поршневого) насоса, равен 0,7.

Определим производительность Q насоса как отношение массы перекачанной воды к единице времени:

$$Q = \frac{M}{T} \quad (5)$$

Из уравнения (4) определим произведение производительности Q насоса на высоту H подъема воды:

$$QH = \frac{WK}{g} \quad (6)$$

Скорость, V м/с		2		4		6		8		10	
W, Вт		7,5		60		130		450		1300	
произво- дитель- ность		кг/сек	кг/час	кг/сек	кг/час	кг/сек	кг/час	кг/сек	кг/час	кг/сек	кг/час
Высота, H м	10	0,055	198,00	0,420	1512	0,90	3240	3,15	11340	9,1	32760
	20	0,027	97,20	0,210	756	0,45	1620	1,57	5652	4,55	16380
	30	0,018	64,80	0,140	504	0,3	1080	1,05	3780	3,03	10908
	40	0,013	46,80	0,105	378	0,22	792	0,78	2808	2,28	8208
	50	0,011	39,60	0,084	302,4	0,18	648	0,63	2268	1,82	6552
	60	0,0092	33,12	0,070	252	0,15	540	0,525	1890	1,52	5472
	70	0,0078	28,08	0,060	216	0,13	468	0,45	1620	1,30	4680
	80	0,0068	24,48	0,053	190,8	0,11	396	0,39	1404	1,14	4104
	90	0,0061	21,96	0,047	169,2	0,10	360	0,35	1260	1,01	3636
	100	0,0055	19,98	0,042	151,2	0,09	324	0,315	1134	0,91	3276

Выполнены расчеты производительности насоса ВН-1 в зависимости от высоты подъема воды при различных скоростях ветра и, соответственно, различных мощностях ветроколеса. Результаты расчетов приведены в таблице 2. Из таблицы видно, мощность ветроагрегата при значениях скорости ветра в пределах 2-4м/сек имеет незначительную, всего до 60Вт, мощность. На расчетную мощность в 500Вт агрегат выходит только при скорости ветра около 8м/сек. При скорости ветра 4м/сек ветронасос выходит на заявленную (расчетную) производительность 1000л/час только при условии, что вода подается на высоту не более 15м.

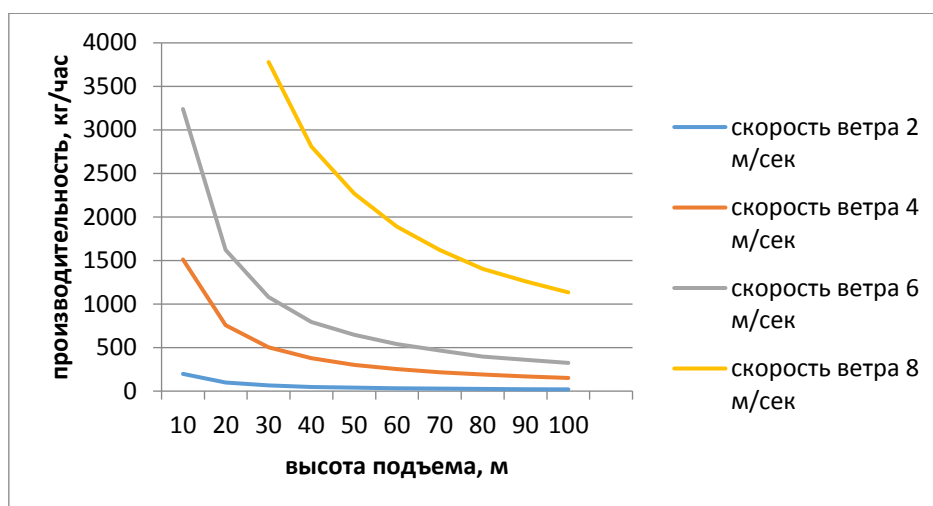


Рис.1. График производительности ветронасоса в зависимости от высоты подъема воды при различных значениях скорости ветра

Табл. 3.

Расчет производительности ветронасосного агрегата в зависимости от высоты подъема воды при различных значениях скорости ветра и высоты подачи Н воды



Рис. 2. График производительности ветронасоса зависимости от скорости ветра при подаче воды на высоту 40м

На рис. 2 приведен график производительности ветронасоса в зависимости от скорости ветра при подаче воды на высоту 40м. Из рис. 1 видно, что производительность агрегата резко сокращается с увеличением высоты подачи воды. Если производительность агрегата при подаче воды на высоту 10 метров при скорости ветра 4м/сек составляет 1500л/час, то при подаче воды на высоту 20м производительность уменьшается до 750л/час.

На рис. 2 приведен график зависимости производительности ветронасоса от скорости ветра при подаче воды на высоту 40м. Из графика видно, что производительность агрегата резко растет с увеличением скорости ветра. Это полностью соответствует смыслу уравнения (1), которое показывает кубическую зависимость мощности ветроагрегата от скорости ветра. Из графика видно, при скорости трогания лопастей (2м/сек) производительность равна нулю, а при скорости ветра 10м/сек производительность агрегата превышает заявленное значение в 9 раз.

Литература:

1. В.С.Кривцов, А.М.Олейников, А.И.Яковлев. Неисчерпаемая энергия. Книга 1. Ветро-электрогенераторы. Харьков: Национальный аэрокосмический ун-т, - 2003 г.
2. В.С.Кривцов, А.М.Олейников, А.И.Яковлев. «Неисчерпаемая энергия. Книга 2. Ветроэнергетика. Харьков: Национальный аэрокосмический ун-т, - 2004 г.
3. В.П.Харитонов. Автономные ветроэлектрические установки. М.: Изд. Академии сельхознаук, - 2006 г.
4. Каргиев В.М., Мартиросов С.Н., Муругов В.П., Пинов А.Б., Сокольский А.К., Харитонов В.П. «ВЕТРОЭНЕРГЕТИКА. Руководство по применению ветроустановок малой и средней мощности». М.:Интерсоларцентр, - 2001 г.

Секция 4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД. ФИЗИКО-ХИМИЯ ВИЭ.

ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сагдеев Д. И.¹, Габитов И. Р.¹, Фомина М.Г.¹, Хайрутдинов В. Ф.¹,
Абдулагатов И. М.^{2,3}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет;
Казань, Россия; 420015, ул. К.Маркса, 68; e-mail: sagdeev@mail.ru

²ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ilmutdina@gmail.com

³Дагестанский государственный университет; Махачкала, Россия; 367000, ул.
Гаджиева, 43-а; e-mail: ilmutdina@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты исследования плотности, кинематической и динамической вязкости олеиновой кислоты в интервале температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении. Рассмотрена конструкция модернизированного гидростатического плотномера на базе электронных весов неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD».

Введение.

Плотность и вязкость, наряду с другими свойствами (теплоемкость и теплопроводность), являются важнейшими структурно-механическими характеристиками материала, определяющими его технологические, эксплуатационные и потребительские свойства. Вышеприведенные свойства являются ключевыми теплофизическими характеристиками для олеиновой кислоты. Плотность, коэффициенты кинематической и динамической вязкости как важные расчетные величины необходимы для теоретических расчетов, включая околокритическую область [1,2].

Неудовлетворительное состояние отечественного приборостроения и высокие цены на зарубежные оборудования, недоступные даже для промышленных предприятий, приводит к необходимости разрабатывать и изготавливать необходимые для научной работы новые приборы и экспериментальные установки по исследованию плотности жидкостей [3,4]. Из многочисленных методов исследования плотности [5] наиболее разработанными являются: пьезометры постоянного [6,7] и переменного [8-12] объемов, а также метод гидростатического взвешивания [13-18]. В работе [19] приведено описание совмещенной экспериментальной установки, реализующей методы падающего груза и гидростатического взвешивания, предназначенной для измерения коэффициентов динамической вязкости и плотности жидкостей в диапазоне изменения температур от 293 К до 473 К и давлений от 0.098 МПа до 250 МПа.

Целью данной работы является измерение вязкости и модернизация плотномера ВТ-КХТИ [20], работающего по методу гидростатического взвешивания, для исследования плотности жидкостей в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении.

1. Краткая характеристика исследуемой олеиновой кислоты.

Олеиновая кислота является наиболее распространенной в природе среди непредельных кислот. По химическим свойствам ее относят к группе мононенасыщенных омега-9 жирных кислот. Ранее плотность и вязкость олеиновой кислоты были исследованы рядом авторов [21-26] и [21,25,27-30]. Измерения плотности в этих работах проводились в интервале температур от (293 до 383) К с точностью в пределах ($1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$). Измерения проводились в основном методом пикнометра и метод колеблющейся трубки. Температурный интервал измерений вязкости в работах [21,25,27-30] составляет от (293 до 383) К, точность измерений в пределах от (0.2 до 5.0) мПа·с. Все измерения проводились капиллярным вискозиметром.

2. Экспериментальная часть.

Для измерений плотности был модернизирован и откалиброван плотномер ВТ-КХТИ [20], работающий по методу гидростатического взвешивания, на базе электронных весов неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD», которые оснащены встроенной гирей, позволяющей производить калибровку одним нажатием клавиши. Данная усовершенствованная конструкция гидростатического плотномера позволяет производить измерение плотности жидкостей в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении с минимальным временем эксперимента.

Общий вид гидростатического плотномера представлен на рис.1. На массивном поддоне (1) располагается штатив (2) с регулируемыми ножками, на котором установлена центрирующая система (3), позволяющая перемещать термостатирующую систему (4) в горизонтальной плоскости. На столе (13), снабженном тремя стойками с тремя опорными кольцами (11) для фиксации экрана от тепловых потоков (9), расположен холодильник-экран предохраняющий электронные весы (14) от тепловых потоков.

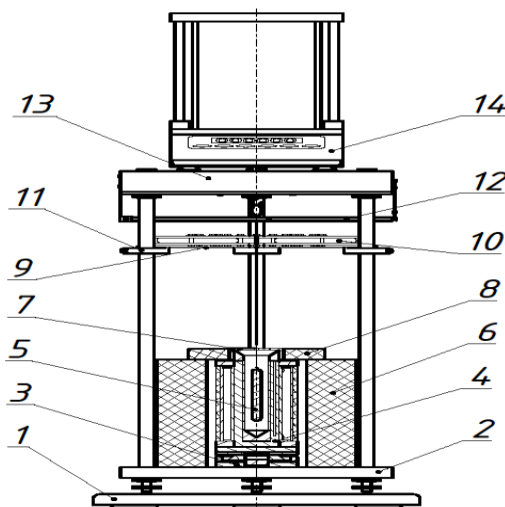


Рис. 1 Общий вид гидростатического плотномера ВТ-КХТИ.

1 – поддон; 2 – штатив; 3 – центрирующая система; 4 – термостатирующая система; 5 – система измерения – кольцо, нить и поплавок из титанового сплава марки ВТ-6; 6 – кожух асбестовый; 7 – стакан с воронкой; 8 – кольцевые асбестовые диски; 9 – текстолитовый опорный диск; 10 – холодильник-экран от тепловых потоков на весы; 11 – опорное кольцо; 12 – система настройки на «ноль» электронных весов; 13 – стол; 14 – электронные весы марки «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD».

К нижнему крючку весов подвешивается система измерения плотности (5), состоящая из кольца, нити и поплавок из титанового сплава марки ВТ-6. Размеры поплавка: диаметр - 10 мм, длина - 100 мм. В верхней части поплавка имеет ушко для подвешивания на предвари-

тельно отожженной константановой проволоке диаметром 0.15 мм и длиной 300 мм. Проволока подвешивается к крючку электронных весов марки «HR-250AZG» через переходник, который в свою очередь соединяется с системой настройки на «ноль» электронных весов (12). Данная система представляет собой пластину, по центру которой просверлено отверстие диаметром 10 мм. Кольцо диаметром 25 мм, расположенное выше и соединенное константановой нитью с титановым поплавком выходит из зацепления при подъеме пластины, а это позволяет настроить на «ноль» электронные весы. Поплавок помещается в стакане (7) с внутренним диаметром 25 мм с воронкой в верхней части, для исключения перелива исследуемой жидкости. Стакан вставляется в медный блок, помещаемый в теплообменник, через каналы которого прокачивается термостатирующая жидкость. Теплообменник покрыт асбестовой теплоизоляцией. Для предохранения от тепловых потерь предусмотрен кожух асбестовый (6) с боков и два полукольцевых асбестовых диска (8). Термостатирование осуществлялось полиметилсилаксановой жидкостью марки ПМС-20, которая поступала из циркуляционного термостата LOIP LT-211 с точностью поддержания температуры ± 0.1 К. Абсолютная погрешность температуры внутри измерительного стакана оценивается ± 0.42 °С.

2.1. Уравнение для расчета плотности методом гидростатического взвешивания

Вывод расчетного выражения для метода гидростатического взвешивания проведем по ранее использованной нами методике для измерения плотности жидкостей [19,20,31–34]. Подвесная система плотномера состоит из кольца, нити и поплавка. На нее действует сила реакции со стороны подвеса электронных весов (P), которая численно равна разности веса подвесной системы, приведенной к пустоте, и массы подвесной системы при взвешивании в воздухе и направлена вниз

$$P = (m - m_1) \cdot g, \quad (1)$$

где $m = m_{\text{п}} + m_{\text{н}} + m_{\text{к}}$ — сумма масс, приведенных к пустоте, поплавок, нити и кольца, соответственно; $m_1 = m_{1\text{п}} + m_{1\text{н}} + m_{1\text{к}}$ — сумма масс поплавка, нити и кольца, соответственно, взвешенных при проведении эксперимента по определению плотности исследуемой жидкости. Окончательное выражение для расчета плотности исследуемой жидкости $\rho_{\text{ж}_1}$ для данного метода [20] имеет вид

$$\rho_{\text{ж}_1} = \frac{m - m_1 - \rho_{\text{в}} \cdot (0.9 \cdot V_{\text{н}} + V_{\text{к}})}{(V_{\text{т}} + 0.1 \cdot V_{\text{н}})}. \quad (2)$$

2.2. Оценка погрешности измерений плотности

Оценка погрешности измерения плотности ($\rho_{\text{ж}_1}$) для олеиновой кислоты была проведена в соответствии с ГОСТ 8.736-2011 [36] для прямых измерений в условиях многократных наблюдений, полученных для неблагоприятных условий проведения эксперимента, а также МИ 2083-90 ГСИ для оценивания погрешностей косвенных измерений [37,39]. Расчетная погрешность эксперимента при измерении плотности олеиновой кислоты методом гидростатического взвешивания при доверительной вероятности $P_{\text{дов}}=0.95$ составляет $\Delta=\pm 0.014\%$.

2.3. Уравнение для расчета динамической вязкости методом капилляра

Измерения кинематической вязкости олеиновой кислоты были проведены методом капилляра стандартными вискозиметрами с стеклянными капиллярами марки ВПЖ-2м фирмы LABTEX ГОСТ 10028-81 с диаметрами капилляров 0.56 мм; 0.73 мм; и 0.99 мм с постоянными вискозиметров 0.011647 мм²/с²; 0.032147 мм²/с² и 0.098376 мм²/с², соответственно. Данный набор вискозиметров позволяет обеспечивать время истечения исследуемой жидкости в интервале времени от 200 с до 600 с по требованию ГОСТ 22524-77, что гарантирует высокую точность измерения коэффициента кинематической вязкости.

Основное расчетное выражение для расчета абсолютной вязкости (коэффициента динамической вязкости) жидкостей при различных температурах можно записать в виде

$$\eta_{ж_t} = \nu_{ж_t} \cdot \rho_{ж_t} = K \cdot \left(\frac{g}{g_0} \right) \cdot \tau \cdot \rho_{ж_t}, \quad (3)$$

где $\rho_{ж_t}$ – плотность исследуемой жидкости; $\nu_{ж_t} = K \cdot \left(\frac{g}{g_0} \right) \cdot \tau$ – коэффициент кинематической вязкости жидкости м²/с; K – постоянная вискозиметра мм²/с²; g – ускорение свободного падения для места измерения (г. Казань, $g=9.8155$ мм/с²); g_0 – ускорение свободного падения для места калибровки ($g_0=9.807$ мм/с²); τ – время истечения жидкости, с.

2.4. Оценка погрешности измерений динамической вязкости

Оценка погрешности измерения коэффициента динамической вязкости ($\eta_{ж_t}$) для олеиновой кислоты была проведена в соответствии с ГОСТ 8.207-76 [36] для прямых измерений в условиях многократных наблюдений, полученных для неблагоприятных условий проведения эксперимента, а также МИ 2083-90 ГСИ для оценивания погрешностей косвенных измерений [37]. Расчетная погрешность эксперимента при измерении динамической вязкости олеиновой кислоты методом капилляра при доверительной вероятности $P_{дов}=0.95$ составляет $\Delta=\pm 0.097\%$.

2.5. Результаты измерений плотности и вязкости

На экспериментальной установке были проведены исследования плотности олеиновой кислоты. Измерения проведены при температурах от 293 К до 473 К при атмосферном давлении. Для большей достоверности полученных результатов также были проведены измерения плотности олеиновой кислоты пикнометрами марки ПЖ-2-10-КШ7/16 ГОСТ 22524-77 при атмосферном давлении в интервале изменения температур от 293 К до 363 К. Для взвешивания пикнометров были использованы электронные весы неавтоматического действия «HR-250AZG» японской фирмы «A&D Co. LTD» при отключении подвесной системы гидростатического плотномера. Повторяемость (стандартное отклонение) данного типа электронных весов 0.1 мг в интервале измерения массы от 0 до 200 г.

Результаты экспериментальных исследований плотности, кинематической и динамической вязкости олеиновой кислоты представлены в табл. 1. Как видно, что данные, полученные методом гидростатического взвешивания и методом пикнометра хорошо согласуются между собой.

Таблица 1.

Результаты экспериментальных исследований плотности, кинематической и динамической вязкости олеиновой кислоты

Температура, К	Плотность, кг/м ³		Погрешность, %	Вязкость, МК	
	МП	МГВ		Кинематическая, м ² /с	Динамическая, мПа·с
273.15	907.09	908.15	-0.115	91.434	83.036
283.15	900.89	901.42	-0.058	58.472	52.708
293.15	894.58	894.69	-0.012	38.713	34.636
303.15	888.15	887.95	0.022	26.536	23.563
313.15	881.61	881.20	0.046	18.832	16.594
323.15	874.96	874.45	0.059	13.836	12.099
333.15	868.20	867.69	0.059	10.524	9.132
343.15	861.33	860.92	0.048	8.288	7.135

353.15	854.35	854.14	0.024	6.757	5.772
363.15	847.26	847.36	-0.012	5.704	4.833
373.15	840.05	840.57	-0.061	4.985	4.190
383.15	—	833.77	—	—	—
393.15	—	826.97	—	—	—
403.15	—	820.16	—	—	—
413.15	—	813.34	—	—	—
423.15	—	806.51	—	—	—
433.15	—	799.68	—	—	—
443.15	—	792.84	—	—	—
453.15	—	785.99	—	—	—
463.15	—	779.14	—	—	—
473.15	—	772.27	—	—	—

МП — метод пикнометра; МГВ — метод гидростатического взвешивания; МК — метод капилляра (вискозиметр ВПЖ-2);

2.6. Результаты обработки опытных данных плотности

Результаты измерений плотности методом пикнометра и методом гидростатического взвешивания олеиновой кислоты были описаны полиномом второй степени. Расхождения в среднем не превышают $\pm 0.5\%$, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений. Для точного представления измеренной плотности образца олеиновой кислоты при атмосферном давлении мы использовали квадратичную функцию

$$\rho(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2, \quad (4)$$

где $a_0 = 1.08907 \cdot 10^3$; $a_1 = -6.52533 \cdot 10^{-1}$; $a_2 = -3.59599 \cdot 10^{-5}$ ($R^2 = 0.99995$).

3.7. Результаты обработки опытных данных динамической вязкости

Температурную зависимость вязкости можно представить с помощью известного уравнения типа Аррениуса,

$$\eta(T) = b_0 \cdot \exp\left(\frac{b_1}{T_r}\right) \text{ или } \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T}, \quad (5)$$

где, $T_r = T/100$, b_0 — вязкость $\eta = \eta_\infty$ при высокотемпературном пределе ($T \rightarrow \infty$), $b_1 = \varepsilon_a/R$ и $\varepsilon_a = \Delta H$ — энергия активации потока (энтальпия активации), где T — температура в К. Выражение (5) теоретически подтверждается теорией абсолютных скоростей [38-40]). Это уравнение успешно использовалось ранее для представления экспериментальных данных о вязкости для водных растворов [41-43] и ионных жидкостей [44]. Как видно из ур. (5), энтальпия активации может быть непосредственно рассчитана с использованием экспериментальных данных вязкости по наклону прямой линии.

Для некоторых жидкостей и жидких смесей экспериментальная кривая $\ln \eta = f(T_r^{-1})$ не является прямой линией при высоких температурах, что хорошо показано в работах [43-46] и соотношение Аррениуса (5) может быть слегка изменено для расширения температурного диапазона

$$\eta(T) = b_0 \cdot \exp\left(\frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2}\right) \text{ или } \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2}, \quad (6)$$

где, коэффициенты равны $b_0 = 3.02267 \cdot 10^1$; $b_1 = -1.41780 \cdot 10^1$; $b_2 = 1.73162$; ($R^2 = 0.9994$).

Выводы.

Проведены измерения плотности, коэффициентов кинематической и динамической вязкости образца олеиновой кислоты марки "Б-115"; NEFIS GROUP. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-19-00478).

Литература:

1. Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Мухамедзянов Г.Х. Обобщенное уравнение для плотности жидкостей на псевдокритической изобаре. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №2, с. 233-237.
2. Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Воробьев Е.С., Мухамедзянов Г.Х., Абдулагатов И.М. Модифицированное уравнение состояния смесей моно-, ди- и триэтиленгликолей с учетом их состава. Вестник Казанского технологического университета, 2014, т.17, вып. 19, с. 233-237.
3. Кивилис С.С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. 280 с.
4. Измерение массы, объема и плотности. Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А.Н. М., Издательство стандартов, 1972, 624 с.
5. Парфенов В.И. Классификация методов измерения плотности жидкостей. – Приборы и системы управления, 1977, №5, с.38-39.
6. Порхун А.И., Цатурянц А.Б., Порхун Л.Д. Учет деформаций для исследования р-V-T свойств жидкостей и газов. ПТЭ, 1976, №5, с.253-256.
7. Порхун А.И., Болотин Н.К. Экспериментальная установка для исследования плотности легких углеводородов при низких температурах и давлениях до 1000 бар. В кн.: Теплофизические свойства углеводородов, их смесей, нефтей и нефтяных фракций. М., 1973, вып. 1, с.181-186.
8. Doolittle A.K. Specific volumes of n-alkanes. J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, №2, p.275-279.
9. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. Л.-М.: ГОНТИНКТП-СССР, 1935. 404 с.
10. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1965. 416 с.
11. Атанов Ю.А., Борзунов В.А., Разумихин В.Н. Измерение сжимаемости жидкостей методом сильфонного пьезометра при давлениях до 10000 кгс/см². – Труды/ВНИИФТРИ, 1964, вып. 75 (135), с.143-150.
12. Шаховский Г.П., Лавров И.А., Пушкинский М.Д., Гоникберг М.Г. Установка для определения сжимаемости жидкостей. ПТЭ, 1962, №1, с.181-183.
13. Борзунов В.А., Разумихин В.Н. Установка для измерения плотности жидкостей гидростатическим методом при давлениях до 10000 кгс/см. – Труды/ВНИИФТРИ. 1964, вып.75 (135), с.134-142.
14. Павлович Н.В., Тимрот Д.Л. Экспериментальное исследование зависимости р-V-T газообразного и жидкого метана. – Теплоэнергетика, 1958, № 4, с.69-75.
15. Голубев И.Ф. Определение удельного веса жидкостей и газов при высоких давлениях методом гидростатического взвешивания. Труды/ГИАП, 1957, вып.7, с.47-61.
16. Голубев И.Ф., Добровольский О.А. Измерение плотности азота и водорода при низких температурах и высоких давлениях методом гидростатического взвешивания. – Газовая промышленность, 1964, № 5, с.43-47.
17. Кацнельсон О.Г., Эдельштейн А.С. Автоматические измерительные приборы с магнитной подвеской. М.: Энергия, 1970. 216 с.
18. Восканян Р.О., Крайнов В. П., Воробьев А.Н., Никитский В.Б. Установка для измерения веса тела, находящегося в замкнутом сосуде. Зав.лаборатория, 1976, т.42, № 3, с.310-311.
19. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Mukhamedzyanov G. Kh., Abdulagatov I.M. Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293 K to 473 K and at atmospheric pressure. J. Chem. Thermodynamics, 2011, v.43, №12, p.1824-1843.
20. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Alyev V.A., Musin R.Z., Abdulagatov I.M. Density of working liquids for diffusion vacuum pumps. J. Chem. Eng. Data, 2018, v.63, p. 1698-1705.
21. Eduljee G.H., Boyes A.P. Viscosity of some binary liquid mixtures of oleic acid and triolein with Selected Solvents. J. Chem. Eng. Data, 1980, №25, p.249-252.

22. Bernardo-Gil G., Esquivel M., Ribeiro A. Densities and refractive indices of pure organic acids as a function of temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 1990, №35, p. 202-204.
23. Nouredдини H., Teoh B.C., Clements L.D. Densities of vegetable oils and fatty acids. *JAOCs*, 1992, v.69, №12, p. 1184-1188.
24. Lockemann C.A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl myristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate. *Chem. Eng. Proc.*, 1994, №33, p. 171-187.
25. The Chemical Hazards Response Information System (CHRIS). United States. Coast Guard, 1999; p. 2247-2248.
26. Шамсетдинов Ф.Н., Булаев С.А., Мухамедзянов Г.Х., Зарипов З.И. Термодинамические и калорические свойства олеиновой кислоты в широком диапазоне давлений, Вестник Казанского технологического университета, 2011, №3, с. 44-50.
27. Kashulines P., Rizvil S.S.H., Harriott P., Zollweg J.A. Viscosities of fatty acids and methylated fatty acids saturated with supercritical carbon dioxide. *JAOCs*, 1991, v.68, №12, p. 912-921.
28. Nouredдини H., Teoh B.C., Clements L.D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *JAOCs*, 1992, v.69, №12, p. 1189-1191.
29. Valeri D., Meirelles A.J.A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *JAOCs*, 1997, v.74, №10, p. 1221-1226.
30. Knothe G., Steidley K.R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 2005, №84, p. 1059-1065.
31. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Abdulagatov I.M. Viscosity and density of polyethylene glycols and their mixtures. LAP LAMBERT, Academic Publishing, 2017. 146 p.
32. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Mukhamedzyanov G. Kh., Abdulagatov I.M. Experimental study of the density and viscosity of n-heptane at temperatures from 298 K to 470 K and pressure up to 245 MPa. *Int. J. Thermophys.*, 2013, v.34, №1, p.1-33.
33. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Abdulagatov I.M. Viscosity and density of n-heptane at high temperatures and pressures. LAP LAMBERT, Academic Publishing, 2017. 91 p.
34. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Abdulagatov I.M. Density and viscosity of propilen glycol at high temperatures and high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, т. 450, с.99-111.
35. Турубинер И.К., Иппиц М.Д. Техника измерения плотности. М.: Машгиз, 1949, 127 с.
36. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Введ. с 01.01.77. – 10 с.
37. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; ISO: Geneva, Switzerland, 1993, (ISBN 92-67-10188-9).
38. S. Glasstone, K. Laidler, E. Eyring, *Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill, New York, 1941).
39. R.H. Stokes, R. Mills, *Viscosity of Electrolytes and Related Properties* (Pergamon Press, New York, 1965).
40. T. Erday-Gruz, *Transport Phenomena in Aqueous Solutions* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1974).
41. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov, *J. Sol. Chem.* 34, 645 (2005).
42. C.E. Grimes, J. Kestin, H.E. Khalifa, *J. Chem. Eng. Data* 24, 121 (1979).
43. J. Kestin, I.R. Shankland, *Int. J. Thermophys.* 5, 241 (1984).
44. H. Schmidt, M. Stephan, J. Safarov, I. Kul, J. Nocke, I.M. Abdulagatov, E. Hassel, *J. Chem. Thermodyn.* 47, 68 (2012).

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С УЧЁТОМ ВЛИЯНИЯ ЯДЕРНОГО СПИНА МОЛЕКУЛ

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

Аннотация

В модели резонансного взаимодействия атомов разных молекул, ответственного за создание в воде водородных связей, выявлены и исследованы ассоциации молекул воды различной формы и структуры с подробным определением их параметров. В частности, впервые выявлено участие ядерного спина молекул в создании различий в свойствах ассоциаций молекул. Исследования показали, что необычные процессы, наблюдаемые на практике, например, синхронные переходы протонов, связаны с разрушением фрагмента сетки на отдельные Н-связи. Изучена устойчивость ассоциаций молекул воды и выявлена возможность её практического использования.

Известно, что вода имеет множество необычных свойств [1]. Одно из таких свойств воды выражается утверждением «без водородных связей вода кипела бы при комнатной температуре». Чтобы подчеркнуть возможность исследования водородных связей (Н-связей) в воде, в этой работе докажем справедливость вышеприведённого утверждения. С этой целью воспользуемся моделью резонансного взаимодействия атомов разных молекул [2] с безразмерным параметром α , зависящим от температуры. В этой модели условие отсутствия в воде Н-связей определяется равенством

$$\alpha = \frac{T}{T+T_0} = 0,8, \quad (1)$$

где $T_0 = 16,6^\circ\text{C}$. С учётом затрат тепловой энергии на восстановление молекул путём переходов протонов от молекулы к молекуле полные затраты энергии на разрушение связей T_d и восстановление молекул составляют $T_d + T_0 = 66,4^\circ\text{C} + 16,6^\circ\text{C} = 83^\circ\text{C}$.

Поскольку согласно выше обоснованным данным на создание структуры Н-связей используется температура порядка 83°C , а вода кипит при $T = 100^\circ\text{C}$, то в описании структуры и свойств воды роль Н-связей оказывается более значительной, чем это принято в настоящее время. В частности, выяснилось, что при описании структуры и свойств воды целесообразно принимать во внимание основные положения теории Н-связей с учётом их зависимости от факторов внешнего воздействия. Известно, что с процессами образования Н-связей связаны два типа колебаний молекул H_2O – валентные и деформационные [3], с которыми ассоциированы соответственно параллельные и антипараллельные ядерные спины атомов водорода в молекулах H_2O [4]. В частности, возникновение совместных валентных и деформационных колебаний подтверждает, что одиночная Н-связь представляет собой объединение двух молекул, одна из которых совершает валентные, а другая – деформационные колебания. Этот вывод вытекает из природы резонансного взаимодействия атомов (молекул) [3], на котором основано образование Н-связей между молекулами. Формирование Н-связи с частичным переходом ядра атома водорода от молекулы к молекуле, при котором происходит перенос электрического заряда, сопровождается изменением поляризуемости молекул. В работе [4] было показано, что переносимый заряд Q_α и поляризуемость могут быть выражены через безразмерный параметр резонансного взаимодействия α следующими формулами:

$$Q_e = e_0(2\alpha - 1), \alpha_p = 1 - \alpha. \quad (2)$$

У молекул H_2O как объекта взаимодействия друг с другом и с факторами внешнего воздействия следует особо выделить значения полного ядерного спина, равные единице и нулю. В исследовании [4] было показано, что при образовании Н-связи молекуле, совершающей валентные колебания, следует приписать единичный ядерный спин, а молекуле, совершающей деформационные колебания – нулевой спин. Поэтому Н-связь (димер, совместные валентно-деформационные колебания) должна характеризоваться суммарным спином обеих молекул, т.е. единичным.

Рассмотрим теперь электрические свойства димеров. Димер, как водородо-связанная система двух молекул, электронейтрален при любом переносимом заряде Q_e . Он представляет собой индуцированный электрический диполь при всех переносимых зарядах, отличных от нуля. Димер, существующий короткое время, совершает движение только как электрический диполь.

Для анализа возможных типов ассоциаций молекул и оценки их влияния на физико-химические свойства воды целесообразно спектр возможных значений параметра резонансного взаимодействия разделить на следующие интервалы:

1. $0,5 \leq \alpha \leq 0,66$;
2. $0,66 < \alpha < 0,72$;
3. $0,72 < \alpha < 0,75$.

В области малых значений параметра α , когда энергия взаимодействия Н-связей между собой превышает избыточную энергию Н-связи,

$$\varepsilon_H = \alpha(1 - \alpha),$$

т.е. при условии $\varepsilon_{HH} = \alpha(2\alpha - 1) \geq \alpha(1 - \alpha)$, (4)

что эквивалентно неравенству $\alpha \geq 0,66$, происходит распад сетки на фрагменты.

Нужно, однако, иметь в виду, что распад сетки не означает её разделение на отдельные Н-связи. Так, например, сетка может распадаться на фрагменты. По-видимому, для распада сетки на отдельные Н-связи необходимо выполнение условия преобладания энергии взаимодействия переносимых зарядов над избыточной энергией отдельной Н-связи, т.е. выполнения равенства

$$(\alpha - 1)^2 = \alpha(1 - \alpha),$$

физически удовлетворительный корень которого определяется условием

$$\alpha = 0,72 \text{ (} T = 42,68^\circ\text{C)}. \quad (5)$$

Из практики использования воды известно, что наибольшей устойчивостью обладает Н-связь с линейной конфигурацией, когда молекула-донор, протон и молекула-акцептор лежат на одной прямой. Более полно параметры ассоциаций представлены в таблице.

Так как при значениях переносимого заряда, равного $Q_e = 0,44e_0$ и по данным расчёта происходит разрушение сетки Н-связей на отдельные связи, то представляют интерес попытки объяснить некоторые наблюдаемые на практике процессы. В частности, выяснить, не являются ли наблюдаемые синхронные переходы протонов в области радиуса $R = 10^{-6}$ м следствием разрушения сетки того же размера на отдельные Н-связи. Также имеет смысл определить значение переносимого заряда, при котором отдельная Н-связь (димер) имеет оптимальную устойчивость. Следует ожидать, что димер достигнет оптимальной устойчивости при равных индуцированных зарядах на его молекулах, т.е. при $Q_e = 0,5e_0$ ($T = 49,8^\circ\text{C}$).

Таблица.

Характеристика ассоциаций молекул различных структур

Формы ассоциирования молекул и их параметры	Сетка Н-связей	Фрагмент сетки Н-связей	Отдельная Н-связь (димер)	Распад димера на ионы
	0,66 (32,22)	0,72 (42,68)	0,75 (49,8)	0,8 (66,4)
Физические свойства отдельной Н-связи	Переносимый заряд $0,32e_0$			
	Поляризуемость 0,34	0,44	0,50	0,60
	Магнитная восприимчивость $16,8 \cdot 10^{-3}$	0,28	0,25	0,20
		$25,22 \cdot 10^{-3}$	$29,85 \cdot 10^{-3}$	$38,21 \cdot 10^{-3}$

Заметим также, что существование ассоциаций молекул обычно представляет интерес для практического использования, если только параметры их использования заметно меньше параметров их существования. Согласно данным расчёта димерные ассоциации молекул могут быть использованы в интервале температуры 50 – 65°C. Следует, однако, подчеркнуть, что в одиночной молекуле без учёта взаимодействия с другими молекулами или с внешними факторами не имеет смысла рассматривать суммарные спины. Чтобы рассматривать ориентацию спинов в молекуле, по нашему мнению, целесообразно использовать модель резонансного взаимодействия атомов разных молекул для создания локальных ассоциаций молекул и учесть их влияние на ориентацию ядерных спинов [4]. В этом случае спектр колебаний делится на валентные колебания с большими частотами и низкими значениями квантовых чисел и деформационные колебания с низкими частотами и большими значениями квантовых чисел.

Сравнивая периоды валентных и деформационных колебаний со временем передачи энергии возбуждения, можно убедиться, что только молекулы, совершающие валентные колебания, успевают получить энергию возбуждения, ориентировать ядерные спины параллельно. В итоге молекулы, совершающие валентные колебания, могут иметь параллельные ядерные спины, молекул, совершающих деформационные колебания, антипараллельны.

Сейчас исследователи воды принимают, что молекулы воды существуют в двух различных формах, имея при этом идентичные физические свойства. Следует отметить, что до сих пор не было известно, что ядерные спины как-то связаны с химическими свойствами. Наличие ядерного спина у ортамолекулы заметно уменьшает её химическую активность по сравнению с парамолекулами. Важно также заметить, что процесс ассоциирования молекул коррелирован с их химической активностью. Так, заметно ассоциируют только разноспиновые молекулы. Отдельная Н-связь (димер) представляет объединение орто- и парамолекул. Димер как индуцированный электрический диполь видимо имеет линейную конфигурацию Н-связи. Поэтому молекулы димера служат полюсами электрического диполя, т.е. являются молекулярными ионами. Таким образом, димер D распадается по схеме

$$D = M_a^- + M_a^+,$$

где M_a^- , M_a^+ соответственно ион донора и ион акцептора протона. Распад димера D происходит при следующих параметрах:

$$Q_{e_0} = 0,6e_0; \quad T = 66,4^\circ\text{C}. \quad (6)$$

Закключение.

В настоящее время высок научный интерес к воде. Однако до сих пор отсутствует квантовая теория воды. В то же время, используемое в описании водородных связей представление о переносимом заряде, о переходах протонов от молекулы к молекуле и использованные учёными Базельского университета Швейцарии [5] представления о связи ядерного спина молекулы с их химическими свойствами являются сугубо квантовыми.

В нашей работе на основе модели резонансного взаимодействия атомов разных молекул, ответственного за создание Н-связей, исследованы ассоциации молекул с различными структурами. На основе исследования взаимного влияния отдельных связей и внешних факторов установлена последовательность существования и разрушения каждой формы ассоциации молекул с определением их параметров. Подробно исследовано влияние как ядерного спина на ассоциацию, так и влияние ассоциации на значение ядерного спина молекулы. В частности, показано, что в случае димерной структуры молекул каждый димер представляет собой разноспиновый комплекс двух молекул со спином равным единице.

Уточнение величины спина димера позволит более обоснованно использовать димерную воду для опреснения минерализованных вод. Кроме того, уточнение спина димерной воды позволит уверенно определить магнитные и электрические свойства димеров и димерной воды. Преимуществом создания воды с димерной структурой является свойство электрической дипольности димера при любой величине переносимого заряда. Кроме того, димерная вода обладает термостойкостью, достаточной для практического использования.

Литература:

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1967. 171 с.
2. Давыдов А.С. Квантовая Механика. М.: Физматлит, 1963. 744 с.
3. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980. 607 с.
4. Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Расчёт димерных ассоциаций молекул воды и их зависимость от температуры // Химическая физика, 2018, №3, с. 3-7.
5. Kilaj Ardita, Gao Hong, Rösch Daniel at al. Observation of different reactivities of para- and ortho-water towards trapped diazenylium ions. Nature Communications, no. 9, 2018.

НОВЫЙ МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ, КАЛОРИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ЖИДКОСТЕЙ

В.Г.Гасанов, Зейналова А.Б., Алиева Г.А., Алиев Н.С., Муслимов А.Г.

**Азербайджанский Технический Университет*

E-mail: vgasanov2002@yahoo.com

Аннотация

В статье, используя только р-V-T зависимости жидкостей, решив известные уравнения термодинамики в дифференциальной и интегральной формах, вычислены изменения одной из термодинамических величин – энтальпии, а также используя принцип подобия определены изобарные и изохорные теплоемкости, скорость распространения звука в жидкостях при широких параметрах состояния и тем самым обоснован данный метод вычисления.

Используя р-V-T зависимости индивидуальных жидкостей, решив в определенных граничных условиях известные уравнения термодинамики в дифференциальной и интегральной формах, были вычислены изменения энтальпии, после чего используя принципы подобия, рассчитаны в широких параметрах состояния изобарическая и изохорическая теплоемкости, скорость распространения звука в жидкостях, а также был обоснован этот метод вычисления. Для обоснования этого метода было использовано уравнение термодинамики относящееся к энтальпии [1÷6].

В термодинамике энтальпия определяется как $u + pV$, где u – внутренняя энергия системы, p – внешнее давление над системой, V – удельный объем системы. Отметим, что энтальпия также является функцией состояния, и она одна из основных термодинамических величин определяющих состояние системы. Однако, определение абсолютного значения энтальпии сложно, а её изменение определяется следующим образом:

$$di = d(u + pV) = du + pdV + Vdp \quad (1)$$

При изотермическом процессе зависимость изменения энтальпии di от параметров состояния выражается следующим термодинамическим уравнением:

$$i(p_2T) - i(p_1T) = \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2)$$

А теперь раскроем интеграл, а точнее упростим это выражение. Все опытные исследования доказывают нелинейный рост удельного объема жидкости с ростом температуры, а также такое же нелинейное уменьшение его с ростом давления. Исследуемые нами углеводороды также относятся к нормальным жидкостям. С учетом этого положения, для упрощения данного выражения, примем следующее выражение для определения объема исследуемой нами жидкости

$$V = a_0 + a_1 \frac{T}{P} + a_2 \left(\frac{T}{P} \right)^2 \quad (3)$$

Здесь коэффициенты $\overset{\cdot}{a}_0, \overset{\cdot}{a}_1, \overset{\cdot}{a}_2$ определяются в зависимости от значений p, V, T .

Анализ и обработка графиков удельного объема жидкостей подтверждает в общем виде возможность такой зависимости.

Теперь, из выражения (3) при условии $p=const$, определим производную удельного объема по температуре $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a_1' \frac{1}{p} + 2a_2' \frac{T}{p^2} \quad (4)$$

Запишем этот результат, а также (3) - в (2) и раскроем интеграл:

$$\begin{aligned}
 i(p_2T) - i(p_1T) &= \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = \\
 &= \int_{p_1}^{p_2} \left[a_0' + a_1' \frac{T}{p} + a_2' \left(\frac{T}{p} \right)^2 - T \left(a_1' \frac{1}{p} + 2a_2' \frac{T}{p^2} \right) \right] dp = a_0'(p_2 - p_1) - a_2'T^2 \frac{p_2 - p_1}{p_1 \cdot p_2}, \quad (5) \\
 i(p_2T) - i(p_1T) &= \Delta p \left(a_0' - a_2'T^2 \frac{1}{p_1 \cdot p_2} \right)
 \end{aligned}$$

Здесь $\Delta p = p_2 - p_1$. Как видно из этого выражения, для вычисления изменения энтальпии для различных изотерм в интервале давления $p_2 - p_1$ из используемого нами уравнения состояния (3) коэффициенты a_0' и a_2' должны быть определены на основе опытных значений p , V , T .

Такое вычисление изменения энтальпии и анализ графиков результатов полученных этим методом для нескольких жидкостей показывает, что зависимость изменения энтальпии от температуры для индивидуальных жидкостей имеет вид показанный на рис.1.

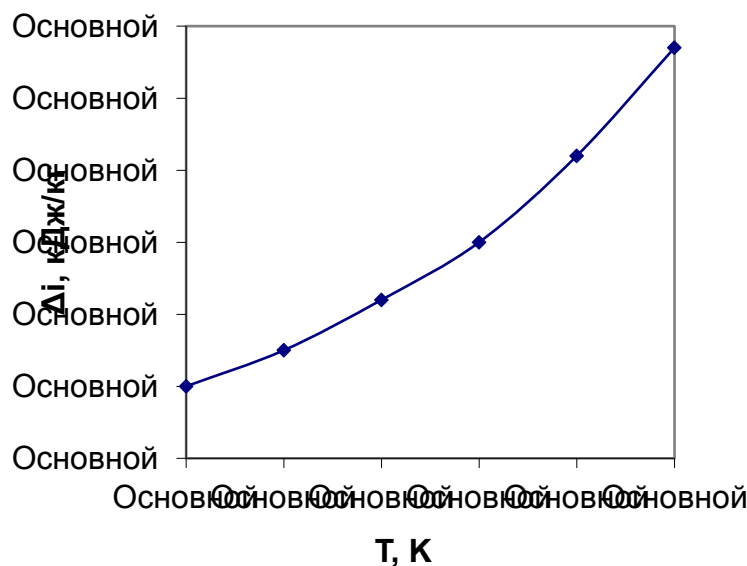


Рис.1. Зависимость изменения энтальпии от температуры

Между изменением энтальпии и изобарической теплоемкостью существует следующая термодинамическая зависимость:

$$c_p = \left(\frac{\partial(\Delta i)}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Пользуясь этим выражением можно вычислить зависимость изобарической теплоемкости от температуры по энтальпии. Однако эти результаты будут соответствовать одному значению давления. В результате мы по выражению (3) получим температурную зависимость c_p при $p = \text{const}$. Для определения c_p при различных температурах и давлениях, а точнее для определения влияния на c_p , в том числе и давления, мы используем следующую термодинамическую зависимость.

$$c_p(p_2 T) - c_p(p_1 T) = -T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dp \quad (7)$$

Для упрощения данного интеграла предположим, что зависимость удельного объема жидкости (V) от температуры при $p = \text{const}$ определяется следующим выражением.

$$V = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 \quad (8)$$

Здесь C_0 , C_1 , и C_2 – определенные постоянные.

Определив из этого выражения $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)$, и подставив его в (7) получим:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) = 2C_2 \quad (9)$$

$$c_p(p_2 T) - c_p(p_1 T) = -T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dp = -T \cdot 2C_2 (p_2 - p_1) \quad (10)$$

$$c_p(p_2 T) = c_p(p_1 T) - 2C_2 T \cdot \Delta p \quad (11)$$

Здесь $\Delta p = p_2 - p_1$.

На основании последнего выражения можно вычислить изобарическую теплоемкость для различных температур и давлений. Отметим, что изобарическая теплоемкость при низких давлениях ($c_p(p_1 T)$) вычисляется, как отмечалось выше, по энтальпии.

Рассчитав на основе этой схемы c_p при различных параметрах состояния, для расчета изохорической теплоемкости жидкости (c_v) мы использовали следующий метод.

Для подобных термодинамических систем предложено следующее выражение:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{K}{\mu \cdot c_p}, \quad (12)$$

где $K = 56,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$.

Здесь μ – мольная масса жидкости. Если использовать известные значения изобариче-

ской теплоемкости, то сможем определить отношение $\frac{c_p}{c_v}$ относительно c_p . Определив значе-

ния этого отношения при различных температурах и давлениях, мы на основании значений c_p определим $c_v(p, T)$.

Рассчитав изохорическую теплоемкость, мы выяснили рациональность данного метода.

$$C_T = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{V}{\beta_T}}, \quad (13)$$

где β_T - коэффициент изотермической сжимаемости жидкости, C_T – изотермическая скорость звука.

Выше приведен метод определения c_p/c_v . При этом β_T находится из термического уравнения состояния. Для определения, на сколько представленная нами схема расчета пригодна, должна быть выбрана такая индивидуальная жидкость, чтобы было возможным сравнение рассчитанных значений изобарической теплоемкости данной жидкости с опытными данными. Поэтому, для определения пригодности предоставленной схемы расчета нами была использована вода. Отметим, что p - V - T зависимость воды экспериментально исследована и имеются экспериментальные данные относительно зависимости ее изобарической теплоемкости от температуры.

На основании экспериментальных данных p - V - T зависимости приведенных выше спиртовых растворов проанализирована плотность, составлено уравнение состояния. На основании уравнения состояния получено термодинамическое дифференциальное уравнение. Отсюда были определены c_p , c_v и скорость звука водного раствора при $p=10$ МПа.

Методом гидростатического взвешивания экспериментально исследована плотность н.октана в интервале температур 298,15-573,15К и давлений 6-39 МПа и определено свыше 100 значений плотности.

Анализ экспериментальных значений плотности сделал возможным предложить такое термическое уравнение состояния (14):

Таблица 1.

Экспериментальные значения плотности ρ , кг/м³ н.октана

p	ρ	p	P	p	ρ	p	ρ	p	ρ	p	P	p	P
$T = 298,15$ K		$T = 323,15$ K		$T = 348,15$ K		$T = 373,15$ K		$T = 398,3$ K		$T = 423,15$ K		$T = 448,15$ K	
49,8 70	1015 ,4	48,8 70	978, 5	48,8 50	972, 1	49, 620	984, 1	48,9 50	966, 4	48,7 12	945, 4	48, 740	924 ,6
30,1 20	1012 ,4	30,1 53	976, 3	30,0 19	970, 4	30, 013	978, 6	30,3 21	960, 6	30,1 57	939, 9	29, 389	917 ,1
20,0 95	1002 ,2	22,8 40	974, 4	22,7 90	961, 5	25, 111	976, 5	25,4 50	958, 3	24,5 87	937, 3	24, 895	914 ,6
15,0 76	1007 ,1	19,5 02	972, 5	19,4 03	966, 3	21, 210	974, 3	20,2 46	953, 8	19,7 97	934, 8	20, 438	911 ,9
10,2 88	1006 ,2	16,4 53	970, 5	16,0 96	964, 2	16, 160	972, 1	15,3 44	953, 4	15,0 72	932, 2	15, 362	908 ,9
5,04 10	1005 ,3	11,5 66	968, 4	11,3 95	962, 2	11, 074	969, 6	10,1 22	950, 8	10,0 97	929, 5	10, 116	905 ,6
3,00 21	1004 ,4	8,39 6	967, 0	8,56 0	961, 1	8,2 09	968, 0	5,50 4	948, 2	6,20 6	926, 7	5,3 05	902 ,6
2,08 50	1003 ,2	4,92 9	960, 6	4,19 6	960, 2	6,0 71	966, 5	2,99 5	947, 1	3,00 2	925, 6	2,9 48	901 ,2
1,00 62	1002 ,3	1,12 67	965, 7	1,12 70	959, 4	1,6 136	965, 1	0,64 1	946, 0	0,64 9	924, 1	0,9 84	899 ,8
$T = 473,15$ K		$T = 498,15$ K		$T = 523,15$ K		$T = 548,15$ K		$T = 573,3$ K		$T = 598,15$ K			

49,130	900,4	49,44 5	873,6	49,34 5	844,2	49,6 25	811,2	48,95 6	771,4	49,17 1	725 ,2
30,021	892,3	30,00 3	865,3	29,09 7	834,7	30,0 07	800,3	29,98 7	761,2	30,00 0	715 ,4
25,420	889,5	25,36 9	861,6	25,79 3	830,0	26,5 24	795,0	24,90 9	753,9	27,69 8	711 ,0
20,784	886,3	20,34 8	857,6	20,52 9	825,6	20,6 36	789,5	20,34 9	746,7	25,11 7	705 ,7
15,586	882,8	15,69 8	853,8	15,66 4	820,9	15,3 30	782,8	18,00 2	742,5	22,78 3	700 ,6
10,628	879,4	10,21 0	849,3	10,75 8	815,5	13,4 32	780,4	15,62 5	738,6	20,27 1	694 ,4
8,027	877,6	7,998	847,2	8,768	813,7	10,5 92	776,4	13,60 2	735,0	17,86 3	688 ,0
5,302	875,5	5,009	844,4	6,524	812,6	8,47 5	773,2	11,03 1	729,8	15,42 2	681 ,2
1,947	873,0	2,626	842,4	4,189	808,8	6,33 9	770,3	8,878	725,3	12,12 9	670 ,6

Таблица 2.

**Сравнение экспериментальных значений для н.октана
с данными полученными из уравнения состояния**

p, Мпа	$\rho_{оп}$, кг/м³	ρ, кг/м³	$\Delta\rho$, кг/м³	$\Delta\rho$, %
<i>T = 323,15 K</i>				
30,011	976,3	976,42	-0,12	-0,12
15,856	970,5	970,64	-0,14	-0,14
0,6123	965,7	965,85	-0,15	-0,15
<i>T = 373,15 K</i>				
30,096	978,6	978,73	-0,13	-0,13
20,316	974,3	974,43	-0,13	-0,13
0,6132	965,1	965,20	-0,10	-0,10
<i>T = 423,15 K</i>				
29,517	939,8	939,99	-0,19	-0,18
19,797	934,8	935,00	-0,20	-0,19
0,6419	924,1	924,22	-0,12	-0,11

Таблица 3.

Зависимость коэффициентов уравнения (14) от температуры

T, K	$a_0 \left(\frac{м^3}{кг} \right)$	$a_1 \left(\frac{Дж}{кг \cdot K} \right)$	$a_2 \left(\frac{м^3}{кг} \right)$
298,15	0,00095	1,006	-2079,3
448,15	0,001050399	0,69038	-0,552043

$$\nu = a_0 + a_1 \frac{T}{P} + a_2 \frac{T^2}{P^2}, \quad (14)$$

где a_0, a_1, a_2 постоянные величины для каждой изотермы. Значения этих постоянных для раствора 8,2 г/л приводим для двух температур.

Выражение (14) описывает экспериментальные значения плотности с точностью 0,03-0,05%.

Используя выражение (14) можно определить изменение энтальпии спиртовых растворов. Используем следующее термодинамическое уравнение [4÷6]:

$$I(p_2T) - I(p_1T) = \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \cdot \frac{\partial V}{(\partial T)p} \right] dp \quad (15)$$

Для упрощения этого уравнения запишем значения V и $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ из выражения (14) в уравнение (15), и получим

$$\begin{aligned} I(p_2T) - I(p_1T) &= \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \cdot \frac{\partial V}{(\partial T)p} \right] dp = \\ &= \int_{p_1}^{p_2} \left[a_0 + a_1 \frac{T}{p} + a_2 \frac{T}{p_2} - T \left(a_1 \frac{1}{p} + 2a_2 \frac{T}{p_2} \right) R \right] dp = \Delta p \left(a_0 + a_2 \frac{T^2}{p_1 \cdot p_2} \right) dp \end{aligned}$$

Таким образом, для определения изменения энтальпии спиртовых растворов при изотермическом процессе, используем следующее эмпирическое уравнение:

$$\Delta i = i(p_2T) - i(p_1T) = \Delta p \left(a_0 + a_2 \frac{T^2}{p_1 \cdot p_2} \right) \quad (16)$$

Ниже приведены данные по изменению энтальпии н.октана для различных температур при давлении $\Delta p = 10 \text{ МПа}$.

Таблица 4.

Зависимость изменения энтальпии от температуры

T, K	273	303	333	363
$\Delta i \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \right)$	29,10	114,10	198,60	285,40

Эти табличные данные можно выразить следующей эмпирической формулой:

$$\Delta i = 0,0005T^2 + 2,49T - 691,83, \quad \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \right) \quad (17)$$

Используя выражение (17) вычислим изобарическую теплоемкость н.октана из следующей термодинамической формулы [5÷6]:

$$c_p = \left(\frac{\partial(\Delta i)}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

учтем (17) в (18):

$$c_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} (0,0005T^2 + 2,49T - 691,83) \right)_p \quad (19)$$

Из выражения (19) была вычислена изобарическая теплоемкость н.октана для нескольких температур. Эти значения вычислены при давлении $\Delta p = 10 \text{ МПа}$.

Таблица 5.

Зависимость изобарической теплоемкости от температуры

T, К	298,15	348,15	398,15	448,15
$c_p \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right)$	2,791	2,841	2,891	2,941

При определении C_p для других давлений мы использовали следующую термодинамическую зависимость [5÷6]:

$$c_p(p_2T) - c_p(p_1T) = -T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right) dp \quad (20)$$

Здесь можно принять $c_p(p_2T) = c_p(10 \text{ МПа}, T)$. Значения $c_p(10 \text{ МПа})$ приведены в таблице выше. Теперь предположим, что зависимость удельного объема от температуры при изобарическом процессе ($p = \text{const}$) следующее:

$$V = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2 \quad (21)$$

Из (21) получим - C_0 , C_1 , и C_2 - постоянные.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 2C_2T$$

Выражение (20) примет вид:

$$c_p(p_2T) = c_p(10 \text{ МПа}, T) - 2C_2T^2 \cdot \Delta p \quad (22)$$

Значения C_2 для двух температур: $p_1 = 18,27 \text{ МПа}$; $p_2 = 27,49 \text{ МПа}$;

$$C_1 = 0,025133 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{К}^2} \right) \quad C_2 = 0,0201733 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{К}^2} \right)$$

Таким образом, из выражения (22) вычислена изобарическая теплоемкость н.октана в широкой области температур и давлений, и полученные результаты приведены в таблице 6.

Изобарическая теплоемкость н.октана, $c_p \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right)$

Таблица 6.

$\begin{matrix} p, \text{ МПа} \\ T, \text{ К} \end{matrix}$	0,1	10	18,27	27,49	38,0
298,15	2,800	2,791	2,779	2,775	2,754
348,15	2,905	2,841	2,829	2,817	2,800
398,15	3,006	2,891	2,879	2,864	2,844
448,15	-	2,941	2,923	2,892	2,888

После этого вычислили изохорическую теплоемкость данного раствора. Для этого использовали следующую зависимость [3]:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{K}{\mu \cdot c_p} \quad (23)$$

Здесь, $K=56,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, μ – молярная масса.

Вычисленные с помощью этого выражения значения изохорической теплоемкости приведены в таблице 7.

Экспериментальные данные плотности, а также данные по изобарической и изохорической теплоемкости, позволили также определить скорость распространения (W) волн звуковой частоты в 5% -ном спиртовом растворе. Для этого было использовано следующее термодинамическое выражение [6]:

Таблица 7.

Изохорическая теплоемкость 5% -ного водного раствора, $c_p \left(\frac{\kappa \text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right)$

$\begin{matrix} \text{р, МПа} \\ \text{Т, К} \end{matrix}$	0,1	10	18,27	27,19	38,04
298,0	1,977	1,908	1,839	1,816	1,781
348,0	2,479	2,253	2,027	1,930	1,864
398,0	2,870	2,496	2,113	1,949	1,940
448,0	-	2,740	2,503	2,394	2,326

$$W_T = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\nu}{\beta_T}}, \quad (24)$$

здесь β_T – коэффициент изотермического сжатия жидкости
 ν – удельный объем жидкости
 β_T -определили из уравнения состояния (1).

Таблица 8.

Скорость распространения $W \left(\frac{\text{м}}{\text{сек}} \right)$ волн звуковой частоты в н.октана

$\begin{matrix} \text{Р, МПа} \\ \text{Т, К} \end{matrix}$	0,1	10	18,27	27,49	38,0
298,15	1168	1313	1595	1938	2382
348,15	946	1176	1373	1696	2130
398,15	-	926	1192	1503	1802
448,15	-	784	966	1162	1407

Отметим, что предложенный метод вполне пригоден для расчета теплофизических свойств водных растворов сложного состава.

Литература:

1. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика, М., Госэнергоздат, 1956.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических веществ, Из-во Энергия, М., 1977.
3. Ивернева В.П. Физический практикум, Из-во технико-теоретической литературы, М., 1955.
5. Həsənov V.H., Nəziyev C.Y., Əliyev N.S. Metil spirtinin karbohidrogenlərlə qarışığında səs sürəti // AzTU, Elmi əsərlər fundamental elmlər, 2011, №1, cild X(37), səh.14-17
6. Гасанов В.Г. Скорость звука в углеводородах и спиртах и их растворах, методы измерения (монография): Баку, из-во «Элм», 2011, 240 с.

К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕРОДА

Аливердиев А.А.^{1,2}

¹ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, пр. Шамиля, 39, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

alivedi@mail.ru

Поведение углерода при высоких давлениях представляет интерес для большого числа фундаментальных и прикладных отраслей, включая астрофизику, планетологию, материаловедение, инженерию (в том числе в вопросах осуществления термоядерного синтеза с инерционным удержанием) и др. В частности, из-за трудности реализации эксперимента до сегодняшнего дня существуют лишь единичные свидетельства давно предсказанной теоретически металлизации жидкого углерода при давлениях порядка 4–10 мегабар. [1] В лабораторных условиях подобные давления могут быть достигнуты только посредством ударного динамического сжатия [2], в частности с использованием лазерного драйвера. [3-6].

Целью являлось моделирование таких экспериментов, что должно позволить:

- найти влияние лучистого транспорта, а также профиля лазерного импульса на возможную регулярную ошибку,
- сравнить полученные данные с результатами недавних экспериментов, и в конечном счете,
- уточнить табулированное уравнение состояния, в частности, принимая во внимания эксперименты, представленные в [7].

Ряд результатов был опубликован в относительно недавних работах [8-14]. В докладе приводится обзор по данным публикациям. В частности, обсуждаются:

- результаты анализа возможной регулярной ошибки в экспериментах по измерению уравнения состояния методом отражений на примере пористого углерода;
- результаты экспериментального наблюдения скачкообразного изменения отражающей способности углерода при мегабарных давлениях как свидетельство возможной металлизации.

Анализ полученных результатов показал, что при использовании гаусовского профиля лазерного излучения при интенсивностях лазерного излучения порядка 10^{14} Вт/см² и геометрии мишени, использованной в [7], длительность импульса (на уровне половины амплитуды) не более 300 пс. [10]

Моделирование процессов, протекающих при эксперименте посредством гидрокода MULTI [14] позволило оптимизировать дизайн мишени и соответствующую конкретной мишени энергию лазерного импульса. Результаты численного моделирования также использовались в интерпретации экспериментальных данных.

Проведен комплексный (с использованием различных экспериментальных и численных техник) анализ результатов, позволяющий судить об адекватности и точности методики. Наблюдалась металлизация при давлении 2.6 ± 0.4 Мб и температуре 14 ± 2 тысяч К. [12,13]

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность профессору Д. Батани и соавторам рассмотренных совместных публикаций за плодотворную совместную работу.

Литература:

1. Grumbach M. P. and Martin R., Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B, 1996, v. 54, p. 15730-15741.
2. Зельдович Я.Б. и Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963, 632 с.
3. 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.
4. 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.
5. 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
6. Aliverdiev A., Batani D., Benocci R., Dezulian R., Amirova A., Ragimkhanov G., Krousky E., Ullschmied J., Skala J., Dudzak R., Jakubowska K. About laser shocks dynamics for complex focal spots and structured targets // J. Phys.: Conf. Ser., 2018, **946**, 012013
7. Batani D., Strati F., Stabile H., Tomasini M., Lucchini G., Ravasio A., Koenig M., Benuzzi-Mounaix A., Nishimura H., Ochi Y., Ullschmied J., Skala J., Kralikova B., Pfeifer M., Kadlec Ch, Mocek T, Präg A, Hall T, Milani P, Barborini E, Piseri P. Hugoniot data for carbon at megabar pressures // Phys. Rev. Lett., 2004, v. 62, p. 065503.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Paleari S., Batani D., Benocci R., Shigemori K., Hironaka Y., Kadono T., Shiroshita A. and Aliverdiev A., Liquid Carbon reflectivity in the Mbar regime // Europhysics Conference Abstracts, 2013, V. **37D**, P1.201 (1-4) (40th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Helsinki, Finland, July 1-5, 2013)
12. 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)

13. *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)
14. *Batani D., Jakubowska K., Sakaki T., Trela J., Benocci R., Neumayer P., Rosmej O.N., Verona C., Aliverdiev A.A.*, Carbon in the megabar pressure range: New experiment and calculations // Book of Abstracts of XXXIII International Conference on Equations of State for Matter March 1–6, 2018, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, Russian Academy of Sciences - Joint Institute for High Temperatures RAS - Institute of Problems of Chemical Physics RAS - Kabardino-Balkarian State University // Moscow & Chernogolovka & Nalchik, 2018, P. 54
15. *Ramis R. Meyer-ter-Vehn J. and Ramírez J.*, MULTI2D – a computer code for two-dimensional radiation hydrodynamics // Computer Physics Communications, 2009, v. 180, p. 977–994.

ФАЗОВОЕ ДРЕВО СИСТЕМЫ Li,K,Ca,Ba/F

Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н.

ФГБУН Филиал объединенного института высоких температур (Ф ОИВ Т РАН)
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И. Шамиля, 39а; e-mail: verdieva.z@mail.ru

Аннотация

С использованием методов разбиения многокомпонентных систем произведена триангуляция четырехкомпонентной системы сформированной из фторидов лития, калия, кальция и бария на стабильные фазовые ячейки. В результате установлено, что система разбивается четырьмя секущими треугольниками на четыре стабильных тетраэдра. Из выявленных секущих треугольников и тетраэдров построено фазовое дерево, имеющее циклическую структуру строения.

Повышенный интерес к исследованию солевых систем продиктован востребованностью современного материаловедения в новых композиционных материалах, обладающих заданными свойствами. Материалы, обладающие необходимыми свойствами можно разрабатывать из неорганических солей.

Уникальными свойствами, в этом отношении, обладают солевые эвтектические смеси. Например: низкая температура кристаллизации по отношению к ее составляющим, высокая энтальпия плавления, однофазность, хорошая растворимость и т.д. Поиск и разработка, таких композиций связаны с подбором сочетаний составляющих многокомпонентной системы (МКС) и их физико-химическому анализу.

Экспериментальному исследованию МКС предшествует ряд предварительных этапов: обзор по состоянию изученности элементов низшей размерности; критический анализ данных литературы; получение недостающих данных; триангуляция; формирование древ фаз, кристаллизаций и т.д. Триангуляция необходима для выявления стабильных составляющих симплексов, для исключения всевозможных химических реакций обмена и образования соединений между составляющими исследуемой системы.

В качестве объекта исследований выбрана четырехкомпонентная система Li,K,Ca,Ba/F. Выбор системы обоснован тем, что в ее состав входят фториды щелочных и щелочноземельных металлов, обладающие высокими значениями энтальпий фазовых переходов. Необходимость поиска невариантных составов и изучение их теплофизических характеристик, связано с тем, что они являются многофункциональными материалами и востребованы в возобновляемой энергетике (ВИЭ). Например, при создании установок на базе ВИЭ они могут быть использованы, как теплоаккумуляторы, теплоносители. В последующем накопленную энергию можно использовать для выравнивания пиковых нагрузок в ТЭС, обеспечения заданного интервала температур, в системах утилизации тепла.

Цель исследований – обзор данных литературы по состоянию изученности ограничивающих элементов, их критический анализ, создание базы данных необходимой для проведения дальнейших экспериментальных исследований, тетраэдрация системы на стабильные единичные составляющие, и формирование фазового древа четырехкомпонентной системы Li,K,Ca,Ba//F .

В элементы ограничения исследуемой системы входят шесть двухкомпонентных систем: Li,K//F ; Li,Ca//F ; Li,Ba//F ; K,Ca//F ; K,Ba//F ; Ca,Ba//F и четыре трехкомпонентные системы: Li,K,Ca//F ; Li,K,Ba//F ; Li,Ca,Ba//F ; K,Ca,Ba//F [1,2]. В четырехкомпонентной системе Li,K,Ca,Ba//F два двойных соединения конгруэнтного KCaF_3 и инконгруэнтного LiBaF_3 плавлений. В одной двухкомпонентной системе Ca,Ba//F непрерывный ряд твердых растворов с минимумом, в системе K,Ca//F две эвтектики, остальные с эвтектиками и переходными составами. Во всех трехкомпонентных системах по два невариантных состава по одной эвтектике и перитектике.

Диаграмма составов четырехкомпонентной системы Li,K,Ca,Ba//F представлена на рисунке 1.

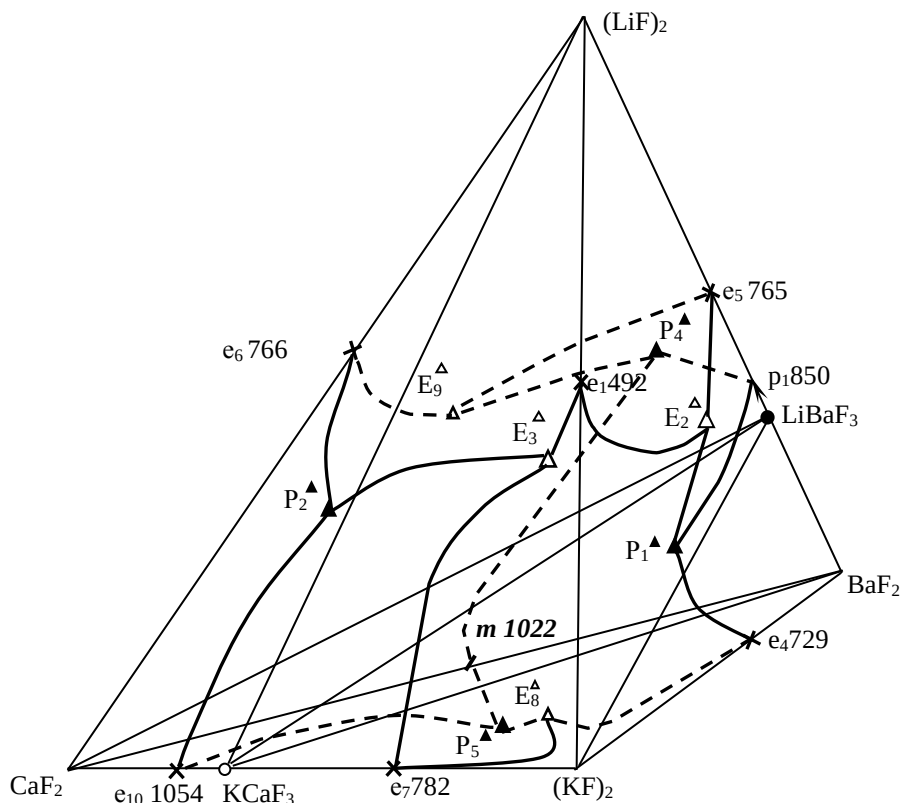


Рисунок 1. Диаграмма составов системы Li,K,Ca,Ba//F

Входными данными для тетраэдрации диаграммы составов системы Li,K,Ca,Ba//F на единичные составляющие, послужила информация о разбиении трехкомпонентных систем. Разбиение произведено с использованием теории графов, по методу, предложенному в [3].

Эта процедура осуществляется построением изначально произвольной матрицы смежности вершин системы Li,K,Ca,Ba//F . Для формирования произвольной матрицы смежности вершин исследуемой многокомпонентной системы, необходимо все составляющие компоненты системы и промежуточные соединения расположить в одинаковой последовательности по горизонтали и вертикали. Ноль в пересечении компонента строки и столбца означает, что на диаграмме составов компоненты системы не связаны между собой элементом стабильного комплекса, единица – ингредиенты системы связаны между собой элементом стабильного комплекса.

Далее, формируется рациональная матрица смежности вершин системы. Для этого необходимо, чтобы наименее связанные вершины тетраэдра оказались в верхних строках матрицы, что значительно сокращает число сомножителей в логическом уравнении. В данном случае нет необходимости в построении рациональной матрицы смежности вершин, так как в приведенной таблице наименее связанные вершины расположены в верхних строках, т.е. такая матрица и является рациональной (таблица 1).

Таблица 1.

Рациональная матрица смежности вершин системы Li,K,Ca,Ba//F

Ингредиенты	LiF (x ₁)	KF (x ₃)	CaF ₂ (x ₄)	BaF ₂ (x ₅)	KCaF ₃ (x ₆)	LiBaF ₃ (x ₇)	Σ^0
LiF (x ₁)	1	1	1	0	1	1	0
KF(x ₃)		1	0	1	1	1	0
CaF ₂ (x ₄)			1	1	1	1	0
BaF ₂ (x ₅)				1	1	1	0
KCaF ₃ (x ₆)					1	1	1
LiBaF ₃ (x ₇)						1	1

По данным матрицы смежности вершин составлено логическое уравнение $(X_1 + X_5) \cdot (X_3 + X_4)$, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин, решением которого получен набор графов $(X_1X_3 + X_1X_4 + X_3X_5 + X_4X_5)$ метастабильного комплекса системы Li,K,Ca,Ba//F.

Выписав недостающие вершины, для каждого графа метастабильного комплекса, получены следующие четыре тетраэдра, разделенных четырьмя секущими треугольниками (таблица 2).

Таблица 2.

Элементы метастабильного комплекса, стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения системы Li,K,Ca,Ba//F

№ п.п	Символы элементов метастабильного комплекса	Символы элементов стабильного комплекса и секущих сечений	Стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения
1	X ₄ X ₅	X ₁ X ₃ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ –(KF) ₂ –KCaF ₃ – LiBaF ₃
		X ₃ X ₆ X ₇	(KF) ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
2	X ₁ X ₄	X ₃ X ₅ X ₆ X ₇	(KF) ₂ – BaF ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
		X ₅ X ₆ X ₇	BaF ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
3	X ₁ X ₃	X ₄ X ₅ X ₆ X ₇	CaF ₂ – BaF ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
		X ₄ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
4	X ₃ X ₅	X ₁ X ₄ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ – CaF ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃
		X ₁ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ – KCaF ₃ – LiBaF ₃

Следует отметить, что если при разбиении многокомпонентной системы, число секущих элементов на единицу меньше, числа симплексов, то фазовое дерево имеет линейную форму. Если же в системе число симплексов (тетраэдров), равно числу секущих треугольников, то фазовое дерево имеет циклическую структуру строения. В данном случае, четыре тетраэдра и четыре секущих треугольника, следовательно, и фазовое дерево имеет циклическую структуру.

Из выявленных тетраэдров и секущих треугольников сформировано фазовое дерево, имеющее циклическую структуру строения (рисунок 2).

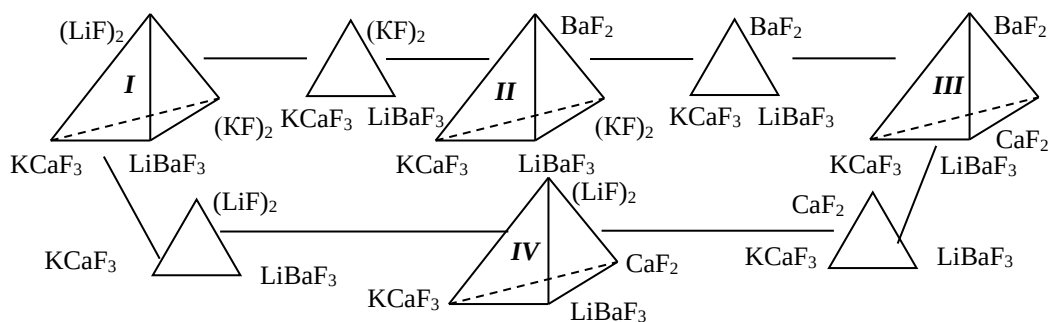


Рисунок 2. Фазовое древо системы Li,K,Ca,Ba//F

Заключение

1. Правомерность фазового древа, при отсутствии термодинамических данных (ΔH°_{298} ; ΔG°_{298}) промежуточных соединений в практике физико-химического анализа подтверждают рентгенофазовым анализом (РФА). В нашем случае нет необходимости в подтверждении правомерности фазового древа РФА, хотя в литературных источниках нет данных по ΔH°_{298} и ΔG°_{298} соединений KCaF_3 и LiBaF_3 . Это следует из того, что боковыми сторонами всех секущих элементов и тетраэдров, выявленных в процессе разбиения диаграммы составов системы Li,K,Ca,Ba//F, являются двухкомпонентными или квазибинарными системами, исключение здесь составляет система $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ образованная соединениями конгруэнтного и инконгруэнтного плавлений. Данная система исследована ранее [4] и подтверждено, что является квазибинарной системой.

2. Фазовое древо имеет циклическую форму строения, образованию, которого способствует система $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$. Взаимосвязь этих двух соединений не может изображаться на двухмерной развёртке граневых элементов четырехкомпонентной системы, так как относятся к разным трехкомпонентным системам, их сопряженность отображается на диаграмме составов системы Li,K,Ca,Ba//F (рисунок 1).

3. Наличие фазового древа значительно упрощает процесс планирования и проведения дальнейших экспериментальных исследований МКС, т.е. позволяет выбирать симплекс системы, где исключаются химические взаимодействия между исходными ингредиентами исследуемого объекта.

Литература:

1. 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.
2. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы) // В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 324 с.
3. Краева А.Г., Давыдова Д.С., Первикова В.Н. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм составов многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. №4. – С. 850-853.
4. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (многокомпонентные системы) // В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 392 с.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Г.Н.Наджафов, М.А.Талыбов, Л.А.Ахмедова-Азизова

Азербайджанский Технический университет

E-mail: misirkhantalibov@yahoo.com

Аннотация

В настоящей работе впервые приведены зависимости давлений от молярной концентрации растворов $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ до 60 МПа. Для вычисления этих параметров использованы модифицированное уравнение состояния. Полученные значения приведены в виде таблицы, а так же построены графики зависимости этих параметров от молярной концентрации.

Водные растворы электролитов используются как рабочие агенты в абсорбционных холодильных установках в различных областях химической промышленности. Изучение термодинамических свойств смесей для анализа взаимодействий ион-ион, ион-раствор, раствор-раствор всегда находилось в центре внимания. Смесь $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ также является одним из важных компонентов геотермальных солевых растворов.

Таблица 1

Исследования посвященные термодинамическим свойствам $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

I-ci müəllif	Ədəbiyyat	İl	Metod	Xassə	Xəta	Temperatur, T (K)	Təzyiq, p (MPa)	Konsentrasiya, m (mol·kg ⁻¹)
BKC ^a	[4]	1928		ρ		268.15 ÷ 413.15	0.1	2 ÷ 40 %
Pesce	[5]	1932	PM	ρ, n_D^{25}		298.15	0.1	$C_E = 0 \div 13.44$
Lyons	[6]	1954	P	ρ, η		298.15	0.1	$c = 0.03 \div 6$
Polyakov	[7]	1965	IP	ρ	0.08 %	293.15 ÷ 573.15	100 ÷ 1500 at.	10 %
Dunn	[8]	1966	MD	ρ, V_ϕ	$1 \cdot 10^{-5} \text{ g·ml}^{-1}$	298.15	0.1	0.001 ÷ 1
Ellis	[9]	1967		ρ, V_ϕ		323.15 ÷ 473.15	20 atm.	0.05 ÷ 1
Millero	[10]	1971	Xülasə	ρ, V_ϕ				
Perron	[11]	1974	AD	V_ϕ, ρ, c_p	$\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ q·sm}^{-3}$	298.15	0.1	0.01256 ÷ 0.328
Spitzer	[12]	1978	AD	V_ϕ, c_p		298.15	0.1	0.0203 ÷ 0.406
Alexin	[13]	1980	PM	p, ρ, T	0.008 %	298.15	0.101 ÷ 103.097	0.1044 ÷ 4.3872
Emara	[14]	1981	P	V_ϕ, ρ, k, u		298.15	0.1	$c = 0.02 \div 0.5$
Perron	[15]	1981	AK	ρ, c_p	0.05 %	298.15	0.1	0.05001 ÷ 6.4644
Tashima	[16]	1981	P	ρ	$\pm 0.0004 \text{ q·sm}^{-3}$	293.15 ÷ 343.15	0.1	0 ÷ 5.988
Kumar	[17]	1982	VBD	ρ, u, k	$\pm 3 \text{ ppm}$	298.15	0.1	0.0334 ÷ 7.4
Kumar	[18]	1983	VBD	V_ϕ, ρ, k, α	$\pm 3 \text{ ppm}$	278.15 ÷ 318.15	0.1	0.3334 ÷ 7.4488
Romankiw	[19]	1983	RBD	ρ	$2.796 \cdot 10^{-4} \text{ q·cm}^{-3}$	298.15 ÷ 318.15	1 atm.	0 ÷ 5.05
Isono	[20]	1984	VD	ρ	0.01 kg·m^{-3}	288.15 ÷ 428.15	0.1	0.05 ÷ 6
Gates	[21]	1985	VBD	ρ	$50 \cdot 10^{-6} \text{ q·cm}^{-3}$	298.15	0.1013 ÷ 40.71	0.0505 ÷ 4.98
Kumar	[22]	1986	VBD	ρ, V_ϕ	$0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	323.15 ÷ 473.15	20.27 bar	0 ÷ 6.4389
Kumar	[23]	1986	VBD	ρ, V_ϕ	$\pm 3 \text{ ppm}$	298.15	0.1	0.5 ÷ 4.5
Pepinov	[24]	1988	HÇM	ρ	0.02 %	298.15 ÷ 623.15	0.1 ÷ 35	1 ÷ 20 %
Gates	[25]	1989	VBD	ρ, V_ϕ	0.02 %	323 ÷ 600	0.101 ÷ 40.71	0.0497 ÷ 6.4244
Oakes	[26]	1995	VBD	ρ, V_ϕ		298.15 ÷ 523.15	70 və 400 bar ətrafında	0.242 ÷ 6.15

Если мы обратим внимание на анализ термодинамических свойств этой смеси (таблица 1), то увидим, что в этой области есть достаточно литературы. Но большинство из этих исследований проведены при малых интервалах параметров состояния. Особенно мало экспериментальных данных при высоких давлениях.

В представленной статье исследованы (p, ρ, T) свойства раствора $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $T = 298.15 \div 398.15 \text{ K}$, давлений $p = 0.1 \div 60 \text{ МПа}$ и молярных концентраций $m = 0.18388 \div 6.00687$. Измерения были проведены при помощи пьезометра постоянного объема.

Таблица 2

Значения (p , ρ , T) для раствора $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при различных молярных концентрациях и приближенных значениях давлений.

T/K	p/MPa							
	0.1	5	10	20	30	40	50	60
$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$								
$m=0.18388$								
298.15	1013.7	1015.8	1017.9	1022.1	1026.3	1030.5	1034.7	1038.8
323.15	1004.4	1006.4	1008.5	1012.5	1016.5	1020.6	1024.6	1028.6
348.15	991.2	993.2	995.3	999.3	1003.4	1007.5	1011.6	1015.7
373.15	975.0	977.1	979.2	983.5	987.7	992.0	996.3	1000.5
398.15	956.4*	958.5	960.8	965.3	969.9	974.4	979.0	983.5
$m=0.47423$								
298.15	1038.8	1040.9	1042.9	1047.1	1051.2	1055.3	1059.5	1063.6
323.15	1029.1	1031.1	1033.1	1037.1	1041.1	1045.0	1049.0	1053.0
348.15	1015.9	1017.9	1020.0	1024.0	1028.1	1032.2	1036.3	1040.3
373.15	1000.0	1002.1	1004.2	1008.5	1012.7	1016.9	1021.1	1025.4
398.15	981.6*	983.7	986.0	991.0	995.1	999.7	1004.3	1008.8
$m=1.59005$								
298.15	1127.6	1129.5	1131.4	1135.3	1139.1	1142.9	1146.8	1150.6
323.15	1116.6	1118.4	1120.2	1123.7	1127.3	1130.8	1134.4	1137.9
348.15	1103.5	1105.3	1107.1	1110.8	1114.4	1118.0	1121.7	1125.3
373.15	1088.4	1090.3	1092.2	1095.9	1099.7	1103.4	1107.2	1110.9
398.15	1071.9*	1073.8	1075.8	1079.8	1083.6	1087.3	1091.3	1095.2
$m=3.00344$								
298.15	1226.6	1228.2	1229.9	1233.2	1236.5	1239.7	1243.0	1246.3
323.15	1213.3	1214.8	1216.5	1219.8	1223.2	1226.5	1229.9	1233.2
348.15	1199.8	1201.4	1203.1	1206.4	1209.6	1212.9	1216.2	1220.0
373.15	1184.9	1186.7	1188.5	1192.0	1195.6	1199.1	1202.7	1206.3
398.15	1168.8	1170.7	1172.5	1176.3	1180.0	1183.7	1187.5	1191.2
$m=4.85170$								
298.15	1334.0	1335.6	1337.1	1340.2	1343.3	1346.4	1349.5	1352.6
323.15	1319.6	1321.1	1322.6	1325.7	1328.7	1331.7	1334.8	1337.8
348.15	1305.2	1306.7	1308.3	1311.4	1314.4	1317.5	1320.6	1323.6
373.15	1289.4	1291.1	1292.7	1296.1	1299.4	1302.7	1306.1	1309.4
398.15	1272.1	1274.1	1276.0	1280.2	1283.9	1287.8	1291.8	1295.7
$m=6.00687$								
298.15	1392.7	1394.0	1395.3	1397.8	1400.4	1402.9	1405.5	1408.0
323.15	1377.0	1378.4	1379.9	1382.7	1385.6	1388.4	1391.3	1394.1
348.15	1361.2	1362.7	1364.2	1367.1	1370.1	1373.1	1376.1	1379.0
373.15	1345.1	1346.7	1348.3	1351.5	1354.6	1357.8	1361.0	1364.2
398.15	1328.0	1329.9	1331.7	1335.4	1339.1	1342.8	1346.5	1350.2

Устройство экспериментальной установки и принцип работы приведено в [1]. Основным элементом экспериментальной установки является сферический пьезометр с внутренним диаметром 0.06м и толщиной стенки 0.03м. При параметрах состояния $T=293.15\text{K}$ и $p=0.1\text{MPa}$ объем пьезометра $350.13 \cdot 10^{-6}\text{m}^3$. Точность установки была проверена измерением плотности воды. Погрешности измерений параметров состояний: $\Delta T=\pm 3\text{mK}$ для температуры, $\Delta p=\pm 5 \cdot 10^{-2}\text{MPa}$ для высоких давлений, $\Delta p=\pm 5 \cdot 10^{-4}\text{MPa}$ для атмосферных давлений и $\Delta \rho=\pm 3 \cdot 10^{-2}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ для плотности.

При получении растворов был использован CaCl_2 производства немецкой фирмы «Merk». Технические характеристики CaCl_2 :

- состав $X_{\text{CaCl}_2} > 98\%$,
- наполнение водой за 24 часа, 20%,
- свободные вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2 < 0.2\%$,
- производственный номер 102378.

Таблица 3

a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}
$a_{10}=-3.960277082914196$	$b_{00}=465.2368895738778$	$c_{00}=-95.7543326012424$
$a_{11}=2.364985439927896$	$b_{01}=-735.7659115078492$	$c_{01}=219.3912124011633$
$a_{12}=-2.297192677926931$	$b_{02}=804.9474471229078$	$c_{02}=-316.3342590148772$
$a_{13}=1.084236677965811$	$b_{03}=-385.1567226335254$	$c_{03}=161.5325338313048$
$a_{14}=-0.2082838032538078$	$b_{04}=76.83567325060636$	$c_{04}=-32.58974065536027$
$a_{15}=0.01384668960276268$	$b_{05}=-5.344471051003636$	$c_{05}=2.255489178160482$
$a_{20}=0.006718274915042545$	$b_{10}=1.363639420626777$	$c_{10}=-0.6326628596841564$
$a_{21}=-0.004189310065700228$	$b_{11}=-1.045141211927259$	$c_{11}=1.003477929300484$
$a_{22}=0.004217855150521485$	$b_{12}=-0.1235977208379671$	$c_{12}=-0.3280357707923063$
$a_{23}=-0.002098175015168549$	$b_{13}=0.2949787661294862$	$c_{13}=-0.01114564935627558$
$a_{24}=0.4320396064279943 \cdot 10^{-3}$	$b_{14}=-0.08356911375713991$	$c_{14}=0.01780576527138107$
$a_{25}=-0.3085736200827762 \cdot 10^{-4}$	$b_{15}=0.006983695423140266$	$c_{15}=-0.001837093997577756$

Полученные экспериментальные данные (p , ρ , T) приведены в таблице 2. Было применено уравнение состояния, которое использовалось при исследовании других растворов.

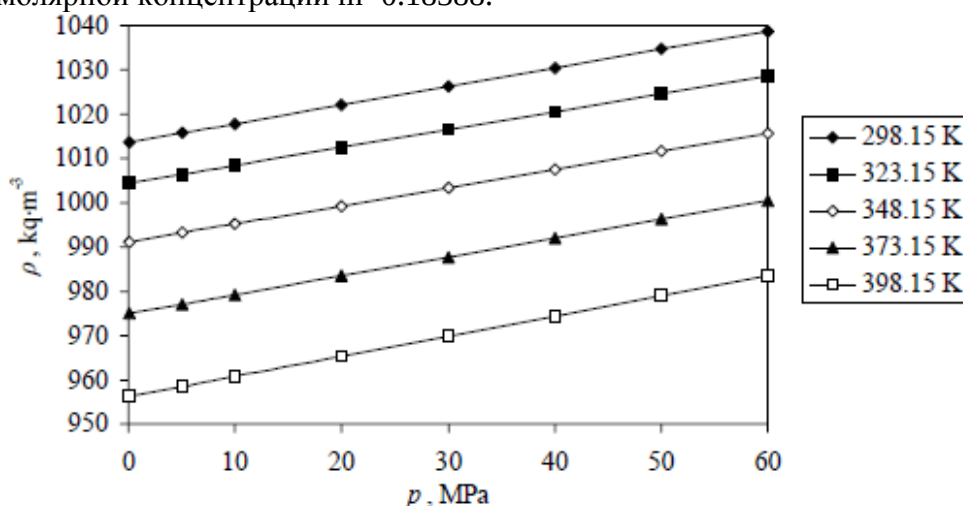
$$p = Ap^2 + Bp^8 + Cp^{12} \quad (1)$$

Здесь A , B и C коэффициенты уравнения состояния, зависящие от температуры и молярной концентрации следующим образом

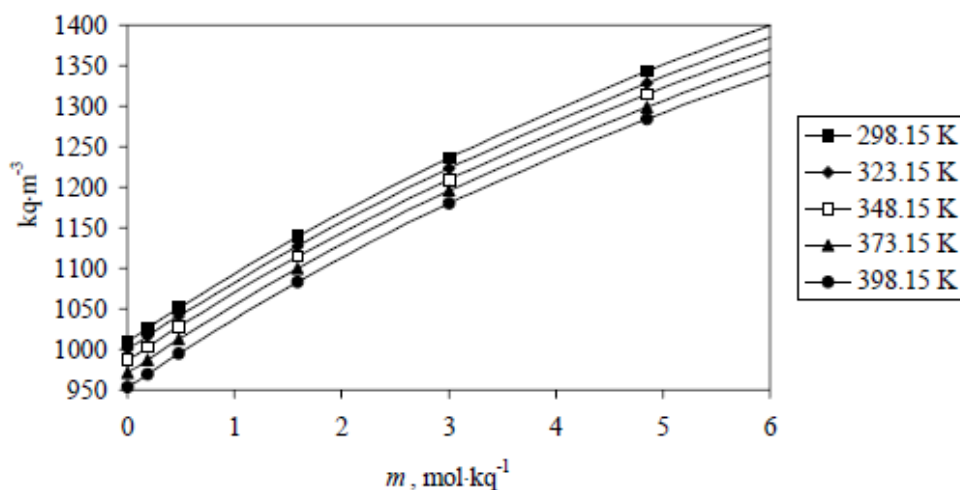
$$A = \sum_{i=1}^2 T^i \sum_{j=0}^5 a_{ij} m^j; \quad B = \sum_{i=0}^1 T^i \sum_{j=0}^5 b_{ij} m^j; \quad C = \sum_{i=0}^1 T^i \sum_{j=0}^5 c_{ij} m^j. \quad (2)$$

a_{ij} , b_{ij} и c_{ij} - коэффициенты полинома и приведены в таблице 3.

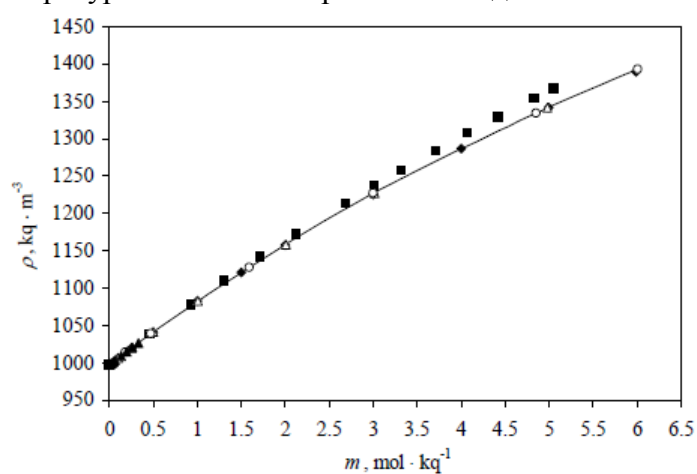
На рисунке 1 приведена зависимость плотности раствора $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ от давления при молярной концентрации $m=0.18388$.



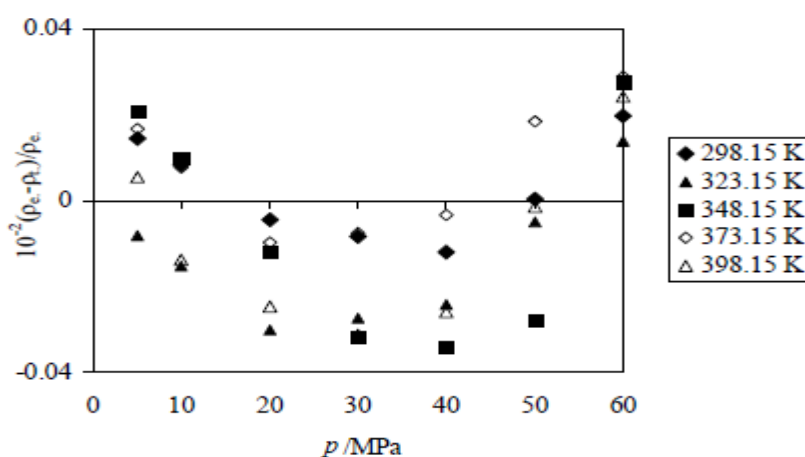
На рисунке 2 приведена зависимость плотности $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ от молярной концентрации при давлении 30 МПа



На рисунке 3 приведены сравнения результатов полученных для плотности раствора $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре $T=298.15\text{K}$ и $p=0.1\text{MPa}$ с данными из литературы.



На рисунке 4 приведены аналитические погрешности уравнения состояния при молярной концентрации $m=3.00344$



Литература

1. *Səfərov, C.T.* // Namizədlik dissertasiyası, 1993, Bakı, 200 səh.
2. *Wagner, W. and Pruiß, A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2002, 31, 387-535.
3. *Safarov, J.T., Shahverdiyev, A.N., Huseynova, S.H.* // J. Chem. Thermodynamics, 2003, 35, 137-144.
4. The International critical tables, vol. III. NY McGraw Hill. 1928.
5. *Pesce, G.* // Z. physikalische Chemie, 1932, A, 160, 295-300.
6. *Lyons, P.A. and Riley J.F.* // J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 5216-5220.
7. *Поляков Е.А.* // Прикладная геофизика, 1965, 163-180.
8. *Dunn, L.A.* // Trans Faraday Soc., 1966, 62, 2348-2354.
9. *Ellis, A.J.* // J. Chem. Soc. (A), 1967, 660-664.
10. *Millero, F.J.* // Chemical Reviews, 1971, 71, 2, 147-176.
11. *Perron, G., Desnoyers, J. E. and Millero, F. J.* // Can. J. Chem., 1974, 52, 3738-3741.
12. *Spitzer, J.J., Singh, P.P., McCurdy K.G. and Hepler L.G.* // J. Soln. Chem., 1978, 7, 2, 81-86.
13. *Alexin, O.S., Lvov, S.N., Zarembo, V.I.* // Geoximiya, 1980, 10, 1554-1557.
14. *Emara M.M. and Farid N.A.* // J. Indian Chem. Soc., 1981, 58, 474-478.
15. *Perron, G., Roux, A. and Desnoyers, J.E.* // Can. J. Chem., 1981, 52, 3049-3054.
16. *Tashima, Y. and Arai, Y.* // Memoris of the Faculty of Engineering, Kyushu University, 1981, 41, 3, 217-232.
17. *Kumar, A.* // J. Soln. Chem., 1982, 11, 12, 857-870.
18. *Kumar, A.* // J. Chem. Eng. Data, 1983, 87, 5504-5507.
19. *Romankiw, L. A. and Chou, M.* // J. Chem. Eng. Data, 1983, 28, 300 – 305.
20. *Isono, T.* // J. Chem. Eng. Data, 1984, 29, 45-52.
21. *Gates, J.A. and Wood, R.H.* // J. Chem. Eng. Data, 1985, 30, 44-49.
22. *Kumar, A.* // J. Soln. Chem., 1986, 15, 5, 409-412.
23. *Kumar, A.* // J. Chem. Eng. Data, 1986, 31, 1, 21-23.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И ЕЁ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНОВ

Магомедов М.М.–Ш.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН

Аннотация

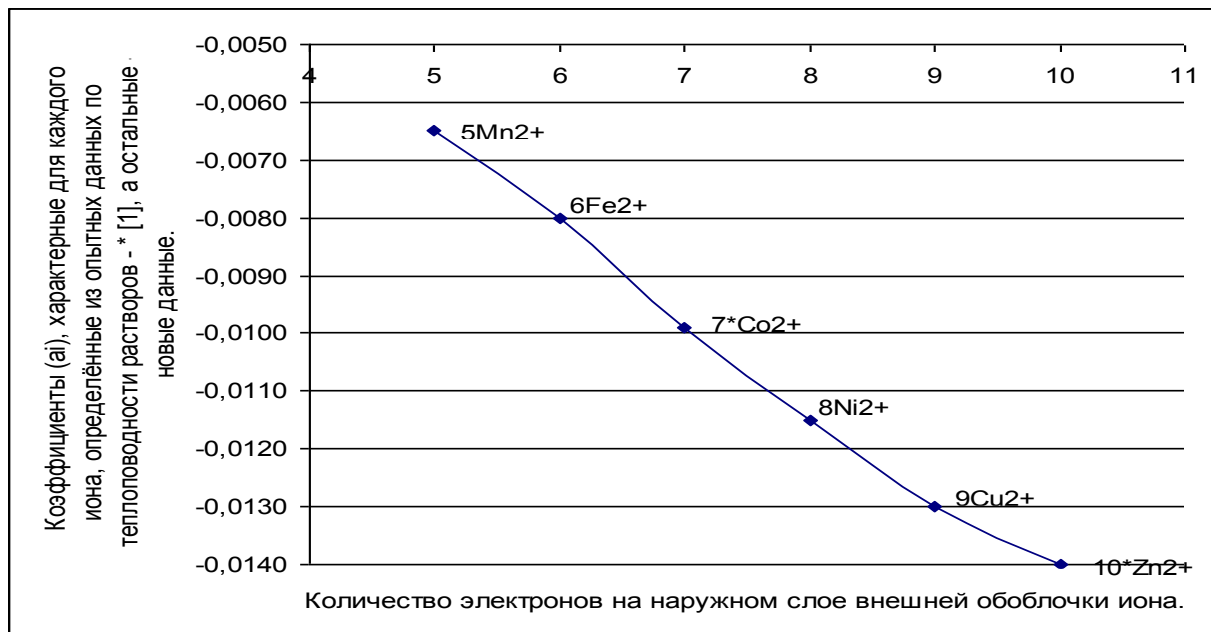
Установлены некоторые закономерности зависимости теплопроводности водных растворов солей от массы и числа электронов на внешней оболочке ионов.

Для водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ Ридель [1] предложил формулу для определения коэффициента теплопроводности водных растворов солей, кислот и щелочей при температуре 293 К

$$\lambda_{(N,T=293)}^{\text{Элек.}} = \lambda_{(T=293)}^{\text{H}_2\text{O}} + 1,163 \sum_i a_i N_i,$$

где $\lambda_{(N,T=293)}^{\text{Элек.}}$ и $\lambda_{(T=293)}^{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно теплопроводность, Вт/(м · К) электролита и воды при температуре 293 К; 1.163 – коэффициент перевода единицы измерения теплопроводности из ккал/(м × ч × град) в Вт/(м · К); a_i – коэффициенты, характерные для каждого иона, определённые из опытных данных по теплопроводности растворов; N_i – концентрация электролита, моль/л.

В таблице и на рисунке 1 представим ионы (5Mn^{2+} , 6Fe^{2+} , 7^*Ca^{2+} , 8Ni^{2+} , 9Cu^{2+} , 10^*Zn^{2+}), которые есть в водных растворах солей и установим как они влияют на теплопроводность раствора. Таблица была представлена в работе [4].



Примечание. Цифра перед ионом – количество электронов на наружном слое внешней оболочки иона.

Рис. 1. Зависимость характерных коэффициентов (a_i) от количества электронов на наружном слое внешней оболочки иона.

ВЫВОД. Если ионы (5Mn^{2+} , 6Fe^{2+} , 7^*Ca^{2+} , 8Ni^{2+} , 9Cu^{2+} , 10^*Zn^{2+}) имеют приблизительно равные радиусы, но отличаются количеством электронов на наружном слое внешней оболочки иона, то ион с большим числом электронов на наружном слое внешней оболочки иона имеет меньший характерный коэффициент (a_i), т. е. теплопроводность раствора ухудшается – (Таблица, рисунок 1, формула).

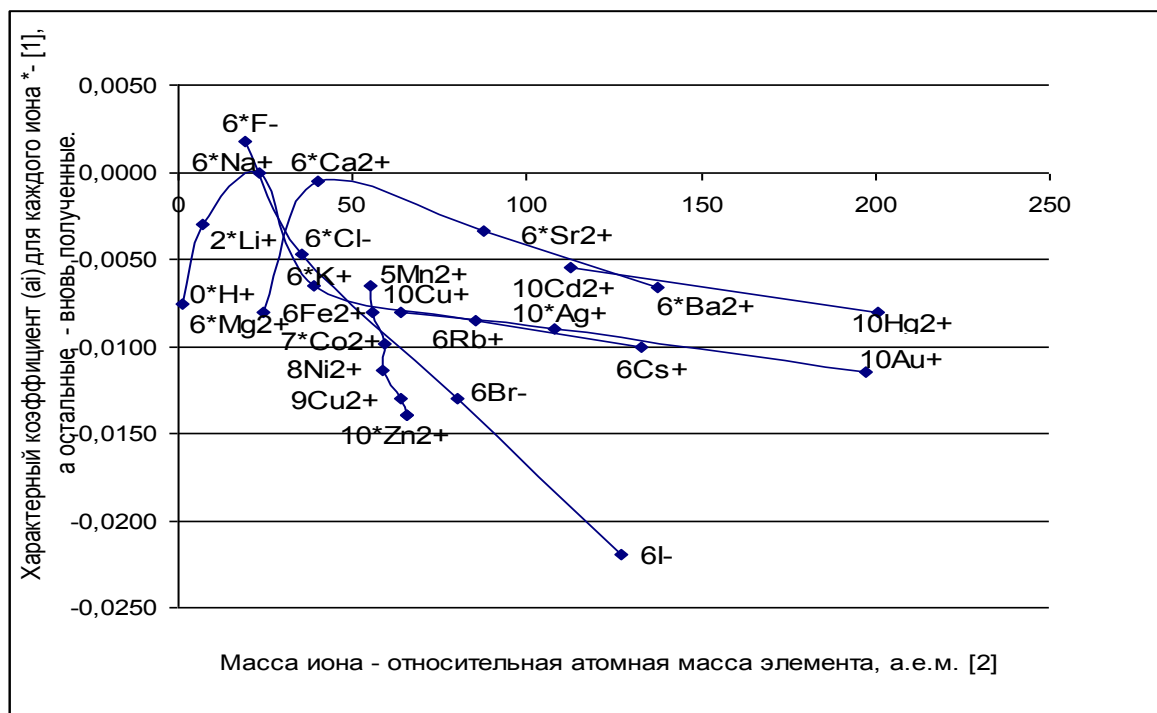


Рис. 2. Зависимость характерных коэффициентов (a_i) от массы ионов.

Выводы

1. Ионы, имеющие приблизительно равные массы и количества электронов на наружном слое внешней оболочки ионов (6Rb^+ и 6^*Sr^{2+}), (6Cs^+ и 6^*Ba^{2+}), (10Au^+ и 10Hg^{2+}), (10^*Ag^+ и 10Cd^{2+}), (10Cu^+ и 10^*Zn^{2+}), но разные по величине радиусы, т.е. радиусы однозарядных катионов (в скобках) больше, чем у двухзарядных, а соответственно отличаются и характерные коэффициенты (a_i) в зависимости от размеров ионов – (Рисунок 2, таблица, формула).

2. Если массы и радиусы ионов близки к массе и радиусу молекулы воды, то такие ионы незначительно влияют на теплопроводность раствора, а чем больше разница в размерах (в сторону увеличения или уменьшения), тем меньше теплопроводность раствора – (Рисунок 2, таблица).

Литература:

1. Riedel L. Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte // Chem. Ing. Techn. 1951. N 3. S. 59–64.
2. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Пятое издание / Под общей редакцией академика АН УССР А.Т. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
3. Магомедов У.Б., Магомедов М.М.-Ш. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от заряда ядра, массы иона и количества электронов на внешней оболочке иона // Естественные и технические науки. 2010. № 2(46). С. 108–112.
4. Алхасов А.Б., Магомедов М. М.-Ш., Магомедов У.Б. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от физических и химических свойств ионов // Естественные и технические науки. 2012. № 2.

УДК 38.33.19

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ВОДЫ

Ш.А.Магомедов, О.А.Маммаев, Ч.М.Чупалаев, Г.С.Расулов

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Email: Shamhal36@mail.ru

Аннотация.

Проведены масс-спектрометрические исследования изотопного состава водорода и кислорода вод различных генетических типов (морских, речных, дождевых, болотных, подземных и т.д.). Обобщив литературные и собственные экспериментальные данные изотопного состава вод в системе координат δD и DO^{18} построен график позволяющий по изотопному составу установить тип воды.

Подземные термальные, минеральные и промышленные воды представляют собой сложные многокомпонентные физико-химические системы, включающие минеральные и органические вещества, газы, микроорганизмы формирующиеся в определенных структурно-тектонических, литолого-стратиграфических и термодинамических условиях. Воды эти сформированы преимущественно за счет поверхностных (атмосферных и морских) и глубинных (магматических, вулканогенных и метаморфических) растворов, претерпевших различные преобразования в земной коре в периоды геологической истории.

Для оценки формирования и генезиса геотермальных вод в настоящее время широко используются изотопные методы и, в частности, определение содержания изотопов водорода и кислорода. Кислород имеет три стабильных изотопа $^{16}\text{O}=99,63\%$, $^{17}\text{O}=0,0375\%$ и $^{18}\text{O}=0,1995\%$, а водород два - $\text{H}=99,9852\%$ и $\text{D}=0,0148\%$. Наибольшую роль в геохимических исследованиях природных вод играют отношения стабильных изотопов водорода ($\text{D}/\text{H}=1/6700$) и кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=1/500$). Стабильные изотопы легких элементов (H, O, C и S) характеризуются большими величинами относительных изотопных вариаций, поэтому нашли широкое применение в различных областях геохимических исследований.

Широкий диапазон изменений изотопных вариаций водорода ($\delta\text{D}=0\div-150\text{‰}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}=-20\div+22\text{‰}$) и высокая степень точности измерения на масс-спектрометрах позволяет с высокой точностью определять величины естественных изотопных вариаций водорода и кислорода.

Фракционирование изотопов происходит в результате различного рода химических реакций и физических процессов:

1. Реакций изотопного обмена, приводящих к перераспределению изотопов некоторого элемента между различными молекулами, содержащими этот элемент. Например, реакции изотопного обмена кислорода между флюидами и карбонатными минералами по типу реакции $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2^{16}\text{O} \leftrightarrow \text{CaC}^{16}\text{O}_3 + \text{H}_2^{18}\text{O}$. В случае дегидратации глинистых минералов, выделяющиеся подземные воды тоже обогащаются тяжелым изотопом ^{18}O .

2. Односторонних реакций, скорость которых зависит от изотопного состава участвующих в реакции веществ.

3. Физических процессов, в которых разница в массах играет роль, например, испарения и конденсации, плавления и кристаллизации, адсорбции и десорбции, а также диффузии ионов или молекул, обусловленной наличием градиентов концентрации и температуры.

Изотопный состав кислорода и водорода в образце выражается с помощью величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD , характеризующих разность отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в образце и в стандарте SMOW. Эти величины измеряются в промилле:

$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обр}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}} \right] * 10^3 \right\} \quad (1)$$

$$\delta\text{D} = \left\{ \left[\frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{обр}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{ст}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{ст}}} \right] * 10^3 \right\}$$

Для международного стандарта SMOW (среднеокеаническая вода)

$$\text{D}/\text{H} = (155,75 \pm 0,05) * 10^{-6} \quad \text{и} \quad \text{O}^{18}/\text{O}^{16} = (2005,20 \pm 0,45) * 10^{-6}$$

Таким образом, положительные значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD свидетельствуют об обогащении образца ^{18}O и D относительно стандарта SMOW, тогда как отрицательные значения этих величин – об обеднении образца этими изотопами по сравнению со стандартом [1,3].

При испарении воды происходит преимущественное поступление ^{16}O и H в фазу пара, а ^{18}O и D концентрируются в жидкой фазе. Коэффициент фракционирования выражается через $\alpha = R_{\text{в}} / R_{\text{п}}$, (где $R_{\text{в}}$ и $R_{\text{п}}$ – изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H для воды и пара соответственно) и зависит от температуры. Так при испарении воды в равновесных условиях при 25°C значения коэффициентов разделения изотопов равны (2):

$$\alpha_{18} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{в}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{п}} = 1,0092$$

$$\alpha_{\text{д}} = (\text{D}/\text{H})_{\text{в}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{п}} = 1,074 \quad (2)$$

Применяя изотопные методы, успешно решают вопросы, связанные с выяснением генезиса термальной воды и возобновлением её запасов. Выявляют области питания подземных горизонтов, определяют температуру флюидов в глубинных резервуарах. Кроме того, с помощью изотопных методов контролируют процессы фазового разделения флюидов при подземном кипении и решают много других задач, связанных с поиском, разведкой и эксплуатацией высокотемпературных месторождений термальных вод.

Поверхностные и грунтовые воды горно-складчатых районов сильно облегчены по изотопному составу и близки к типичным для атмосферных осадков. Легкий изотопный состав основных речных вод Дагестана можно объяснить тем, что основным источником питания рек являются высокогорные ледники (р.Сулак $\delta\text{D} = -98,5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} =$

-9,6‰, р.Терек $\delta D = -83,2\text{‰}$, $\delta^{18}O = -8,71\text{‰}$, р.Самур $\delta D = -92,0\text{‰}$, $\delta^{18}O = -8,82\text{‰}$).

В таблице 1 ниже приведены наши экспериментальные данные изотопного состава вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья.

Таблица 1.

Экспериментальные данные изотопного состава вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья.

Месторождение, №скв.	Интервал перфорации, м	Возраст отлож.	δD , ‰ SMOW	$\delta^{18}O$, ‰ SMOW
Русский Хутор, №95	1710-1716	N ₁	-84,3	-6,4
СКВ.№96	1505-1511	N ¹	-87,5	-6,5
Скв.№103	1739-1741	N ¹	-83,5	-4,3
Сухокумское, СКВ.№69	3772-3978	T ₂	-45,2	+4,2
СКВ.№35	3277-3279	K ₂	-41,3	+6,1
Юбилейное, СКВ.№29	4439-4443	J ₁	-41,0	+7,6
СКВ.№13	4412-4413	T ₁	-50,0	+7,8
СКВ.№9	4576-4586	T ₁	-43,5	+6,4
Солнечная СКВ.№1	4484-4498	T ₁	-34,0	+7,8
СКВ.№2	4356-4364	T ₂	-40,5	+5,5
СКВ.№3	4480-4487	T ₂	-35,2	+8,2
СКВ.№38	4374-4383	T ₁	-36,3	+5,6
СКВ.№56	4364-4380	T ₁	-47,0	+6,2
Солончаковая СКВ.№2	4498-4505	T ₁	-33,0	+8,5
СКВ.№12	3936-3956	K ₁	-34,8	+5,4
СКВ.№15	4324-4350	J ₁	-35,6	+6,1
СКВ.№38	4374-4383	T ₁	-37,2	+5,4
Рифовая, СКВ.№4	4256-4275	T ₂	-42,5	+5,3
Центральная, СКВ.№3	3978-3997	K ₁	-38,4	+6,2
Таловая, СКВ.№6	4324-4356	T ₁	-43,7	+5,1
Кумухская, СКВ.№4	4247-4289	T ₁	-45,6	+6,4

Усредненные значения экспериментальных данных вариаций изотопных составов водорода и кислорода геотермальных вод для отложений различных геологических периодов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Усредненные значения экспериментальных данных вариаций изотопных составов водорода и кислорода геотермальных вод для отложений различных геологических периодов

Периоды геологические		δD , ‰ (SMOW)	$\delta^{18}O$, ‰ (SMOW)
Плиоцен-четвертичные отложения.		-104±7,6	-10,9±1,25
Миоценовые отложения		-85,1±2,4	-5,73±0,95
Мезозойские отложения	Мел	-48,8±2,1	+5,75±0,35
	Юра	-45,4±3,5	+6,85±0,75
	триас	-44,2±3,2	+6,82±1,45

К плиоцен-четвертичным отложениям приурочены холодные и слаботермальные (до 55-60°C) пресные подземные воды, которые по своему химическому составу являются типичными инфильтрационными водами и характеризуются сильно облегченным изотопным составом, как по водороду, так и по кислороду.

Воды миоценового комплекса слабоминерализованные (от 3-10 до 30 г/л) термальные воды с температурой 65-120°C. Химический и изотопный состав этих вод свидетельствует об их смешанном генезисе, наряду с седиментационными, в их составе большая доля инфильтрационных вод.

Геотермальные бассейны мезозойских отложений генетически представляют собой захороненные морские седиментационные воды с примесью древней инфильтрационной воды (до 20-30%) и воды, выделяемой при дегидратации глинистых минералов при высоких РТ условиях. В Терско-Кумском бассейне воды мезозойского комплекса по изотопному составу водорода и кислорода сильно не отличаются. Так, в водах меловых отложений $\delta^{18}\text{O}$ составляет $+(5,75 \pm 0,35)$, юрских $+(6,85 \pm 0,75)$, триасовых $+(6,82 \pm 1,45)\text{‰}$, а изотопный состав водорода в этих водах характеризуется довольно узким интервалом значений $\delta\text{D} = -(44,27 \div 48,61)\text{‰}$.

Итак, наряду с другими формами проявления зональностей (по площади и глубине, по химическому и газовому составу, по особенностям динамики и распределения температур и т. д.) в геотермальных системах наблюдается явно выраженная зональность изменения изотопного состава воды в зависимости от глубины и возраста отложений. С ростом глубины и возраста отложений вода обогащается тяжёлыми изотопами D и ^{18}O .

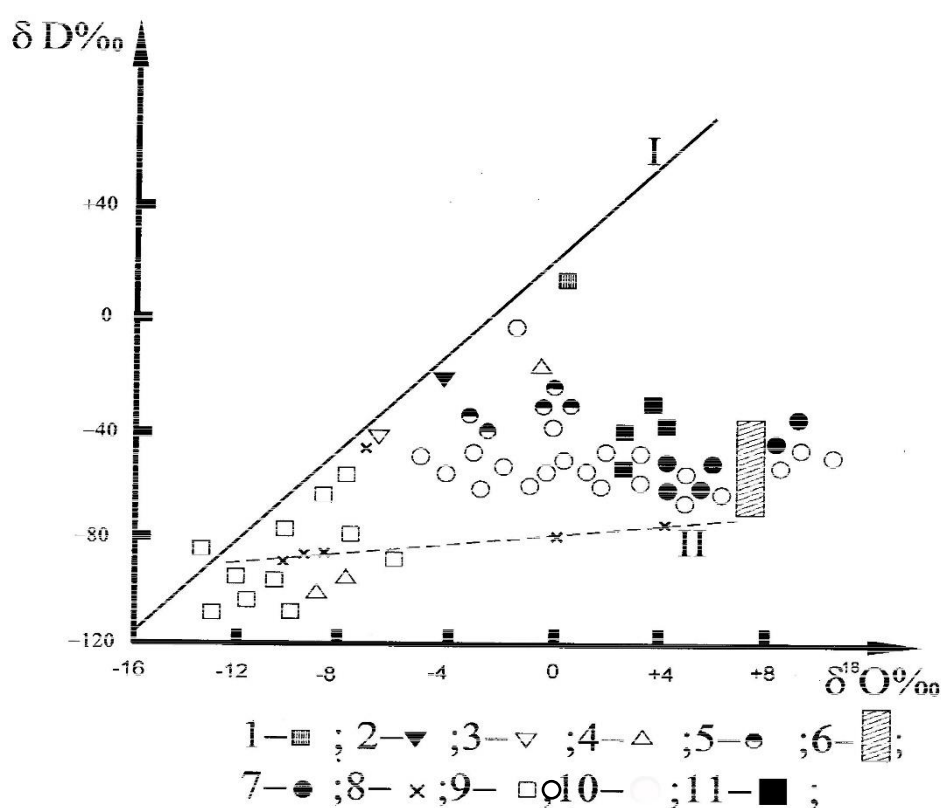


Рис 1. Вариации изотопного состава водорода и кислорода в природных водах Восточного Предкавказья.

(Воды: 1 – океанические, 2 – Каспийского и Черного морей, 3 – дождевые, 4 – речные, 5 – соляных озер, 6 – ювенильные, 7 – юрских рассолов, 8 – миоценовых рассолов, 9 – плиоцен-четвертичных отложений и источников зоны активного водообмена, 10 – меловые и 11 – пермо-триасовые рассолы.

Если нанести экспериментальные данные на график в системе координат δD и $\delta^{18}O$ (рис 1), то все точки ложатся ниже и справа линии Крейга, которая характеризуется уравнением $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$. Точки, соответствующие водам миоценовых и мезозойских отложений смещены вправо и ниже, что говорит об изменении исходного изотопного состава воды за длительное геологическое время при высоких РТ условиях в пласте. Наблюдается значительное смещение вправо изотопного состава по кислороду ^{18}O . Вода обогащается тяжелым изотопом кислорода ^{18}O за счет изотопно-обменных процессов с растворенными и окружающими породами и минералами, которые богаты ^{18}O .

Обобщая экспериментальные данные различных геотермальных месторождений можно построить график зависимости δD и $\delta^{18}O$ для вод различных генетических типов.

Обобщенный график приведен на рис.2. По изотопному составу воды неисследованного геологического месторождения по графику на рис.2 можно получить много полезной информации о геотермальном источнике: определить глубину залегания и возраст пласта, установить генетический тип воды и оценить возобновляемость её запасов, выявить область питания подземного горизонта, определить температуру флюидов в глубинных резервуарах и т.д.

В последние годы в глубоких горизонтах седиментационных бассейнов обнаружено широкое развитие опресненных вод. Суждения о генезисе этих вод остаются пока дискуссионными. Некоторые исследователи считают, что в данном случае изотопная диагностика может существенно помочь, так как уже сейчас она позволяет различать воды современной и древней инфильтрации, дегидратационные воды глинистых минералов, конденсатогенные воды, приуроченные к залежам углеводородов, и флюиды ювенильного происхождения.

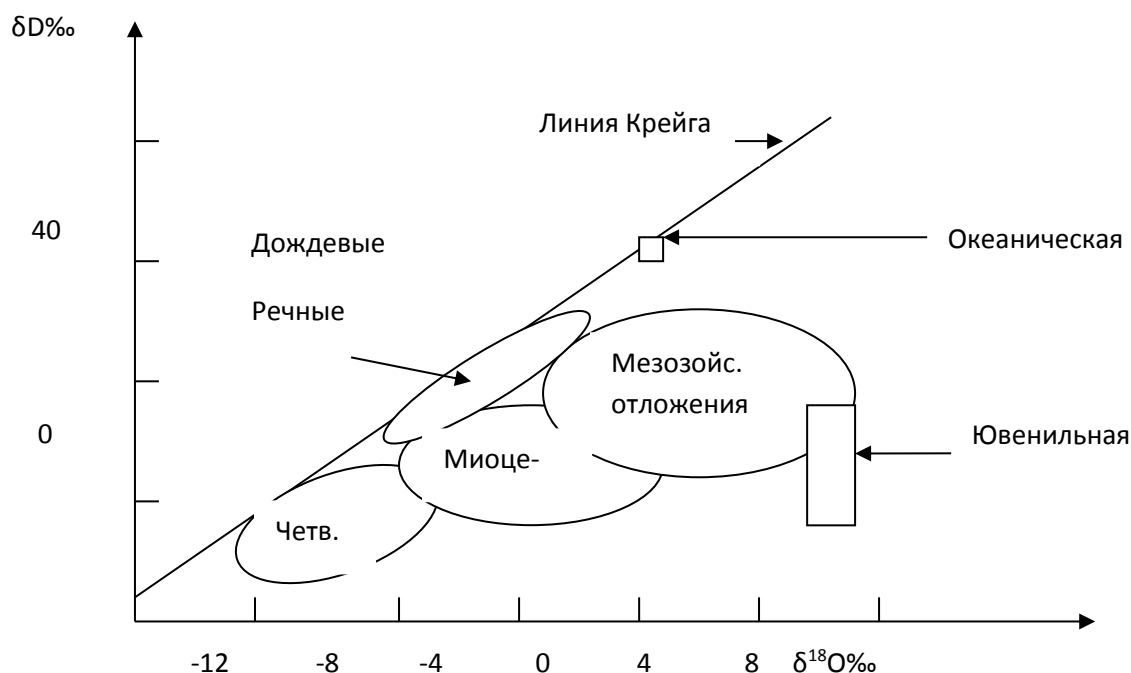


Рис.2 Вариация изотопного состава вод различных геологических периодов

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Геотермальные бассейны мезозойских отложений генетически представляют собой захороненные морские седиментационные воды с примесью древней инфильтрационной воды (до 20-30%) и воды, выделяемой при дегидратации минералов при высоких РТ-условиях.

Определенная доля ювенильной воды может образоваться и за счет восходящих флюидов в форме летучих компонентов, мигрирующих субвертикально вдоль глубинных разломов в фундаменте. По изотопному составу мезозойские воды характеризуются сильным изотопным сдвигом по кислороду ($\delta^{18}\text{O}$) вправо- в сторону утяжеления; $\delta^{18}\text{O}$ меняется в пределах от +1,0 до +9‰. Примесные воды как инфильтрационные, магматические, дегидратационные и ювенильные, попадая в пластовые воды морского генезиса, вызывают облегчение изотопного состава по водороду и утяжеление по кислороду.

2. Термальные воды среднемиоценовых отложений являются преимущественно инфильтрационными. При одинаковых физико-химических условиях в пласте, приуроченные к карбонатным коллекторам воды характеризуются относительно высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с водами терригенных коллекторов.

3. Подземные воды, зоны активного водообмена плиоцен-четвертичных отложений, по значениям δD и $\delta^{18}\text{O}$ полностью соответствуют питанию атмосферными и поверхностными источниками.

Литература:

- 1 Есиков А.Д. Изотопная гидрология геотермальных систем. М. «Наука». 1989. 195с.
2. Есиков А.Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М. Наука, 1980. 204с.
3. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М. «Наука». 2001. 257с.
4. Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод. Под редакцией С.С.Бондаренко, А.С.Вартаняна- М. «Недра». 1986. 509с.
- 5 Магомедов Ш.А., Мамаев О.А., Расулов Г.С. «Изотопный состав и генетические особенности вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья». Водные ресурсы. 2000. том.27.№2.с.148-151
6. Фор Г. Основы изотопной геологии (пер.с английского). М.»Мир». 1989

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ СКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ ХЛОРИДНОГО ТИПА

Атаев Д.Р.¹, Рамазанов А.Ш.^{1,2}

¹Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

²Дагестанский государственный университет

Аннотация:

Изучена зависимость степени извлечения лития свежееосажденным гидроксидом алюминия из геотермальной воды Берикейского месторождения сконцентрированного до насыщения по хлориду натрия от времени, рН и температуры среды. Установлены оптимальные условия извлечения ионов лития из сконцентрированной Берикейской воды.

Литий и его соединения, благодаря своим уникальным свойствам, за последние десятилетия приобрели исключительно большое значение в современном промышленном производстве, и стали неотъемлемой частью научно – технической революции. Комиссия Евросоюза составила список элементов, «критически важных» для европейской экономики. В каждый из них вошел литий – мягкий щелочной металл, относящийся также к категории легких редких металлов [1].

Из соединений лития наиболее широко используют карбонат (Li_2CO_3) – в электролизе алюминия, производстве стекла, керамики, литиевых аккумуляторных батарей. Другие соединения лития применяются в качестве консистентных смазок, а также в производстве

кондиционеров, холодильных установок. В химической промышленности наиболее востребованы литийорганические соединения, в частности, бутиллитий ускоряет реакцию полимеризации дивинила. Наиболее быстрыми темпами в последние годы растет потребление лития в производстве литиевых ионных и полимерных аккумуляторов [2].

Атомная промышленность была и остается основной областью применения лития, так как ${}^6\text{Li}$ является единственным промышленным источником для производства самого тяжелого изотопа водорода (трития) [3].

В военной технике литиевые материалы и полученный тритий применяются в качестве основных компонентов термоядерного оружия всех видов [4-5], и хотя эта область его использования существенно сократилась, однако, военно-промышленный комплекс и сейчас является одним из крупных потребителей литиевой продукции.

Сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются 12,66 млн. тонн, 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточено в пегматитовых рудах, а 78 % - в гидроминеральном сырье [6]. Производство лития и его соединений развивалось по двум направлениям: горнорудное производство на основе пегматитовых руд, преимущественно сподумена, и гидрометаллургическое производство с использованием природных рассолов, попутных вод месторождений полезных ископаемых, саларов и других видов гидроминерального сырья.

Природные воды в качестве сырья для извлечения лития привлекают все больше внимание в связи с тем, что, по сравнению с твердыми полезными ископаемыми, они обладают практически неисчерпаемыми запасами и имеют относительно низкую стоимость извлечения ценных химических соединений [7].

Исследование зависимости извлечения ионов лития из сконцентрированной геотермальной воды проводили сорбцией ионов лития аморфным гидроксидом алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) из геотермальной воды Берикейского месторождения предварительно очищенной от ионов магния и сконцентрированной 5 раз. Пятикратное концентрирование Берикейской воды (БВ) привело к увеличению плотности с 1.051 г/см^3 до 1.198 г/см^3 .

Ранее получены данные о зависимости степени сорбции ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из хлоридных растворов от pH (рис.1) [8].

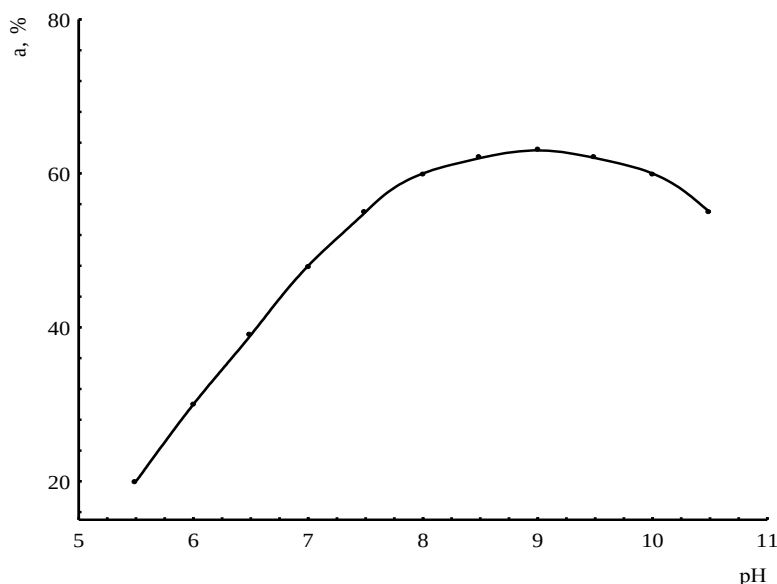


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 1,5 М раствора NaCl от pH

Нами исследована зависимость степени извлечения ионов лития из Берикейской воды сконцентрированной до насыщения по NaCl в интервале pH расола 8,7 – 10,0 (рис. 2).

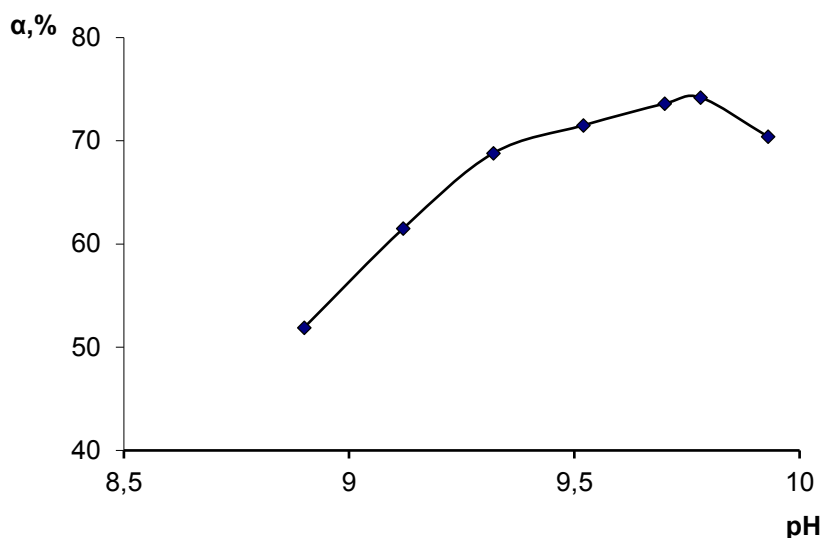


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из БВ сконцентрированной 5 раз от pH

Данный ход кривых может быть связан с тем, что при увеличении pH с 6,5 до 8,7 электрокинетический потенциал (ζ) поверхности $\text{Al}(\text{OH})_3$ снижается от +40 мВ до 0 мВ, а при дальнейшем увеличении pH происходит перезарядка поверхности $\text{Al}(\text{OH})_3$ и увеличение ζ -потенциала по абсолютной величине [9]. Таким образом, максимум адсорбции Li^+ наблюдается на отрицательно заряженной поверхности $\text{Al}(\text{OH})_3$. К дальнейшему снижению степени извлечения ионов лития приводит заметное растворение свежеосажденного $\text{Al}(\text{OH})_3$ при увеличении $\text{pH} > 9,6$. [10]

На основании зависимости иллюстрированной на рис.2 подобраны оптимальные условия для извлечения ионов лития из сконцентрированного 5 раз геотермального рассола: опыты проводили в статических условиях при термостатировании и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. При этом навеску свежеосажденного $\text{Al}(\text{OH})_3$ вводили в 1000 см³ рассола из расчета обеспечения в реакционной среде мольного отношения Li^+ к Al^{3+} равного 1:2, объем раствора щелочи натрия для синтеза сорбента брали в количестве необходимом для установления $\text{pH}=9,5$. На рис. 3 приведена зависимость степени извлечения ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из сконцентрированного геотермального рассола от температуры.

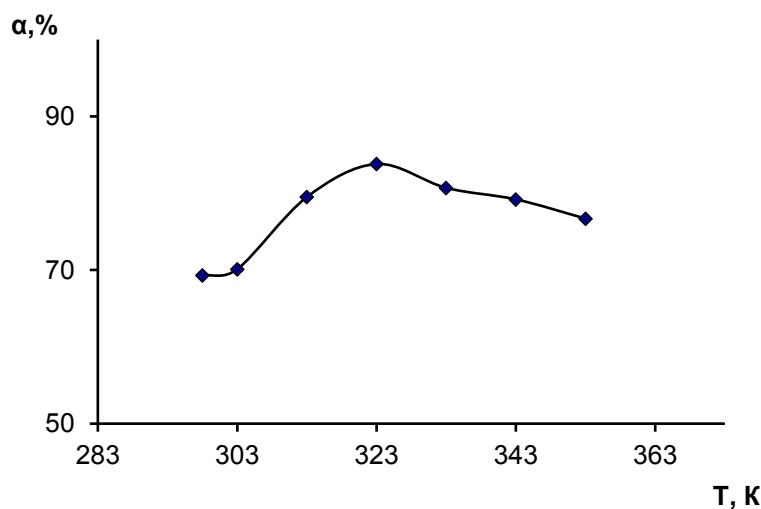


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из БВ сконцентрированной 5 раз от температуры

Из рис. 3 видно, что зависимость степени сорбции ионов лития на аморфном $\text{Al}(\text{OH})_3$ от температуры носит экстремальный характер. Это объясняется тем, что в системе одновременно протекают два процесса: сорбция лития и кристаллизация аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$, последний приводит к потере сорбционных свойств $\text{Al}(\text{OH})_3$. С повышением температуры скорость обоих процессов увеличивается, и по видимому при $T > 323 \text{ K}$ скорость кристаллизации аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ выше скорости сорбции ионов лития, что и приводит к снижению степени извлечения лития.

На рис. 4 приведена кинетика насыщения аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ ионами лития из сконцентрированного геотермального рассола при температуре 323 K .

Таким образом, в результате исследований установлено, что наиболее оптимальными условиями извлечения ионов лития аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из сконцентрированной геотермальной воды Берикейского месторождения при мольном отношении Li^+ к Al^{3+} равного 1:2 являются: pH среды 9,5; $T = 323 \text{ K}$; время проведения процесса сорбции 60 мин.

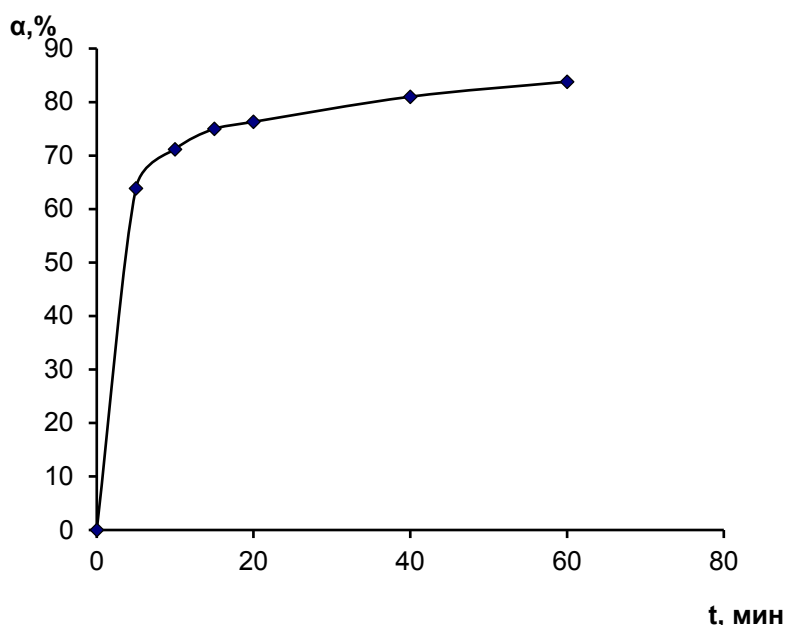


Рис. 4. Кинетика насыщения аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ ионами лития в сконцентрированной БВ при 323 K

Литература:

1. Наумов, А.В. О современном состоянии мирового рынка лития / А.Д. Рябцев, М.А. Наумова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2010. - №4. – С. 60-66.
2. Chegwiddden, J. Lithium supply – adequate to meet demand from automotive batteries? / J.Chegwiddden, R.Baylis // Intern. Minor Metals Conf. (Istanbul, April 27–29, 2009). - Istanbul, 2009. – P. 35.
3. Коцупало, Н.П. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. -Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. - 291 с.
4. Коган, Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы / Б.И.Коган. – М.: Наука, 1970. – 356 с.
5. Nicholson, P. Evaluating new direction for the lithium market / Nicholson P., K. Evans // J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1998. – V. 50, - N 5. – P. 27 – 29.
6. Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития: Аналитический обзор // ЦНИИАтоминформ, 1999. - 64 с.

7. Коцупало, Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья // Академическое изд-во «Гео», 2008. - 291 с.
8. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р. и др. Сорбционное извлечение лития из геотермальных вод хлоридного типа // Вестник Дагестанского научного центра. 2010. № 37. С.23-26.
9. Бабенко, Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенко. – М.: Наука, 1977. - 356 с.
10. Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Влияние физико-химических факторов на хемосорбцию лития свежесажженным гидроксидом алюминия их хлоридных растворов // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы VI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. 2013. Махачкала. С. 339-343

ОЧИСТКА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПОПУТНО ДОБЫВАЕМЫХ С НЕФТЬЮ ОТ ТОКСИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

^{1,2}Рамазанов А.Ш., ¹Каспарова М.А., ²Камалутдинова И.А.
¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»,
Махачкала, Россия, 367002, ул. М. Гаджиева, 43а,
²ФГБУН «Институт проблем геотермии» ДНЦ РАН,
Махачкала, Россия, 367030, пр. И. Шамиля, 39а.
E-mail: a_ramazanov_mail.ru

Аннотация

Изучен химический состав пластовых вод нефтяного месторождения Махачкала-Тарки. Установлено, что исследуемые воды относятся к минерализованным водам хлоридно-натриевого типа, по температуре низкопотенциальным (< 60⁰С); характеризуются высоким содержанием механических и растворенных примесей неорганической и органической природы, склонны к отложению карбонатных солей и обладают коррозионной активностью. По содержанию лития, натрия, йода, брома, бора данные пластовые воды могут быть отнесены к категории промышленных и являются удобной моделью для разработки и совершенствования способов извлечения ценных компонентов из хлоридно-натриевых вод. Для очистки от загрязняющих примесей пластовых вод месторождения Махачкала–Тарки от фенолов и других токсичных веществ предложена комбинированная технологическая схема.

Ежегодно вместе с нефтью на нефтяных промыслах извлекается огромное количество термальной минерализованной воды (ТМВ). Например, добыча нефти в Северном Дагестане составляет около 150 тысяч тонн в год. При обводненности нефтяных скважин месторождения более чем на 90 % объем ТМВ, добываемых попутно с нефтью, составляет примерно 1,5 млн. м³[1]. В идеале эти рассолы должны быть закачены в продуктивный пласт с целью поддержания пластового давления нефтяного месторождения и сохранения окружающей среды от загрязнения. Для этого требуются специально пробуренные нагнетательные скважины, высокая приемистость пласта и вода, соответствующая требованиям «ОСТ 39-225-88. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству».

В настоящее время ТМВ, попутно добываемые с нефтью, в основном, сбрасываются на поля фильтрации без какого-либо предварительного обеззараживания, что наносит огромный экологический ущерб окружающей среде, так как содержат высокие концентрации механических и растворенных загрязняющих веществ неорганической и органической природы. В тоже время ТМВ по содержанию лития, натрия, йода, брома, бора и других компонентов являются ценным комплексным гидроминеральным и теплоэнергетическим сырьем [2-7].

Наличие в исследуемых водах значительных количеств механических примесей минерального и органического происхождения и их коллоидно-дисперсное состояние, предопределяет необходимость предусмотрения в технологической схеме стадии очистки ТМВ от данных компонентов.

На примере геотермальных пластовых вод месторождения Махачкала–Тарки (табл. 1) опробованы два способа водоподготовки: фильтрация воды через безнапорный песчаный фильтр и коагуляционная обработка реагентами с последующей фильтрацией.

Таблица 1

– Состав пластовых вод месторождения Махачкала-Тарки

Показатель	Значение
pH	7,6
T, °C	50-55
ρ , г/см ³	1,017
Li ⁺ , мг/дм ³	20
K ⁺ ,	220
Na ⁺	10700
Mg ²⁺	83
Ca ²⁺	473
F _{общ}	23
Cl ⁻	17187
Br ⁻	94
I ⁻	42
HCO ₃ ⁻	528
H ₃ BO ₃	778
минерализация	30127
сухой остаток	29863
жесткость, мг.экв /дм ³	31
ХПК, мгО ₂ /дм ³	1248
Механические примеси	1040

Фильтрация через безнапорный фильтр не дает желаемого эффекта, т.к. происходит очистка только от грубодисперсных механических примесей и смолообразных продуктов, в то время как мелкодисперсная коллоидная взвесь проходит через фильтр. Попутная вода после такой очистки, содержит 250-300 мг/дм³ коллоидно-дисперсных частиц, что отрицательно сказывается на процессе ее очистки от токсичных растворенных органических веществ (РОВ) одним из физико-химических методов.

В связи с этим, опробован метод коагуляционной обработки, который широко используется в практике водоочистки и водоподготовки. В качестве коагулянта использована известь, как самый доступный и дешевый реагент, обладающий кроме того высоким эффектом очистки. Оптимальный расход извести определяли экспериментально методом пробного коагулирования в цилиндрах объемом 1 дм³; дозирование проводили 20 %-ным раствором известкового молока. Состав и качество попутной воды, подвергшейся обработке различными дозами извести, представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты обработки попутной воды известью

№ п/п	Доза извести, мг/дм ³	рН	ХПК*, мгО ₂ /дм ³	Содержание, мг/дм ³			Масса осадка, мг
				фенолов	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	
1.	0	7,0	78,4	3,6	89,0	530,0	-
2.	560	9,4	65,9/16	3,4/5,7	11,6/87	0,0	750
3.	1120	11,7	58,8/25	3,35/6,9	0,0/100	0,0	1323
4.	1680	12,3	54,9/30	3,35/6,9	0,0/100	0,0	1520

Примечание: в знаменателе – степень очистки, %; *ХПК определен перманганатным методом.

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о целесообразности предварительной обработки попутной воды известью (активность по СаО – 96 %) из расчета 1,1-1,5 кг/м³ очищаемой воды. Время дозирования извести – 30 минут, время отстаивания – 60 минут. При этом происходит полная очистка воды от механических примесей, гидрокарбонатов, магния, на 30 % снижается общее содержание РОВ, однако, содержание фенолов практически не уменьшается, что свидетельствует о необходимости дополнительного включения в схему очистки одного из эффективных физико-химических методов.

В этой связи изучена возможность сорбционной очистки ТМВ от РОВ на активированном угле марки БАУ. Так как одним из необходимых условий эффективной работы адсорбционных колонн с АУ является отсутствие в очищаемой воде механических примесей, опыты по сорбционной очистке проводили по схеме: коагуляция-фильтрация-сорбция.

Опыты по сорбции проводили в динамическом режиме, в стеклянных колонках (Д=10 мм; h=250 мм). Очищаемый раствор с температурой 25 °С и рН 7,6 подавали на сорбент со скоростью 3,8 м/час. Масса АУ в каждой колонке составляла 2 г (фракция 0,5-1,0 мм).

Исследуемая вода до сорбционной очистки обрабатывали 20 %-ной суспензией гашеной извести из расчета 1,1 г СаО на 1дм³ ТМВ до значения рН=11,0. Воду после отделения осадка фильтрацией подкисляли соляной кислотой до рН=6-8 и со скоростью 3,8 м/час подавали на слой активированного угля. Расход соляной кислоты на подкислении по данным потенциометрического титрования составил ~3 см³/дм³.

Как видно из результатов, представленных в табл. 3, предварительная обработка попутной воды гашеной известью позволяет повысить сорбционную емкость БАУ, соответственно уменьшить расход угля на очистку единицы объема воды.

Таблица 3.

Сорбционная очистка попутной воды после известкования, фильтрации и подкисления соляной кислотой (рН-7,5; С_ф- 3,6 мг/дм³; ХПК=896 мгО₂/дм³; U=5,0 см³/мин; т_{БАУ} =2,0 г)

№ п/п	W, дм ³	С _{фенола} , мг/дм ³	ХПК*, мгО ₂ /дм ³	Количество сорбированного фенола, мг	Степень очистки от фенола, %
1.	0,5	0,000	0	1,800	100,0
2.	1,0	0,000	56	3,600	100,0
3.	2,0	0,54	182	3,060	85,0
4.	3,0	0,75	216	2,847	79,1
5.	4,0	1,07	307	2,530	70,2
6.	5,0	1,20	328	2,396	66,6
7.	6,0	1,66	511	1,944	54,0
8.	7,0	2,01	657	1,587	44,1
9.	8,0	2,45	745	1,155	32,1

10.	9,0	2,81	806	0,794	22,1
11.	10,0	3,35	846	0,250	6,9
Всего				21,960	

* ХПК определяли дихроматным методом.

Однако сорбционная емкость БАУ по фенолу оказалась относительно низкой - 11 мг фенола на 1 г БАУ, что связано с сорбцией из воды и других органических веществ.

Изучена возможность деструкции РОВ, в том числе и фенолов, с использованием в качестве окислителя «активного хлора», получаемого электрохимическим методом их самой же ТМВ.

Параметры электрохимического процесса очистки (плотность тока, pH среды, продолжительность обработки), обеспечивающие полную деструкцию фенолов и минимальное содержание в очищенной воде остаточного «активного хлора» и хлоратов, подбирали экспериментально. Опыты проводили в электрохимической ячейке объемом 50 см³ в статистическом режиме при комнатной температуре, плотность тока на аноде варьировали от 33 до 132 А/м², pH 5,7 – 11,5. Использовали плоские электроды (0,12 см²): катодом служил титан, анодом – ОРТА. Выбор электродной пары титан/ОРТА связан с низким перенапряжением выделения хлора на ОРТА и использованием таких электродов в промышленных электролизерах типа «Поток» [8].

Как видно из таблицы 4 при анодной плотности тока 33 А/м² расстоянием между электродами 5мм, скорости подачи воды 600 см³ час, pH=6-8, происходит полная деструкция фенолов, общее содержание растворенных ОБ при этих условиях снижается на 65 %.

Таблица 4.

**Обработка воды в динамическом режиме ($i_A=33$ А/м², $V=3,06$ в;
Сфенола- 3,1 мг/дм³; pH-6,3; ХПК*=52 мгО₂/дм³; U=10 см³/мин)**

№ п/п	W, пропущенной воды, см ³	Сфенола, мг/дм ³	ХПК*, мгО ₂ /дм ³	С _{СГ} -, мг-экв./ дм ³
1.	100	следы	19,2	0,91
2.	200	-	17,2	0,74
3.	300	-	18,6	0,70
4.	400	-	18,4	-
5.	500	-	18,4	-
6.	600	-	18,9	-
7.	700	-	18,1	-
8.	800	-	18,3	-
9.	900	-	18,2	-
10.	1000	-	18,2	-
11.	1100	-	18,4	-
12.	1200	-	18,1	-

*/ХПК – определяли перманганатным методом в щелочной среде.

Проводить процесс электрохимической обработки до полного разрушения РОВ, т.е. при более «жестких» условиях (увеличивая плотность тока или время контакта) нежелательно. При этом значительно повышается расход электроэнергии и увеличивается остаточная концентрация «активного хлора» в очищенной воде, что требует проведение дополнительной стадии дехлорирования воды.

Таким образом, предложена комбинированная технологическая схема очистки от фенолов и других загрязняющих веществ геотермальных пластовых вод месторождения Махач-

кала–Тарки. После такой подготовки очищенная вода может быть использована как перспективное комплексное гидроминеральное сырье для получения соединений лития и других минеральных компонентов.

Литература:

1. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Алхасов А.Б., Рамазанов О.М., Ахмедов М.И. Решение экологических проблем при комплексном использовании геотермальных минерализованных вод Северного Дагестана // Юг России: экология, развитие. 2016. Т. 11. № 4. С. 129-138. doi 10.18470/1992-1098-2016-4-129-138
2. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Алхасов А.Б., Рамазанов О.М. Комплексная переработка минерализованных геотермальных вод // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, N2. С.14-17. DOI:10.18412/1816-0395-2016-2-14-17
3. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш. Комплексное освоение попутных высокоминерализованных термальных вод Сухокумской группы газонефтяных скважин Северного Дагестана // Материалы Международного конгресса REENCON-XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность». Под ред. Д.О. Дуникова, О.С. Попеля. 2016. С. 266-271.
4. Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.S., Kasparova M.A. Prospects of the complex development of highly parameter geothermal brines // Thermal Engineering. 2015. Т. 62. № 6. С. 396-402.
5. Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.S., Kasparova M.A. Prospects of development of highly mineralized high-temperature resources of the Tarumovskoye geothermal field // Thermal Engineering. 2016. Т. 63. № 6. С. 404-408.
6. Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.S., Kasparova M.A. Technologies for the exploration of highly mineralized geothermal resources // Thermal Engineering. 2017. Т. 64. № 9. С. 637-643.
7. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Алиев Р.М., Рамазанов А.Ш. Комплексное освоение геотермальных ресурсов // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11, N1. С.149-158. DOI: 10.18470/1992-1098-2016-1-149-15
8. Зяблицева М.П., Коновалов М.Б., Тюрин Б.К., Смирнов В.А. Электрохимическая очистка минерализованных сточных вод от органических примесей // Химия и технология воды. 1981. Т.3. № 6 . С. 525-526.

РЕШЁТОЧНЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Э.Н. Ахмедов

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Россия, 367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля 39-а

Аннотация

Исходя из потенциала парного межатомного взаимодействия типа Ми–Леннард–Джонса и модели кристалла Эйнштейна, получены термическое уравнение состояния и барические зависимости решеточных свойств молибдена. Определены параметры парного потенциала путём самосогласованной подгонки к значениям коэффициента теплового расширения и модуля сжатия при нормальных условиях. На основе полученных параметров были рассчитаны барические зависимости для следующих свойств: температура Дебая, первый, второй и третий параметры Грюнайзена, коэффициент теплового расширения, изохорная и изобарная теплоемкости и их производные по давлению, поверхностная энергия. Расчеты,

выполненные вдоль двух изотерм 300 К и 3000 К, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

1. Введение

Твердую фазу молибдена (Мо) изучают уже давно, но, ввиду его высокой твердости и жаропрочности, многие его свойства до сих пор определены неточно даже при комнатных температурах и нулевом давлении (P). В частности, температура Дебая при $T = 0$ К и $P = 0$ сильно различается у разных авторов: $\Theta_0 = 259$ К [1] и $\Theta_0 = 472.38$ К [2]. Также различаются модуль сжатия и его производная по давлению, а также и другие, связанные с ними параметры (например, первый параметр Грюнайзена). Это привело к тому, что однозначно восстановить параметры парного потенциала межатомного взаимодействия исходя из значений Θ_0 , γ_0 и энергии сублимации при $T = 0$ К и $P = 0$ (как это делалось в [3]) для молибдена оказалось затруднительным. В связи с этим, нами разработан метод определения трех параметров парного потенциала путём самосогласованной подгонки расчетных значений коэффициента теплового объемного расширения $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_p$, изотермического модуля сжатия B_T при $T = 300$ К и $P = 0$, а также термического уравнения состояния при $T = 300$ К к известным из литературы экспериментальным данным. Это позволило получить параметры межатомного потенциала, исходя из которых были получены как корректные значения Θ_0 и γ_0 , так и барические зависимости решеточных свойств Мо вдоль различных изотерм.

Отметим, что используемые ныне для изучения уравнения состояния кристалла при высоких давлениях различные (как численные, так и аналитические) методы содержат в своем формализме очень много подгоночных констант, которые лишены физического смысла. Поэтому, очень затруднительно, как однозначно восстановить их из экспериментальных данных, так и предсказать их барическую зависимость вдоль изотермы. Это делает результаты, полученные такими методами, не удобными для дальнейших приложений. Метод, предложенный в данной работе, позволил сравнительно простым способом, рассчитать, как уравнение состояния, так и изменение решеточных свойств молибдена при различных P – T -условиях. Расчеты, проведенные для двух изотерм, показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

2. Метод расчёта термодинамических свойств

Для описания парного межатомного взаимодействия нами был выбран потенциал Ми–Леннарда–Джонса, который в последнее время показывает хорошие результаты при правильном выборе параметров [4].

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ параметры. Тогда температуру Дебая можно определить в виде [3], [5]:

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

где K_B – постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов:

$$A_w = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}. \quad (3)$$

Здесь m – масса атома, $\hbar$ – постоянная Планка, k_n – первое координационное число, $c = [6 k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры, V и N – объем и число атомов в кристалле.

Используя для колебательного спектра одноатомного кристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять:

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2} \right) DU(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [6]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $R = r_0/c$ – линейная плотность кристалла, $U(R)$ – функция потенциальной энергии, которая, в соответствии с (1), равна:

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

Исходя из (2) – (4) можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла. Для уравнения состояния P и изотермического модуля сжатия B_T можно получить:

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) E_w(y) - \gamma^2 T \frac{C_v(y)}{n} \right] \frac{N}{V}. \quad (5)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B \Theta_E \gamma E_w(y) \right] \frac{N}{V}. \quad (6)$$

десь γ и q – первый и второй параметры Грюнайзена,

$$C_v = 3N \cdot k_B \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T},$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a}, \quad U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}, \quad (7)$$

где C_v – изохорная теплоемкость кристалла Эйнштейна [6]. В соответствии с (2) первый, второй и третий параметры Грюнайзена имеют вид:

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

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)},$$

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma(1 + 4X_w) - 2q = \gamma \left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w} \right) = \frac{(b + 2)(1 + 3X_w)}{6(1 + X_w)^2}. \quad (8)$$

Изобарический коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [6]:

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left(\frac{V_0}{V} \right), \quad V_0 = N \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (9)$$

Изобарная теплоемкость определяется с помощью известного выражения [6]: $C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T)$, где изохорная теплоемкость определяется из (7).

Удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100) в $[J/m^2]$ рассчитывается по формуле [3]:

$$\sigma = -\frac{k_n D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} L_E(\infty). \quad (10)$$

Здесь $\alpha = \pi/(6k_p)$ – параметр структуры,

$$L_E(\infty) = U(R) + \frac{18\gamma k_B \Theta_E}{(b+2)Dk_n} E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y)-1]^2}. \quad (11)$$

Данные формулы были апробированы при $P = 0$ и температурах от $T = 0$ К до температуры плавления (T_m) и показали хорошее согласие с экспериментальными данными для многих кристаллов простых (однокомпонентных) веществ [3].

Полученные выражения (2)-(11) позволяют рассчитать зависимость, как уравнения состояния, так и указанных решеточных свойств от аргументов $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и температуры T для данной структуры одноатомного кристалла (т.е. при данных k_n и k_p), если известны все четыре параметра межатомного потенциала (1). Данный формализм был использован для изучения термодинамических свойств ОЦК-железа [7], [8], ГЦК-железа [9], алмаза [10] и трех полиморфных модификаций кремния и германия [11]. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными для всех указанных веществ показало хорошие результаты. Именно поэтому мы применили этот формализм для расчета свойств молибдена.

3. Параметры межатомного потенциала молибдена

Кристалл молибдена ($m = 95.94$ a.m.u.) имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$. Молибден является одним из самых твердых кристаллов, в связи с чем, экспериментальное изучение его термодинамических свойств при высоких P - T -условиях очень затруднительно. Поэтому экспериментальных данных для барической зависимости теплоемкости и коэффициента теплового расширения в литературе пока нет.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса (1) для Мо, определенные по методу, описанному в [3], [12], равны:

$$r_0 = 2.72 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D / k_B = 19776.91 \text{ К}, \quad a = 1.93, \quad b = 7.68. \quad (12)$$

Заметим, что первоначально все четыре параметра потенциала (1) однозначно определялись из замкнутой системы четырех уравнений [3], [12]. В эту систему входили четыре определенных из эксперимента при $T = 0$ К и $P = 0$ GPa: величины: V_0 – молярный объем, L_0 – удельная энергия атомизации, Θ_0 – температура Дебая и γ_0 – первый параметр Грюнайзена. Таким путем был получен набор параметров (1). Но, как было указано в [3], [5], [8], величины Θ_0 и γ_0 определяются из экспериментальных данных не вполне точно. Так как, для молибдена $k_B \Theta_0 / D < 1$, то неопределенность величин Θ_0 и γ_0 слабо скажется на вычислении параметра r_0 , но существенно изменит величину D и степеней потенциала. Поэтому мы скорректировали значения a , b и D/k_B , как по изотерме $T = 300$ К термического уравнения состояния $P(V/V_0, 300 \text{ К})$, так и по величине $\alpha_p(P, T)$ и $B_T(P, T)$, измеренных при нормальных условиях, т.е. при $P = 0$ и $T = 300$ К. Для молибдена среднее значения $\alpha_p = 15.0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [13], $B_T = 243 \text{ GPa}$ [14]. Такая подгонка для ОЦК-Мо дала следующие значения:

$$a = 1.87, \quad b = 6.82, \quad D / k_B = 48950 \text{ К}.$$

Исходя из полученных значений параметров межатомного потенциала, нами рассчитаны следующие решёточные свойства для $P = 0$, представленные в таблице 1:

Таблица 1:

**Различные решёточные параметры ОЦК-Мо, рассчитанные при $P = 0$
для двух температур.**

	$T = 300 \text{ К}$	$T = 3000 \text{ К}$
V/V_0	1.00517	1.05267
$\Theta, \text{ К}$	383.66	358.51
γ	1.4684	1.4685
q	0.00162	0.00151
z	1.4716	1.4715
$\alpha_p, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	14.919	18.456
$\alpha'_p, 10^{-7} (\text{К} \cdot \text{ГПа})^{-1}$	-2.737	-3.592
$c_v = C_v/(N \cdot k_B)$	2.780	2.998
$c_p = C_p/(N \cdot k_B)$	2.798	3.242
$c'_v(P), 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$	-2.526	-0.0291
$c'_p(P), 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$	-2.878	-4.777
$\sigma, \text{ Дж/м}^2$	7.2076	6.8332
$\sigma'(P), \text{ Дж}/(\text{ГПа} \cdot \text{м}^2)$	0.0197	0.0247
$B_T, \text{ ГПа}$	242.62	202.07
B'_T	4.89	4.97

Из выражений (2), (3) и (8) видно, что при $P \rightarrow \infty$ (т.е. при $V/V_0 \rightarrow 0$ или $X_w \rightarrow \infty$) выполняются следующие предельные соотношения [8]:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B} = 70317.9 \text{ К}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3} = 2.94, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} z = z_{\min} = 0.$$

С ростом давления функция $z(X_w)$ сначала достигает максимума при $X_w=1/3$: $z_{\max} = 3(b+2)/16 = 1.654$, после чего уменьшается до нуля $z_{\min} = 0$.

Отметим, что в уравнениях (4) – (12) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, так как их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежительно малым [7]. Здесь, также как и в [7-11] не учитывается вклад в термодинамические параметры электронной подсистемы потому, что уравнение (1) описывает парное взаимодействие нейтральных атомов. Исследователи, которые включают в свободную энергию член учитывающий электронный вклад, сталкиваются с логическим противоречием: температура Дебая должна относиться к ионам, а в свободной энергии должен присутствовать дополнительный член, описывающий кулоновское взаимодействие электрон-ионной системы. Это приводит к трудностям в вычислении вкладов от указанных кулоновских взаимодействий. Именно для того, чтобы исключить эти трудности в данном методе рассматривается взаимодействие только нейтральных атомов.

Возникает вопрос: насколько точны будут расчеты по представленным здесь сравнительно простым аналитическим выражениям? Ответ на этот вопрос применительно к молибдену содержится ниже.

4. Результаты расчётов и обсуждение

На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** показаны изотремы уравнения состояния для ОЦК-Мо. Сплошные кривые представляют наши расчёты выполненные для 300 К и 3000 К. Штрихпунктирные кривые – это теоретические расчёты из работы [15] для 300 К и

3000 К. Пунктирные кривые – расчёты из работы [16] для 298 К и 3000 К. Символами показаны экспериментальные значения полученные из различных источников: квадраты – из работы [17], кружки – из работы [18], треугольники – из работы [19].

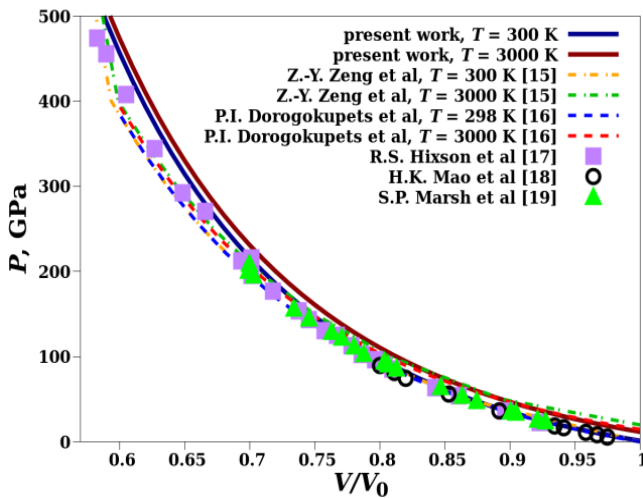


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния молибдена.

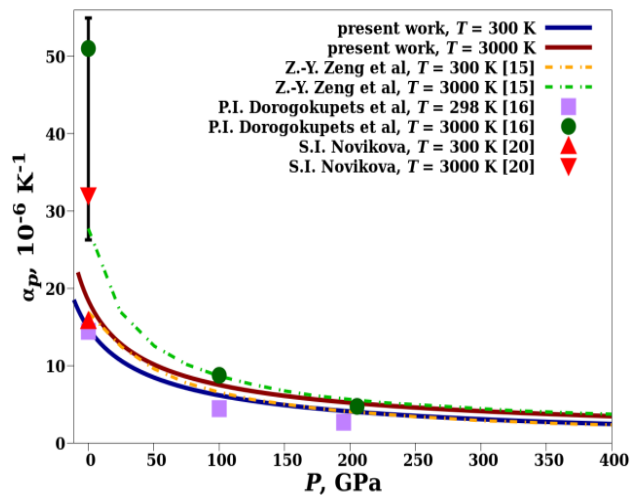


Рис 2. Барические зависимости объёмного коэффициента теплового расширения.

Как видно из рисунка **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, наши результаты хорошо согласуются с результатами других авторов, как практическими так и теоретическими. Следует отметить, что мы предлагаем сравнительно простую модель. Например, в работе [16] используется не менее 10 подгоночных параметров, в то время как в нашей модели используются только три: D , a и b . Кроме того, формализм, который мы используем намного проще формул из [16].

На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** приведены изотермы барических зависимостей коэффициента теплового расширения молибдена ($\alpha_p(P)$ в 10^{-6} K^{-1}). Сплошные линии – это наши расчётные значения для 300 К и 3000 К. Штрихпунктирные линии – значения, полученные компьютерным моделированием в работе [15] для 300 К и 3000 К. Квадраты и кружки – теоретические расчёты из работы [16] для 300 К и 3000 К. Треугольники – экспериментальные значения для 300 К и 3000 К (получено линейной экстраполяцией) из [20]. Вертикальной линией показан разброс экспериментальных значений для 3000 К в соответствии с [13].

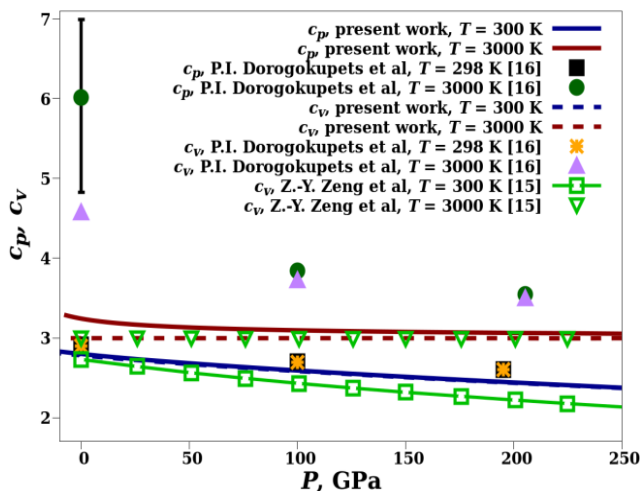


Рис. 3. Барические зависимости изохорной и изобарной удельных теплоёмкостей.

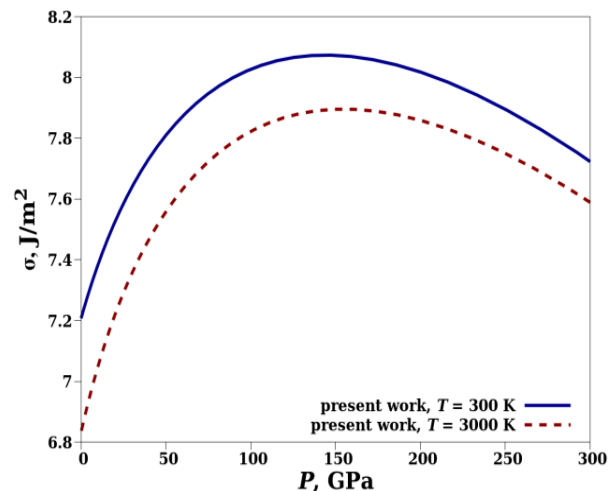


Рис 4. Барические зависимости поверхностной энергии

На рисунке 3 представлены изотермы барических зависимостей $c_v = C_v/(N \cdot k_B)$ – изохорной и $c_p = C_p/(N \cdot k_B)$ – изобарной удельной теплоёмкости молибдена. Сплошные линии получены для 300 К и 3000 К. Линии c_v и c_p рассчитанные для 300 К почти совпадают. Открытые квадраты и треугольники – расчётные значения из работы [15] для 300 К и 3000 К, соответственно. Квадраты и кружки – расчётные значения c_p из работы [16] для 298 К и 3000 К, соответственно. Звёздочки и треугольники – теоретические расчёты c_v из работы [16] для 298 К и 3000 К, соответственно. Слабая зависимость нашего значения c_v от давления при 3000 К обусловлена тем, что при этой температуре достигается область выполнения закона Дюлонга-Пти: $C_v/(N \cdot k_B) = 3$. Вертикальной линией указан разброс экспериментальных данных при 3000 К из работы [13].

На рисунке 4 представлены барические зависимости поверхностной энергии. Данные зависимости могут быть полезны при изучении термодинамики и кинетики образования трещин при сжатии. Данных для сравнения в литературе найдено не было.

5. Заключение

Предложена методика, позволяющая однозначно определить параметры парного межатомного потенциала для Мо.

При использовании корректной функциональной зависимости для характеристической температуры $\Theta(V/V_0)$ из (2) и самосогласованно определенных четырех параметров межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса (1), как уравнение состояния, так и барическую зависимость решёточных свойств молибдена можно рассчитать в рамках сравнительно простой аналитической модели. Получены графики барических зависимостей для следующих свойств: коэффициент теплового расширения, изохорная и изобарная теплоемкости, поверхностная энергия. Расчеты, выполненные вдоль изотерм 300 К и 3000 К, показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Для молибдена показано, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ возрастает, а функция $\alpha_p(P)$ убывает по линейной зависимости, стремясь к постоянному значению. Поэтому, при $P \rightarrow \infty$ выполняется соотношение $B'_T(P) \rightarrow \text{const} > 0$, а функция $\alpha'_p(P)$ стремится к нулю из отрицательной области значений. $B'_T(P \rightarrow \infty, 300 \text{ К}) = 3.59$, $B'_T(P \rightarrow \infty, 3000 \text{ К}) = 3.57$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов № 16-03-00041_а, № 18-29-11013_мк и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

Литература

1. В. Е. Зиновьев, Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
2. М. М. Shukla, N. T. Padial, A calculation of the Debye characteristic temperature of cubic crystals, Rev. Bras. de Fis 3 (1) (1973) 39–45.
3. М. Н. Магомедов, Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
4. T. T. Hai, H. K. Hieu, Melting temperature of iron at high pressure: Statistical moment method approach, VNU Journal of Science: Mathematics - Physics 33 (3) (2017) 30–35. doi:10.25073/2588-1124/vnumap.4092.
5. M. N. Magomedov, On the determination of the Debye temperature from experimental data, Physics of the Solid State 45 (1) (2003) 32–35. doi: 10.1134/1.1537405.
6. L. A. Girifalco, Statistical physics of materials, John Wiley & Sons, 1973.

7. M. N. Magomedov, On self-diffusion in iron at very strong compression of crystal, *The Physics of Metals and Metallography* 114 (3) (2013) 207–216. doi:10.1134/S0031918X13030113.
8. M. N. Magomedov, Change in the thermophysical properties of BCC iron during isothermal compression, *Technical Physics* 60 (11) (2015) 1619–1625. doi:10.1134/S1063784215110195.
9. M. N. Magomedov, Change in lattice properties and melting temperature of a face-centered cubic iron under compression, *Technical Physics* 62 (4) (2017) 569–576. doi:10.1134/S1063784217040156.
10. M. N. Magomedov, Variations in thermal properties of diamond under isothermal compression, *Technical Physics* 62 (5) (2017) 661–668. doi: 10.1134/S1063784217050176.
11. M. N. Magomedov, State equations and properties of various polymorphous modifications of silicon and germanium, *Physics of the Solid State* 59 (6) (2017) 1085–1093. doi:10.1134/S1063783417060142.
12. M. N. Magomedov, The calculation of the parameters of the Mie-Lennard-Jones potential, *High temperature* 44 (4) (2006) 513–529. doi:10.1007/s10740-006-0064-5.
13. V. Y. Bodryakov, Correlation of temperature dependencies of thermal expansion and heat capacity of refractory metal up to the melting point: Molybdenum, *High Temperature* 52 (6) (2014) 840–845. doi:10.1134/S0018151X14040051.
14. A. Karbasi, S. K. Saxena, R. Hrubciak, The thermodynamics of several elements at high pressure, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 35 (1) (2011) 72–81. doi:10.1016/j.calphad. 2010.11.007.
15. Z. Y. Zeng, C. E. Hu, X. R. Chen, X. L. Zhang, L. C. Cai, F. Q. Jing, Density functional theory investigation of the phonon instability, thermal equation of state and melting curve of Mo, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (4) (2011) 1669–1675. doi:10.1039/C0CP01206H.
16. P. I. Dorogokupets, T. S. Sokolova, B. S. Danilov, K. D. Litasov, Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions, *Geodynamics & Tectonophysics* 3 (2) (2015) 129–166. doi:10.5800/GT-2012-3-2-0067.
17. R. S. Hixson, J. N. Fritz, Shock compression of tungsten and molybdenum, *Journal of Applied Physics* 71 (4) (1992) 1721–1728. doi:10.1063/1.351203.
18. H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar, *Journal of applied physics* 49 (6) (1978) 3276–3283. doi:10.1063/1.325277.
19. S. P. Marsh, *LASL shock Hugoniot data*, Vol. 5, Univ of California Press, 1980.
20. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*. М.: Наука. 1974. 294 с.

РV-АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЫ АРГОНА ДЛЯ ТРЕХ МОДЕЛЕЙ

Петрик Г.Г.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Аннотация.

Продолжено исследование аналитико-расчетных возможностей простой молекулярно-термодинамической модели. К анализу, кроме известных уравнений состояния вандер-ваальсового типа, привлечены уравнения, полученные Мартином на основе его же идеи трансляции по объему, анонсируемые им как самые простые и самые лучшие среди подобных двучленных уравнений состояния. В семействе уравнений состояния, полученных на основе новой молекулярной модели взаимодействующих точечных центров, на основе связи управляющего параметра модели и критического фактора сжимаемости аргона были выделены два уравнения. Расчеты, проведенные для 4-х уравнений, и сравнение с эталонным расположили их в следующем порядке: УС Редлиха-Квонга ($\Delta, 7.3\%$) – УС ВТЦ (постоянный управляющий параметр, $\Delta, 5.4\%$) – УС Мартина – Клаузиуса ($\Delta, 5.25\%$) – УС ВТЦ (параметр, зависящий от плотности, $\Delta, 3.3\%$). Самым лучшим оказалось УС ВТЦ с согласованным в модели набором параметров. Связь нового УС с молекулярным уровнем дает основания считать, что учет в модели собственного размера «молекул» сможет улучшить результаты расчетов.

Введение

Как известно, долгая история уравнений состояния (УС) привела к тому, что множество предложенных за полтора века уравнений сформировали два тренда, которые то сменяют друг друга, то сосуществуют в информационном поле. Это малопараметрические и многоконстантные УС. «Много» может означать и 100, и 150. «Мало» -и 10, и 15. В обоих случаях это подгоночные параметры, в которых вряд ли стоит искать физический смысл. Во-вторых, это не тот случай, когда количество переходит в качество. Простое увеличение числа подгоночных параметров не ведет к новому знанию. Но только новое знание может помочь в решении накопившихся проблем в этой области, может помочь в поиске новых УС и выборе наиболее оптимальных среди большого числа известных. Объектами наших исследований являются истинно малопараметрические УС – с числом параметров от двух до пяти. Именно для этих УС, скорее всего, есть вероятность прояснить связь с молекулярным уровнем и построить простую молекулярно-термодинамическую модель.

В этом году исполнилось 145 лет знаменитому УС ВДВ, которое стало началом для огромного числа эмпирических модификаций. За полтора века предложены сотни уравнений, к которым накопилось немало вопросов. Однако получить на них ответы в рамках старой модели представляется невозможным. Требуется новая модель, которая даст эти ответы. Такую новую молекулярно-термодинамическую модель мы выстраиваем в своих работах, начиная с 2009г. Ее составляют самая простая молекулярная модель взаимодействующих точечных центров (ВТЦ)ан- и кластер простых трехпараметрических УС, полученных на ее основе. У всех параметров УС имеется подобный смысл, что позволяет ввести ряд новых сравнительных параметров, связанных с проявлением сил ММВ – притяжения и отталкивания. Что важно – в эту модель вписываются многие УС вдв-типа. Особенно легко – большая группа уравнений, первый вклад которых имеет форму $RT/(V-b)$.

До последнего времени мы ограничивались в отношении этих УС аналитическими возможностями модели ВТЦ. Здесь мы демонстрируем ее расчетные возможности. При этом мы подключаем к анализу работы Мартина, где он на основе своей же идеи трансляции по объему из общего «всеобъемлющего» УС получает известные УС вдв-типа, представляя их как частные случаи. В результате многолетних поисков он пришел к выводу, что самым простым и

самым лучшим среди подобных двучленных УС является УС, форма которого была предложена в 1880г. Клаузиусом.

УС в модели взаимодействующих точечных центров ВТЦ

Приведем необходимый здесь минимум информации об УС, полученных нами на основе модели ВТЦ [1-3].

Трехчленное трехпараметрическое УС, два последних вклада – конфигурационные, отвечающие за учет отталкивания и притяжения ТЦ

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)} \quad (1)$$

Взаимодействие - жесткое отталкивание и оптимизированное (снято условие слабости по сравнению с допущением ВДВ) притяжение. Все параметры имеют смысл. Это позволило ввести фактор, сравнивающий проявления сил притяжения и отталкивания в отношении доступного объема (смысл параметров УС ВДВ и нового УС - различен)

$$\chi = c/b \quad (2)$$

Перевод (1) к приведенным относительно критических параметров величинам дает УС с четырьмя параметрами: Z_c - критический фактор сжимаемости (КФС, характеристика УС), β, α, χ - и все они для случая $\chi = const$ определяются его значением.

$$P_R = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{V_R} + \frac{\tau\beta}{V_R(V_R - \beta)} - \frac{\alpha}{V_R(V_R + \chi\beta)} \right]. \quad (3)$$

Поэтому он - управляющий параметр модели [1]

$$\beta = \frac{1}{\chi} (\sqrt[3]{1+\chi} - 1), \quad \sigma = (\sqrt[3]{1+\chi} - 1), \quad Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)(\chi-1)+2\chi+1}} \quad (4)$$

УС (3) при этом превращается в однопараметрическое семейство УС ВТЦ.

УС ВТЦ [2] для случая $c \neq const$ было названо «структурированным»

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2b/V))} \quad (5)$$

Те же проявления сил (отталкивание жесткое), но c (и χ) определяется заданием двух чисел и зависит от молярного объема (или от плотности). Для критической точки:

$$\chi_N = \kappa_1 + \kappa_2 b/V_c = \kappa_1 + \kappa_2 \beta \quad (6)$$

Приведенная форма УС ВТЦ (критическая изотерма), единицы приведения – критические параметры P_c, V_c, T_c

$$P_R = \frac{1}{Z_c V_R} \left[1 + \frac{\beta}{V_R - \beta} - \frac{\alpha}{V_R + \sigma} \right] \quad (7)$$

УС ван-дер-ваальсового (вдв)-типа

Множество малопараметрических кубических относительно объема уравнений, являющихся либо считающихся эмпирическими модификациями УС ВДВ, называют УС вдв-типа. Подавляющая часть их двучленные, принято первый вклад связывать с отталкиванием, а второй – с притяжением жестких сфер, которые заменяют молекулы в модели ВДВ

$$P = P(rep) + P(attr).$$

В списке «VIP-персон для УС» вторым, без сомнения, стоит УС Редлиха-Квонга, возродившее интерес к малопараметрическим уравнениям.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

Математически отличаясь от УС ВДВ незначительно, оно гораздо лучше описывало свойства флюида. Это УС стало источником очередного в истории УС информационного «цунами» - огромного числа модификаций – теперь уже УС Редлиха-Квонга. Оно было признано

наиболее оптимальным среди многих двухпараметрических. В этом ряду следующими идут двучленные трехпараметрические УС единой формы, предложенные разными авторами. Приведем одно [4], которое можно рассматривать как общее для большой группы УС вдв-типа

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+c)} \quad (8)$$

Очевидно, что и УС Редлиха, и УС ВДВ – это частные случаи УС (8). Далее мы используем их при сравнении результатов трех моделей.

УС Мартина-Клаузиуса

Известно, что кроме множества частных форм УС вдв-типа предложены и общие (или обобщенные) УС. Одно из них приведено выше – (8). Общее уравнение, названное «all inclusive» - «всеключающим» [5], было предложено Дж. Мартином, автором идеи трансляции по объему [6], на основе которой оно и было исследовано.

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha}{(V+\beta)(V+\gamma)} + \frac{\delta}{V(V+\beta)(V+\gamma)} \quad (9)$$

(В настоящее время в мире выполняется множество работ по трансляции разных вариаций [7,8] и число их, возможно, превышает число статей, где предлагаются новые УС).

Ограничив исследование двучленными УС - их среди УС вдв-типа большинство - Мартин пришел к выводу, что самым простым и самым лучшим является УС, предложенное в 1880-м г. Клаузиусом. (Мы будем называть его УС Мартина-Клаузиуса (М-К)). Вопрос – почему оно лучшее и насколько оно простое?

Общий вид приведенного УС Мартина после трансляции

$$P_r = \frac{T_r}{z_c V_r - B} - \frac{A(T_r) f(T_r)}{(z_c V_r + D)^2} \quad (10)$$

Здесь z_c - экспериментальное значение КФС. Мартин обосновывает отличие от обычного подхода, когда КФС – характеристика УС, которая больше экспериментального значения на 15-20%. B – численное значение трансляции по объему, $D = 1/8 - B$ - число. Функция $f(T_r)$ определяет зависимость притягивательного вклада от температуры.

Проведя расчеты для ряда различных веществ по новому УС М-К, и представив результаты сравнения с наиболее известными на то время УС – Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, Ли-Эдмистера, Юздина-МакАулифа, вириальным, а также вариантами УС М-К, Мартин делает вывод: УС (10) – самое простое и самое лучшее среди подобных двучленных уравнений. В заключение подчеркнем – Мартин не связывал свое уравнение ни с какими молекулярными представлениями, но ответить на вопрос, почему это УС оказывается настолько оптимально, без них будет невозможно.

Как лучшее для аргона Мартин выбрал УС (в приведенном виде)

$$P_r = \frac{T_r}{z_c V_r - 0.082} - \frac{27/64 T_r^{0.55}}{(z_c V_r + 0.043)^2} \quad (11)$$

В работе [5] приведены результаты расчета давления по этому УС, по выбранному там в качестве эталонного и по ряду известных УС. Прямое сравнение показало, что лучше всего расчеты по УС М-К (11) совпадают с результатами для УС Редлиха-Квонга.

Методика выбора УС ВТИ

Напомним, что экспериментальные значения КФС большинства веществ принадлежат очень узкому интервалу: 0.29 - 0.27.

Что касается УС и его характеристик, то принято считать, что по значению КФС, которое дает УС, можно судить о качестве уравнения. Приведем ряд УС (в скобках указано значение КФС):

ВДВ (0.375) - Редлих-Квонг (0.333) - Клаузиус (частн., 0.312) - Пенг-Робинсон (0.3074) - Харменс (0.2862). Очевидно, ряд может быть продолжен. И тогда, в очередном УС (автор

которого пока не известен), предназначенном для расчета свойств конкретного вещества, КФС должен совпасть с его экспериментальным значением.

Для однопараметрического семейства ВТЦ выбор такого УС возможен. Полученные формулы, о которых сказано выше, дают возможность рассчитать значения параметров. Обсудим выбор в двух случаях.

Первый - при $\chi = c/b = \text{const}$. По известному значению КФС Z_c найдем параметр χ , который даст согласованный набор параметров конкретного УС ВТЦ по формулам (9).

В более общем случае параметр c не является константой и параметры УС определяются набором двух чисел. Поскольку способа выбора чисел пока нет, воспользуемся тем же подходом, с опорой на известное значение КФС. Учтем, что близкие значения Z_c могут получиться при разных значениях чисел. Выберем те наборы, которые дают близкие к заданному значения. При выделенных числах решаем кубическое уравнение для β . Далее находим все параметры, значения которых выделяют конкретное уравнение состояния в семействе ВТЦ.

Апробация методики

Применим эти две методики для выбора в семействе ВТЦ УС для аргона. По известному значению КФС Ar $Z_c = 0.291$ нашли, что параметр $\chi = 3.3$. Для случая $\chi = c/b = \text{const} = 3.3$ по формулам (4) нашли: В1: $\beta = 0.18973$, $\sigma = 0.62615$, $\alpha = 1.53374$; $\alpha/\beta = 8.08$. Приведенное УС для критической изотермы аргона

$$P_R = \frac{1}{0.291V_R} \left[1 + \frac{0.18973}{V_R - 0.18973} - \frac{1.53374}{V_R + 0.62615} \right] \quad (12)$$

Второй вариант – c зависит от плотности. Значению КФС $Z_c = 0.2914$ отвечает набор чисел: $k_1 = 3$, $k_2 = -1$. Согласованные с ним значения параметров: В2: $\beta = 0.2162$, $\sigma = 0.6019$, $\alpha = 1.577$; $\chi = 2.78$; $\alpha/\beta = 7.29$. Еще одному близкому к экспериментальному значению $Z_c = 0.2916$ отвечают: $k_1 = 4$, $k_2 = 4$. Для них: В3: $\beta = 0.1429$, $\sigma = 0.6533$, $\alpha = 1.4469$; $\chi = 4.57$, $\alpha/\beta = 10.125$. Сравнивая параметры двух последних с В1, видим, что более близок к нему вариант В2, поэтому расчеты проводили для этого варианта по уравнению:

$$P_R = \frac{1}{0.291V_R} \left[1 + \frac{0.2162}{V_R - 0.2162} - \frac{1.577}{V_R + 0.6019} \right] \quad (13)$$

Таблица

Результаты расчетов и сравнения приведенного давления для разных УС

V_R	P_R (NBS)	P_R (ВТЦ- УС(13))	Δ , %	P_R (ВТЦ УС(12))	Δ , %	М-К, УС (11)	Δ , %	R-Kw	Δ , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	.03395	.03383	-0.35	0.03390	-0.144	.03394	-0.03	.03394	-0.03
20	.16209	.16033	-1.09	0.16069	-0.86	.16189	-0.12	.16187	-0.13
5	.54073	.52415	-0.66	0.52577	-5.29	.54004	-0.13	.53993	-0.15
2.5	.83428	.80476	-3.54	0.76910	-7.81	.83827	+0.49	.83837	+0.5
1.25	.99556	.98166	-1.4	0.9937	-0.18	.99929	+0.37	.99936	+0.38
10/9	.99946	.99138	-0.81	0.99926	-0.02	1.0000	+0.06	1.0000	+0.06
1	1.0000	.99991	-0.009	0.99934	-0.066	1.0029	+0.29	1.0033	+0.38
10/11	1.0006	1.0129	+1.23	1.00078	+0.017	1.0176	+1.7	1.0195	+1.9
10/12	1.0058	1.0359	+2.99	1.00524	-0.05	1.0544	+4.8	1.0598	+5.4
10/14	1.0685	1.1383	+6.5	1.04644	-2.2	1.2401	+16.0	1.2646	+18.0

10/16	1.3426	1.3370	-0.42	1.15495	-13	1.6665	+24.0	1.7432	+30.0
10/18	2.1534	1.6963	-21.23	1.3656	-36	2.4740	+15.0	2.6716	+24.0
Средн. абс. отклонение, %			<3.3>		<5.4>		<5.25>		<7.3>

Пояснение к Табл. Столбец 2 – расчет по УС, выбранному Мартином в качестве эталонного; Столбцы 3, 5, 7, 9 – расчет по двум УС ВТЦ, Мартина-Клаузиуса и Редлиха-Квонга. Столбцы 4, 6, 8, 10 – рассчитанные абсолютные отклонения значений приведенного давления для исследованных УС от эталонного уравнения.

Сравнение показывает, что в целом для всей области изменения плотности лучшим оказалось УС (13) ВТЦ в форме (5), которое мы назвали структурированным, поскольку в нем выявлена структура управляющего параметра, зависящего в этом случае от плотности. Предварительный анализ привел к предположению, что именно это УС ВТЦ должно лучше описывать изотермы, чем УС той же модели, когда делается допущение, что параметры c и b – постоянные величины. В этой связи напомним о долгих поисках самого ван-дер-Ваальса, который надеялся, что найденная зависимость от плотности параметра b позволит значительно улучшить расчетные возможности его УС.

Первые результаты наших модельных расчетов требуют проведения подробного анализа на молекулярном уровне, с которым связана исследуемая модель взаимодействующих точечных центров.

Литература:

1. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров/ Г.Г.Петрик// Мониторинг. Наука и технологии – 2009 – 1 – С. 43-59.
2. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2. Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада/ Г.Г.Петрик// Мониторинг. Наука и технологии – 2010 – 2 – С. 79-92.
3. **Петрик, Г.Г.** О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле/ Г.Г.Петрик// «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов» межвуз. сб. научных трудов/ Тверской государственный университет - Тверь, 2011.-вып.3.- С.181-187.
4. **E.Usdin, I.C.McAuliffe.** One-parameter family of equations of state. Chemical engineering science. 1976. 31. 11. P. 1077.
5. **Martin, J.J.** Cubic Equation of State- Which?/J.J. Martin// Ind. Eng.Chem. Fundam., 1979, 18, 2, 81-97.
6. **Martin, J.J.** Equations of State/J.J.Martin// Ind. Eng.Chem.59(12, 34 (1967))
7. **Hong Lin.** Volumetric Property Improvement for the Soave-Redlich-Kwong Equation of State/ Hong Lin, Yuan-Yuan Duan, Tao Zhang and Zhi-Min Huang// Ind.Eng.Chem.Res.2006,45,182901839
8. **Javad Hakayati.** Volumetric Properties of supercritical carbon dioxide from volume-translated and modified Peng-Robinson Equation of State/ Javad Hakayati, Aliakbar Roosta, and Jafar Javanmardi// Korean J.Chem. Eng.,33(11), 3231-3244

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИДКОСТЬ ПАР И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ $C_2H_5OH - C_nH_{2n+2}$

Э. А. Базаев, А. Р. Базаев, Т. А. Джаппаров.

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

Аннотация

Получены экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости бинарных смесей этанола с n -алканами (n -пентан, n -гексан, n -гептан и n -октан) в диапазоне температуры 373,15–623,15 К, давления 0,2–40 МПа и плотности 30–500 кг/м³ для значений состава 0,5 мольной доли n -алкана x ($C_2H_5OH - C_5H_{12}$ и $C_2H_5OH - C_6H_{14}$) и 0,2, 0,5 и 0,8 мол. долей n -алкана ($C_2H_5OH - C_7H_{16}$ и $C_2H_5OH - C_8H_{18}$). По изгибам изохор зависимости $p = f(T)_{p,x}$ получены параметры кривых сосуществования фаз T_s, p_s, ρ_s во всех трех проекциях (p_s, T_s -, p_s, ρ_s -, и ρ_s, T_s - плоскостях) термодинамической поверхности $(p, \rho, T)_x$. Оценены параметры критических точек систем, T_k, p_k, ρ_k , как функции состава. Установлено, что математические критерии критического состояния чистых компонентов могут быть применимы для определения критических параметров класса смесей алифатический спирт – n -алкан.

Введение.

Достоверные прецизионные p, ρ, T -зависимости смесей технически важных веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая и критическое состояние, необходимы для развития, как феноменологической термодинамической теории растворов, так и флуктуационной теории критических явлений (скейлинг-теории). p, ρ, T -данные растворов на кривой насыщения и в критической области нужны также для получения уравнений состояния, пригодных для расчета технологических процессов химической, нефтехимической, энергетической и других отраслей промышленности.

Как известно, критическому состоянию (КС) чистого вещества соответствует единственная (критическая) точка КТ на термодинамической поверхности состояния (p, ρ, T) двухфазной области с параметрами p_k, ρ_k, T_k , в которой сосуществующие жидкая и газовая фазы становятся тождественными по своим свойствам. КС чистого вещества должно удовлетворять математическим критериям [1]:

$$(\partial p / \partial \rho)_T^k = 0, \quad (\partial^2 p / \partial \rho^2)_T^k = 0, \quad (dp/dT)_{T=T_k} = (\partial p / \partial T)_{T=T_k, p=p_k}. \quad (1)$$

КС гомогенных растворов дополнительно характеризуется критической концентрацией одного из компонентов x_k и должно удовлетворять критерию

$$(\partial \mu / \partial x)_{p,T}^k = (\partial^2 \mu / \partial x^2)_{p,T}^k = 0, \quad (2)$$

где $\mu = \mu_2 - \mu_1$ – разность химических потенциалов компонентов раствора.

Эмпирически установлено, что КТ чистого вещества и гомогенного раствора постоянного состава находится на вершине кривой сосуществования фаз как в p, ρ -, так и в ρ, T -плоскостях. В настоящее время не существует универсального выражения, описывающего форму кривой сосуществования фаз в широкой области параметров состояния даже для чистых веществ. А для растворов она может быть получена пока только экспериментально.

Алифатические спирты (метанол, этанол, 1-пропанол) при смешении с n -алканами (пентан, гексан, гептан, октан) образуют при нормальных условиях гомогенные растворы, т.е. термодинамическое поведение чистых компонентов (спирт, углеводород) и гомогенных растворов идентично. Поэтому для определения параметров фазовых превращений и критического состояния гомогенных растворов этанол – n -алкан можно использовать известные методы экспериментального и расчетно-теоретического исследования термодинамического поведения индивидуальных веществ (вода, углеводород, спирт и т.д.).

В данной работе на основе экспериментальных данных о p, ρ, T, x – зависимостях, полученных на пьезометрической установке [3,4] методом определения сжимаемости в двухфазной

(Ж – П), однофазной (Ж и П), околокритической областях, по изгибам изохор в p, T – плоскости, определены параметры точек фазовых превращений (ФП) T_s, p_s и КС T_k, p_k смесей этанол – н-алкан (C_5H_{12} – C_8H_{18}).

Экспериментальная часть

Реализация ФП и КС вещества в эксперименте затруднено из-за того, что вблизи этих состояний система чрезвычайно чувствительна к внешним воздействиям: гравитация, электромагнитные поля, температурная неоднородность. В данной работе для уменьшения гидростатического градиента давления, вызывающего неоднородность плотности по высоте, пьезометр цилиндрической формы с внутренним диаметром 2 см и объемом 32.4 см³ установлен горизонтально в воздушном термостате и предусмотрено перемешивание исследуемого вещества шариком. Температурная неоднородность минимизирована автоматическим поддержанием температуры опыта с помощью цифрового прецизионного регулятора температуры ПРО-ТЕРМ-100С. Температуру опыта контролировали с помощью трех эталонных платиновых термометров сопротивления, установленных в воздухе и на торцах корпуса пьезометра. В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют балластные объемы, и все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта.

Работа установки предварительно проверялась на опытах с водой. На рис.1 приведены изотермы зависимости давления пара воды от плотности (сплошные линии), рассчитанные по Международным системам уравнений [5,6], и результаты собственных измерений (точки). Погрешность определения плотности составляет $\pm 0,15\%$. Описание экспериментальной установки и методики p, ρ, T -измерений дано в [3,4].

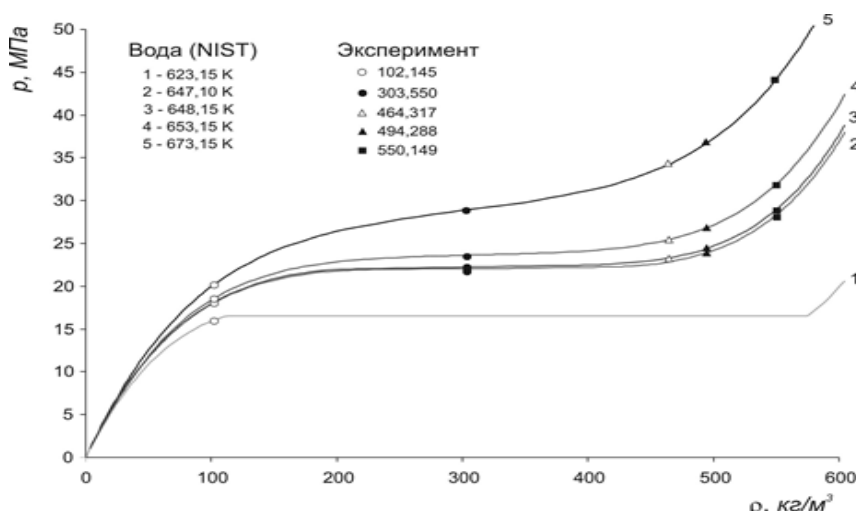


Рис. 1 - Изотермы зависимости давления пара воды от плотности: сплошные линии – работа [5], точки – эксперимент

Для измерений использовали этанол чистотой 99,5% масс. и н-алканы марки «ХЧ» (Компонент-Реактив).

Авторами проведены измерения p, ρ, T, x -зависимостей систем: этанол, этанол–н-пентан, этанол – н-гексан состава 0,5 мол.доли и этанол – н-гептан, этанол – н-октан для значений состава 0,2, 0,5 и 0,8 мольных долей углеводорода, в двухфазной, однофазной (жидкой и газовой), околокритической и сверхкритической области в диапазоне температуры 373,15-623,15 К, давления 0,2-40 МПа и плотности 30-500 кг/м³. Измерения проведены по изохорам. Шаг по температуре: 10-25 К в однофазной и двухфазной области, 0,5-1 К в околокритической области, 0,1-0,5 К в области ФП и КТ.

p, ρ, T -данные чистых н-алканов взяты из литературных источников (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>). Для проверки p_s, ρ_s, T_s - данных н-октана были проведены измерения для 9 изохор (табл.1), хорошо соглашающиеся с литературными данными (рис.3,4). В Интернете отсутствуют сведения о p_s, ρ_s, T_s - данных этилового спирта. Полученные

нами значения критических параметров этанола (табл.1), близки к данным NIST, но отличаются от приведенных в работе [9]. Видимо, это связано с тем, что этанол нестандартное вещество и его критические параметры зависят от его чистоты.

Таблица 1

- Экспериментальные значения параметров кривых сосуществования фаз этанола и н-октана.

T_s , К	p_s , МПа	ρ_s , кг/м ³	T_s , К	p_s , МПа	ρ_s , кг/м ³
этанол			н-октан		
474,15	2,94	49,10	542,15	1,70	74,01
495,75	4,56	105,54	546,15	1,77	77,84
508,37	5,56	159,68	569,15	2,52	220,02
514,15	6,10	218,74	569,15	2,52	228,23
514,45	6,17	233,11	569,15	2,53	230,03
514,62	6,20	252,78	569,15	2,52	232,70
514,53	6,20	263,40	569,15	2,53	238,95
514,42	6,21	276,64	541,15	1,76	410,15
514,32	6,19	284,86	520,60	1,31	454,69
512,67	6,07	327,50	505,65	1,07	477,77
509,15	5,75	361,20			
489,15	4,18	454,60			
475,15	3,22	498,12			

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Некоторые полученные результаты обработаны в различных сечениях термодинамической поверхности $(p, \rho, T)_x$. На рис.2 приведены изохоры зависимости давления от температуры для смеси этанол – н-гептан состава 0,5 мол.доли. Результаты измерений показали, что характер зависимости давления от температуры и плотности у этого класса смесей во всем диапазоне состава не отличается от аналогичной зависимости для чистых компонентов. Как видно (рис.4), при фазовом превращении (ж-п)→ж, когда $\rho < \rho_k$, изохоры 15–31 расходятся от кривой упругости насыщенного пара $p_s=f(T_s)$ в область жидкого состояния, а при фазовом переходе (ж-п)→п, когда $\rho > \rho_k$ изохоры 1–13 расходятся от кривой упругости в область газового состояния. При $\rho = \rho_k$ изохора (критическая) 14 непрерывно переходит в область сверхкритического состояния и в критической точке ($T_k=527,35$ К, $\rho_k=251,0$ кг/м³, $p_k=5,35$ МПа) имеет общую касательную с кривой упругости насыщенного пара, что соответствует критерию КС чистого вещества (2). Характер зависимости давления смеси от температуры одинаков только вблизи критической изохоры, т.е. в симметричной части кривой сосуществования фаз, но по мере удаления от нее термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ системы асимметрична относительно критической изохоры. Между тем, многие масштабные уравнения состояния получены из условия симметричности термодинамической поверхности.

По точкам фазовых превращений на кривой упругости насыщенного пара (табл.2,3) построены диаграммы сосуществования фаз (фазовые диаграммы) в p_s, ρ_s - и ρ_s, T_s -плоскостях (рис.3,4). Как видно, по форме эти диаграммы почти не отличаются от аналогичных для чистых компонентов. Такой же результат был получен нами ранее для водных растворов алифатических спиртов [7].

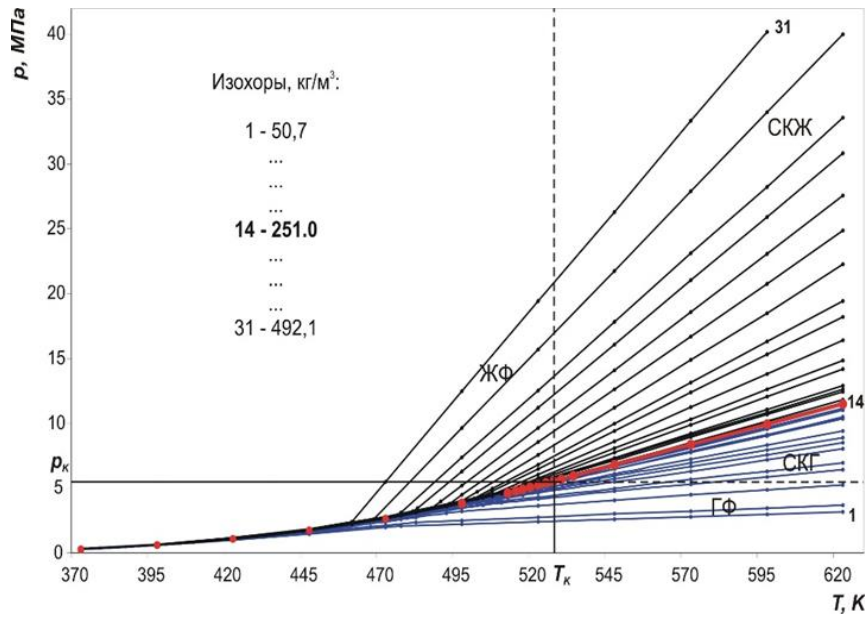


Рис. 2 - Изохоры зависимости давления от температуры в системе этанол – н-гептан состава 0.5 м.д.: ЖФ – жидкая фаза, ГФ – газовая фаза, СКЖ – сверхкритическое жидкоподобное состояние, СКГ – сверхкритическое газоподобное состояние

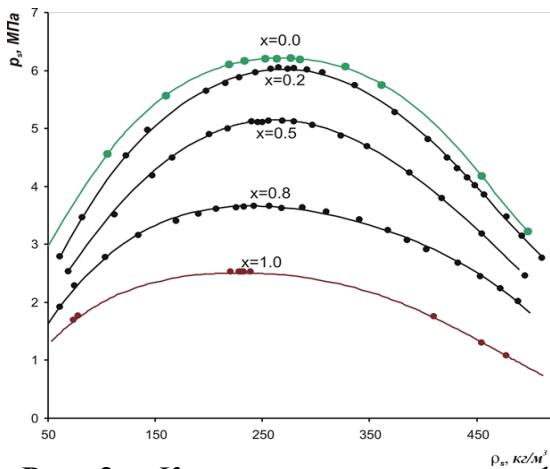


Рис. 3 - Кривые сосуществования фаз в p_s, p_s -плоскости в системах: $x=0.0$ – этанол, $x=1.0$ – н-гептан, $x=0.2, 0.5, 0.8$ м.д. – этанол – н-гептан

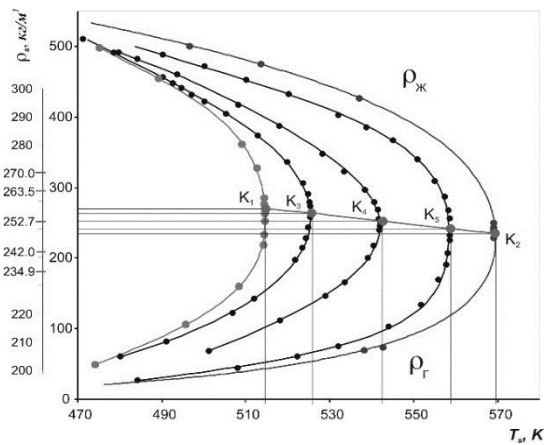


Рис. 4 - Зависимость плотности жидкой $\rho_ж$ и газовой $\rho_г$ фаз раствора этанол – н-октан от температуры в p_s, T_s -плоскости: K_1, K_2 – критические точки этанола и н-октана; K_3-K_5 - критические точки растворов состава 0.2, 0.5 и 0.8 м.д. н-октана соответственно

Таблица 3

- Экспериментальные значения параметров кривых сосуществования фаз систем этанол – н-алкан.

T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$	T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$	T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$
Этанол – н-пентан 0.5 м.д.			Этанол – н-гептан 0.5 м.д.			Этанол – н-октан 0.2 м.д.		
398,50	0,71	29,12	527,15	5,37	239,93	484,15	3,48	477,58
423,15	1,73	41,17	527,35	5,37	252,24	478,65	3,15	491,71

444,80	2,63	65,52	526,15	5,30	283,48	471,15	2,78	510,78
459,40	3,20	87,84	522,15	5,05	313,20	Этанол – н-октан 0.5 м.д.		
479,70	4,30	137,10	510,15	4,29	373,10	501,10	2,54	68,42
491,70	5,35	210,12	505,15	3,97	392,88	518,08	3,52	111,85
491,70	5,62	252,82	491,65	3,19	442,50	529,00	4,20	146,86
491,10	5,64	273,03	486,15	2,95	456,65	533,50	4,50	165,81
487,00	5,47	323,59	470,15	2,45	492,81	539,00	4,91	200,00
482,20	5,22	349,54	Этанол – н-гептан 0.8 м.д.			540,50	5,00	217,29
477,10	4,91	370,36	470,15	1,64	498,61	541,75	5,12	239,41
473,00	4,69	386,87	491,15	2,29	453,20	542,00	5,11	245,72
467,30	4,34	409,71	515,15	3,19	376,58	542,15	5,11	249,46
447,30	3,06	473,13	528,15	3,66	317,68	542,15	5,14	252,64
426,30	2,32	508,14	533,15	3,89	280,32	541,57	5,13	255,30
413,15	1,79	523,89	534,15	3,94	270,15	541,50	5,14	268,64
Этанол – н-гексан 0.5 м.д.			534,65	3,96	259,22	540,58	5,12	279,59
416,15	1,25	537,77	535,15	4,01	238,92	538,43	5,06	296,58
431,15	1,90	520,74	534,65	3,98	221,63	533,41	4,88	323,04
443,80	2,50	500,54	533,15	3,86	196,15	528,30	4,69	347,39
461,15	3,24	467,09	528,15	3,40	149,98	518,00	4,24	387,01
483,50	4,35	408,23	520,65	2,97	118,29	508,15	3,80	417,14
498,90	5,10	340,59	508,15	2,38	81,63	493,70	3,19	454,50
511,40	5,54	254,05	497,15	2,02	62,97	475,45	2,47	495,00
501,10	4,80	157,05	493,15	1,90	57,46	Этанол – н-октан 0.8 м.д.		
479,20	3,51	101,69	473,15	1,42	32,21	484,15	0,87	27,10
451,15	2,12	53,38	Этанол – н-октан 0.2 м.д.			508,00	1,50	43,89
Этанол – н-гептан 0.2 м.д.			480,15	2,80	60,58	522,20	1,93	60,70
455,15	2,37	526,48	491,15	3,47	81,56	532,10	2,29	74,67
466,15	2,95	496,99	506,90	4,54	122,59	544,00	2,79	102,87
488,15	3,92	444,99	511,90	4,97	142,90	551,70	3,17	133,79
504,15	4,99	381,95	521,80	5,65	197,19	555,90	3,41	169,34
506,15	5,14	374,99	523,50	5,79	215,01	557,70	3,53	190,25
516,15	5,85	316,28	524,40	5,89	228,54	558,00	3,61	206,64
519,15	6,15	274,96	524,90	5,97	243,23	558,60	3,64	225,07
518,95	6,17	247,45	525,30	6,03	257,72	558,60	3,65	232,43
516,15	5,97	205,46	525,60	6,05	264,99	558,70	3,67	241,63
512,15	5,50	168,18	525,30	6,03	273,76	558,50	3,67	256,13
497,15	4,14	104,62	525,20	6,04	279,60	558,20	3,63	267,87
463,15	2,45	52,35	524,80	6,02	291,15	557,30	3,64	287,32
Этанол – н-гептан 0.5 м.д.			523,70	5,97	305,85	555,00	3,57	309,54
486,15	2,35	60,69	519,90	5,76	335,74	550,90	3,43	340,31
499,15	3,04	90,23	512,80	5,29	373,46	545,00	3,25	366,86
508,15	3,66	118,25	505,30	4,82	404,11	538,70	3,08	385,23
512,15	3,99	133,68	500,10	4,49	422,02	532,10	2,92	403,04
517,15	4,37	153,93	497,15	4,32	431,32	520,15	2,69	432,47
521,15	4,77	175,58	494,65	4,16	440,98	510,15	2,46	453,18
524,65	5,10	200,44	492,65	4,02	447,97	500,15	2,25	471,98
526,15	5,34	227,27	490,15	3,86	456,85	484,15	1,87	496,86

По экспериментальным $p, \square, T, x$ -зависимостям в критической области и по диаграммам, приведенным на рис. 2 и 3, графоаналитическим методом [8] оценены значения критических параметров растворов (табл.4).

Таблица 4

- Экспериментальные значения критических параметров систем этанол – н-алкан.

х, м.д. н-алкана	T_K , К	p_K , МПа	ρ_K , кг/м ³	Z_K
Этанол – н-пентан				
0,5	492,00	5,64	251,40	0,324
Этанол – н-гексан				
0,5	511,40	5,50	251,90	0,340
Этанол – н-гептан				
0,2	519,80	6,05	262,50	0,303
0,5	527,35	5,35	251,80	0,356
0,8	535,05	3,90	240,80	0,327
1	540,13	2,74	232,00	0,263
Этанол – н-октан				
0	514,65	6,20	270,00	0,247
0,2	525,60	6,01	263,50	0,312
0,5	542,60	5,14	252,70	0,361
0,8	558,70	3,66	242,00	0,328
1	569,32	2,50	234,90	0,257

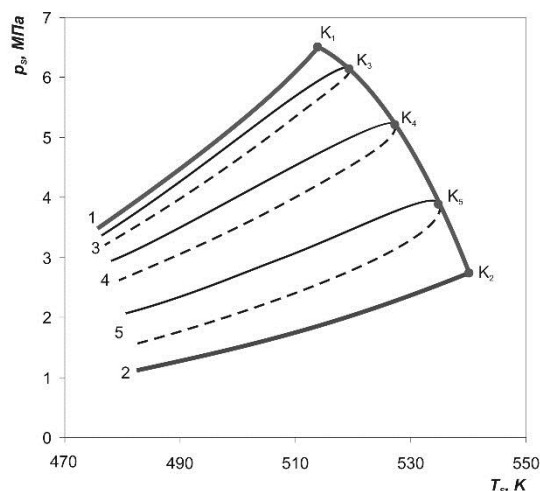


Рис. 5 - Кривые кипящей жидкости (сплошные линии) и сухого пара (пунктирные линии) в системе этанол – н-гептан в p, T -плоскости: 1–этанол, 2–н-октан, 3–5–0,2, 0,5 и 0,8 м.д. н-гептана соответственно, K_1 , K_2 – критические точки этанола и н-гептана; K_3 – K_5 - критические точки растворов состава 0,2, 0,5 и 0,8 м.д. н-гептана соответственно

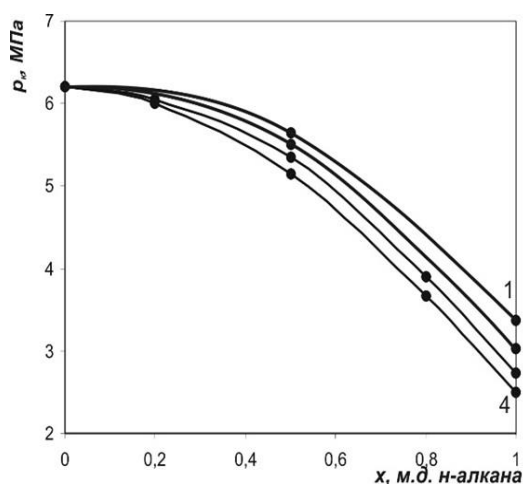


Рис. 6 - Зависимость критического давления смесей от концентрации, мол.доли.: 1 – этанол – н-пентан, 2 – этанол – н-гексан, 3 – этанол – н-гептан, 4 – этанол – н-октан

Критические точки растворов K_3 – K_5 (рис.5) находятся между критическими точками этанола K_1 и н-гептана, K_2 , образуя гладкую критическую кривую.

Концентрационную зависимость критических значений давления, плотности и температуры демонстрируют рис.6–8. Величина критического давления растворов плавно уменьшается с ростом концентрации и незначительно зависит от числа атомов углерода в молекулах (рис.6) н-алкана. Величина критической плотности растворов практически не зависит от числа атомов углерода в молекулах н-алканов, но линейно стремится к плотности чистых алканов (рис.7).

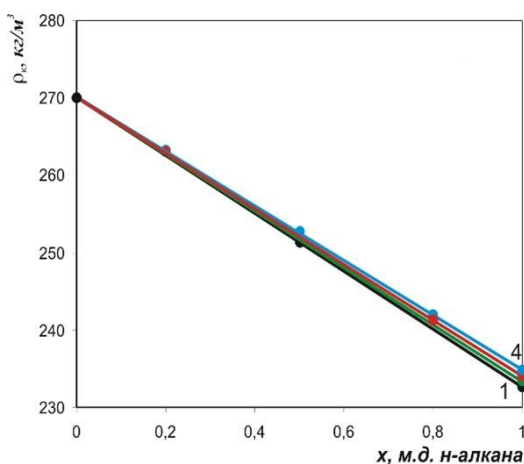


Рис. 7 - Зависимость критической плотности смесей от концентрации, мол.доли: 1 – этанол – н-пентан, 2 – этанол – н-гексан, 3 – этанол – н-гептан, 4 – этанол – н-октан

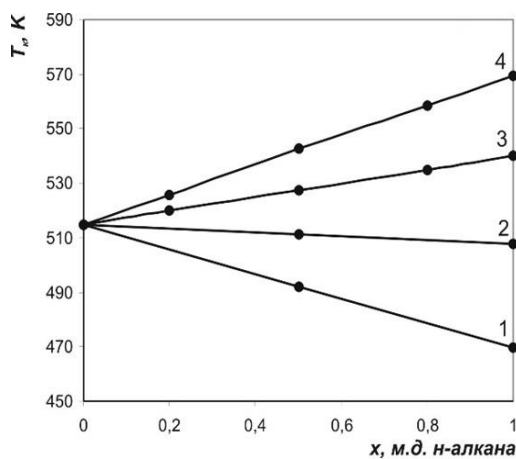


Рис. 8 - Зависимость критических температур смесей от концентрации, мол.доли: 1 – этанол – н-пентан, 2 – этанол – н-гексан, 3 – этанол – н-гептан, 4 – этанол – н-октан

Концентрационная зависимость критической температуры исследованных растворов характеризуется линейной зависимостью (рис.8). С ростом концентрации углеводорода величина T_c убывает заметно для раствора этанол – н-пентан и незначительно для раствора этанол – н-гексан. Наоборот, для растворов этанол – н-гептан и этанол – н-октан величина T_c растет с ростом концентрации углеводорода, причем заметно для раствора этанол – н-октан.

Выводы

1. Термодинамическое поведение чистых компонентов (спирт, углеводород) и гомогенных растворов этанол–н-алкан идентично. Поэтому для определения параметров ФП и КС данного класса растворов можно использовать известные методы экспериментального и расчетно-теоретического исследования термодинамических свойств индивидуальных веществ (вода, углеводород, спирт и т.д.).
2. Значения критических давлений и плотности исследованных растворов заметно зависит от состава и незначительно от числа атомов углерода в молекулах н-алканов.
3. На величину T_c растворов состав и число атомов углерода в молекулах н-алканов влияет по-разному.

Литература

1. Стенли, Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли. – М.: Мир, 1973. – 419 с.
2. Басок, Б.И. Термодинамические свойства системы гексан-метилловый спирт на поверхности сосуществования в широкой окрестности критической линии парообразования. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Басок Борис Иванович. – Киев., 1985.– 181 с.
3. Базаев, А.Р. Термические свойства системы вода-метанол состава 0.5 массовых долей при температурах 373.15-673.15 K и давлениях до 60 МПа / А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, А.А. Абдурашидова // ТВТ. – 2004.– Т.42. – №6.– С. 885 – 889.
4. Абдурашидова, А.А. Термические свойства системы вода-этанол в около- и сверхкритическом состояниях / А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, И.М. Абдулагатов // ТВТ. – 2007. – Т.45. – №2. – С.208 – 216.
5. Александров, А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Спр. Рек. ГСССД / А.А. Александров, Б.А. Григорьев – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 165 с.; ил.

6. Release on the IAPWS Formulation-1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for the Properties of Water and Steam. Executive Secretary R.B. Dooly. Electric Power Research Institute. Palo Alto. CA 94304, USA.

7. Базаев, Э.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов / Э.А. Базаев, А.Р. Базаев, А.А. Абдурашидова. // ТВТ. – 2009. – Т.47, – №2, – С.215-220.

8. Шпильрайн, Э.Э. Основы теории теплофизических свойств веществ. / Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.

9. Большая Российская энциклопедия. –М.: Изд. Большая Российская энциклопедия, 1998. Т.5, – 783 с.

ИЗБЫТОЧНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ВОДА-СПИРТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ.

Османова Б.К.¹, Абдурашидова А.А.²

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

²ФГБОУ Дагестанский Государственный Педагогический Университет, Махачкала, Россия; 367003, ул. М.Ярагского, 57; e-mail: aida18.74@mail.ru

Аннотация

По собственным экспериментальным данным о p, V_m, T - зависимости смесей вода–алифатический спирт (метанол, этанол, н-пропанол) состава x : 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 мольных долей спирта в сверхкритическом состоянии, обобщенным полиномиальным уравнением состояния

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j$$
 со средней относительной погрешностью 0.5 %, рассчитаны избыточные и парциальные молярные объемы в диапазоне температур 613.15–653.15 К. Установлено,

что величины парциальных молярных объемов воды в зависимости от состава смесей растут с ростом концентрации, а спиртов убывают.

Важными характеристиками смесей являются избыточные и парциальные молярные объемы.

Избыточный молярный объем это величина, характеризующая отклонение свойств смесей вода–спирт от свойств их компонентов, рассчитанных по правилу аддитивности [1-3]:

$$V_m^E(p, T, x) = V_m(p, T, x) - \left[(1-x) \cdot V_{m1}^O(T, p) + x \cdot V_{m2}^O(T, p) \right], \quad (1)$$

где $V_m(p, T, x)$ – экспериментальное значение молярного объема смеси при температуре T и давлении p для данного состава x ; V_{m1}^O и V_{m2}^O – значения молярного объема воды и спирта соответственно при температуре T и давлении p .

Парциальный молярный объем i -го компонента гомогенной смеси $\bar{V}_{mi}(T, P, x_1, \dots, x_k)$ представляет собой отношение бесконечно малого приращения объема раствора (dV_m) к бесконечно малому числу молей компонента i (dn_i), прибавляемых к раствору в условиях постоянных давления, температуры и числа молей компонентов, кроме прибавляемого [3]:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad j \neq i \quad (2)$$

Величины парциальных молярных объемов компонентов гомогенных бинарных растворов $\bar{V}_m$ определяются [4]:

$$\bar{V}_{m1} = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p} \quad \text{и} \quad \bar{V}_{m2} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p}, \quad (3)$$

где V_m - молярный объем раствора при T и p ; x - мольная доля второго компонента (спирта).

Как видно из (1) и (3), для определения величин избыточных и парциальных молярных объемов компонентов раствора необходимо аналитическое выражение, т.е. точное уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема раствора от концентрации при постоянных температуре и давлении. Подобное уравнение состояния можно получить по прецизионным экспериментальным данным о p, V_m, T, x - зависимости [5-9]. В таблице 1 приведены значения температур и давлений, для которых находились избыточные и парциальные молярные объемы.

Таблица 1

Раствор	x , мол. доли спирта	T , К	p , МПа
вода–метанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	613.15	20-50
вода–этанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	20-40
вода–н-пропанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	25-50

Для описания экспериментальных p, V_m, T, x - зависимостей смесей воды с алифатическими спиртами (метанол, этанол, н-пропанол) в сверхкритическом состоянии получено уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема от давления и концентрации при постоянной температуре

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4), определенные методом последовательной аппроксимации, приведены в таблице 2.

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений молярных объемов растворов по уравнению (5) от экспериментальных составляет 0.42 %.

Таблица 2.

Коэффициенты уравнения (4).

Вода – метанол					
$a_{00}=$	37.025992914794486	$a_{10}=$	-0.5823396432685207	$a_{20}=$	0.01009710405356022
$a_{01}=$	5303.265749552667	$a_{11}=$	-555.9108513898763	$a_{21}=$	21.824466077501746
$a_{02}=$	-7625.656555350903	$a_{12}=$	823.4408115994922	$a_{22}=$	-32.58550103716701
$a_{03}=$	3216.959443190004	$a_{13}=$	-350.00962776889475	$a_{23}=$	13.846894944030694
$a_{30}=$	-0.00006317346475387	$a_{40}=$	0.00238078952586673		
$a_{31}=$	-0.3752334193705199	$a_{41}=$	-0.00352946513927918		
$a_{32}=$	0.5598255863962799	$a_{42}=$	0.00147415235093127		
$a_{33}=$	-0.23642164022937673				

Вода – этанол				
$a_{00}=$	6898.280666299871	$a_{10}=$	-862.1661906412746	$a_{20}=$ 40.29609988094396
$a_{01}=$	-43614.94742656297	$a_{11}=$	5876.062201479851	$a_{21}=$ -288.4683143462022
$a_{02}=$	77571.38157449232	$a_{12}=$	-10489.220164313683	$a_{22}=$ 517.3679821094751
$a_{03}=$	-40053.9376044205	$a_{13}=$	5409.775471373145	$a_{23}=$ -266.6518829022839
$a_{30}=$	-0.8303025381338552	$a_{40}=$	0.00636106308063401	
$a_{31}=$	6.169973423892521	$a_{41}=$	-0.04868919721932954	
$a_{32}=$	-11.108735225339027	$a_{42}=$	0.08794094353896188	
$a_{33}=$	5.721965717261517	$a_{43}=$	-0.04527121749971368	
Вода – н-пропанол				
$a_{00}=$	-386.18805810085644	$a_{10}=$	63.5723844386169	$a_{20}=$ -3.838392315854323
$a_{01}=$	-6903.205807097262	$a_{11}=$	1030.9391900319292	$a_{21}=$ -58.43796882832776
$a_{02}=$	25432.518905355264	$a_{12}=$	-3579.7612235181305	$a_{22}=$ 197.22249255705717
$a_{03}=$	-17609.09089617242	$a_{13}=$	2438.449176220999	$a_{23}=$ -132.7063725038433
$a_{30}=$	0.11430018078271201	$a_{40}=$	-0.00168194074919784	$a_{50}=$ 0.00000978669568593
$a_{31}=$	1.6152715923440784	$a_{41}=$	-0.02192364219437495	$a_{41}=$ 0.00011739151388014
$a_{32}=$	-5.3375362406184195	$a_{42}=$	0.07118060215532693	$a_{42}=$ -0.0003752087436818
$a_{33}=$	3.552518553591773	$a_{43}=$	-0.0468832599904425	$a_{43}=$ 0.00024458374715342

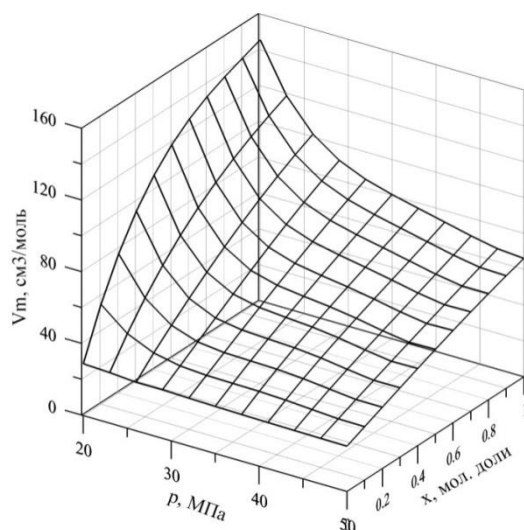


Рис. 1. Зависимость V_m смеси вода–метанол от p и x при температуре $T=613.15$ К.

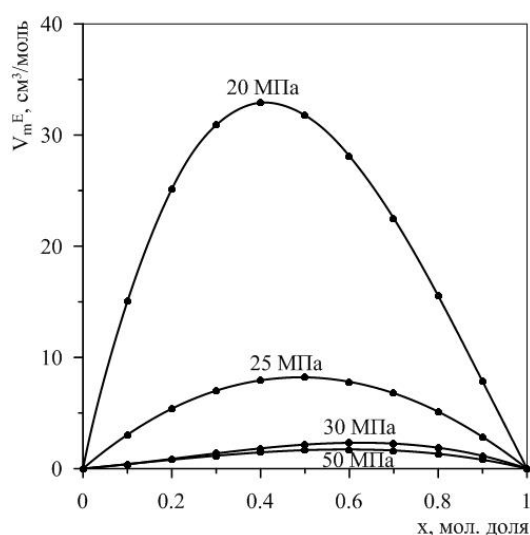


Рис.2. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода–метанол от состава.

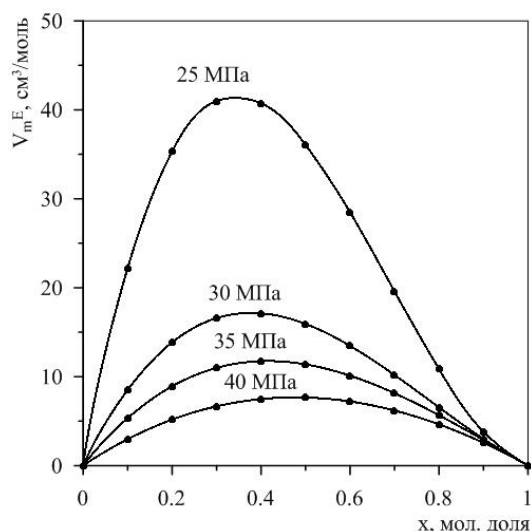


Рис.3. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода-этанол от состава.

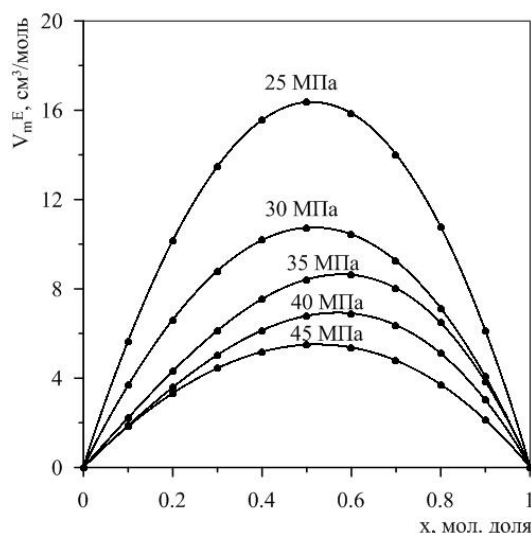


Рис.4. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода-н-пропанол от состава.

Зависимость молярного объема V_m рассчитанного по уравнению (4) от p и x при $T=613.15$ К для раствора вода-метанол иллюстрирует рис.1.

По соотношению (1) используя уравнение (4) были рассчитаны величины избыточных молярных объемов для смесей вода-спирт (таблица 4). А на рис.2-4 изображена их зависимость от концентрации.

Используя уравнение (4) для нахождения производных $(\partial V_m / \partial x)_{T,p}$, по (3) рассчитаны $\bar{V}_{mi}$ смесей (таблица 4). Характер концентрационной зависимости $\bar{V}_{mi}$ иллюстрируют рис. 5-7. На рис.8 приведена зависимость $\bar{V}_{mi}$ от p и x для раствора вода-н-пропанол.

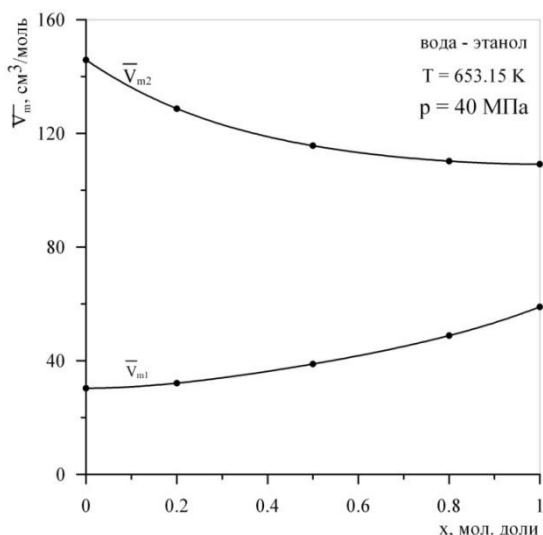


Рис.5. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода-метанол от состава.

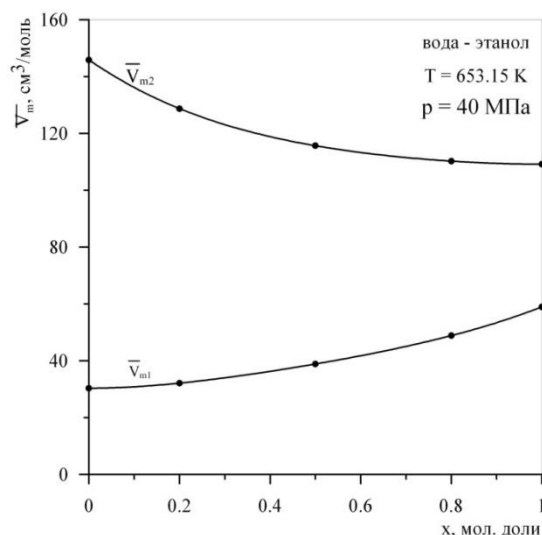


Рис.6. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода-этанол от состава.

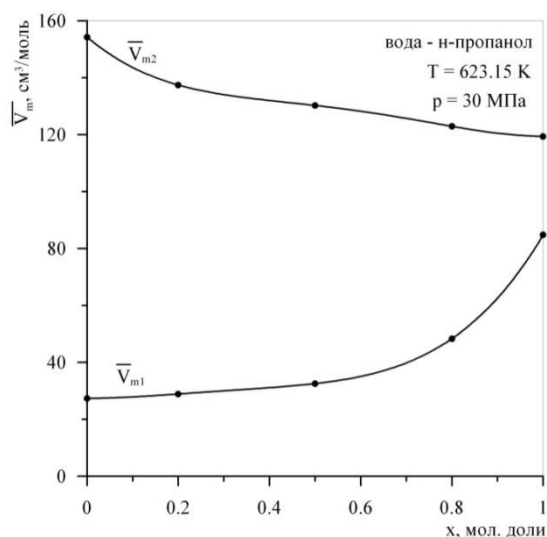


Рис.7. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–н-пропанол от состава.

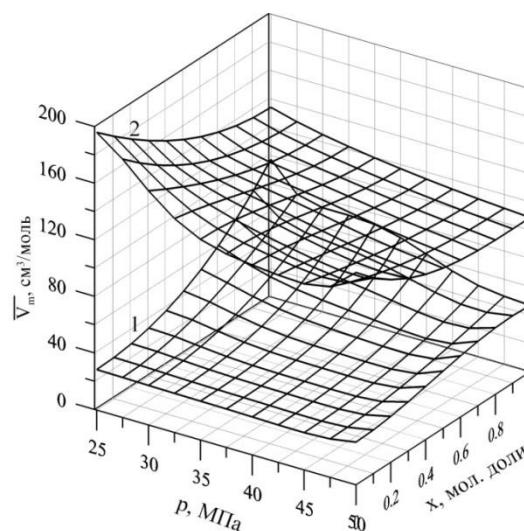


Рис. 8. Зависимость парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–н-пропанол от давления и концентрации: 1 - вода; 2 - н-пропанол.

Таблица 4.

Избыточные и парциальные молярные объемы смесей вода–спирт

x, м.д.	p, МПа						
	20	25	30	35	40	45	50
вода–метанол, T=613.15 K							
$V_m^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	15.04	3.05	0.4	1.01	1.4	0.64	0.4
0.2	25.14	5.39	0.88	1.72	2.25	1.02	0.8
0.3	30.9	7.01	1.37	2.17	2.65	1.18	1.16
0.4	32.91	7.94	1.82	2.36	2.68	1.16	1.46
0.5	31.78	8.21	2.16	2.35	2.44	1.02	1.66
0.6	28.11	7.81	2.32	2.14	1.99	0.8	1.72
0.7	22.5	6.78	2.25	1.78	1.44	0.54	1.63
0.8	15.54	5.12	1.88	1.28	0.87	0.29	1.33
0.9	7.84	2.85	1.15	0.68	0.36	0.1	0.8
1	0	0	0	0	0	0	0
$\bar{V}_{m1}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	28.91	27.79	26.94	26.30	25.85	25.51	25.26
0.1	31.48	28.16	26.89	26.46	26.13	25.65	25.25
0.2	38.40	29.23	26.82	26.88	26.87	26.01	25.28
0.3	48.46	30.97	26.87	27.53	27.89	26.49	25.40
0.4	60.46	33.36	27.15	28.33	29.02	27.01	25.70
0.5	73.20	36.35	27.79	29.23	30.09	27.47	26.22
0.6	85.48	39.91	28.92	30.19	30.91	27.80	27.05
0.7	96.11	44.01	30.65	31.13	31.33	27.89	28.23
0.8	103.87	48.62	33.13	32.02	31.16	27.65	29.86
0.9	107.58	53.70	36.46	32.78	30.22	27.00	31.97

1	106.03	59.23	40.79	33.37	28.36	25.85	34.66
$\bar{V}_{m2}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	322.81	140.55	92.03	92.20	91.70	76.91	69.90
0.1	272.95	133.60	93.08	89.22	86.14	74.20	70.06
0.2	233.43	127.52	93.48	86.80	81.90	72.16	69.93
0.3	203.06	122.28	93.37	84.87	78.80	70.70	69.56
0.4	180.64	117.85	92.86	83.37	76.68	69.72	69.02
0.5	164.95	114.19	92.09	82.26	75.37	69.14	68.39
0.6	154.81	111.28	91.18	81.48	74.68	68.87	67.72
0.7	149.01	109.06	90.25	80.96	74.44	68.82	67.08
0.8	146.36	107.53	89.44	80.66	74.49	68.89	66.54
0.9	145.64	106.63	88.85	80.53	74.65	69.00	66.17
1	145.67	106.33	88.63	80.49	74.74	69.06	66.04
x, м.д.	p, МПа						
	20	25	30	35	40		
вода–этанол, T=653.15 K							
$V_m^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	0	0	0	0	0		
0.1	4.56	22.15	8.47	5.31	2.95		
0.2	7.9	35.29	13.84	8.9	5.16		
0.3	10.09	40.98	16.57	10.97	6.65		
0.4	11.22	40.72	17.11	11.73	7.47		
0.5	11.36	36.05	15.92	11.37	7.64		
0.6	10.59	28.49	13.46	10.1	7.2		
0.7	8.99	19.58	10.18	8.13	6.18		
0.8	6.64	10.85	6.54	5.65	4.62		
0.9	3.62	3.81	3	2.88	2.55		
1	0	0	0	0	0		
$\bar{V}_{m1}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	148.75	40.50	34.08	31.54	30.35		
0.1	149.37	45.25	35.70	32.43	30.73		
0.2	151.14	57.47	39.97	34.84	31.82		
0.3	153.90	74.11	45.97	38.37	33.55		
0.4	157.49	92.09	52.78	42.60	35.86		
0.5	161.75	108.38	59.50	47.13	38.69		
0.6	166.52	119.91	65.22	51.56	41.95		
0.7	171.65	123.63	69.01	55.48	45.60		
0.8	176.98	116.48	69.98	58.48	49.55		
0.9	182.35	95.41	67.20	60.16	53.75		
1	187.61	57.36	59.76	60.11	58.13		
$\bar{V}_{m2}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	237.23	421.03	230.55	178.46	142.54		
0.1	225.22	328.18	198.91	161.13	135.31		
0.2	215.14	258.09	174.47	147.35	129.12		
0.3	206.84	207.68	156.33	136.71	123.91		
0.4	200.16	173.91	143.56	128.80	119.61		

0.5	194.94	153.72	135.26	123.22	116.15	
0.6	191.02	144.05	130.52	119.57	113.48	
0.7	188.25	141.86	128.42	117.44	111.51	
0.8	186.46	144.07	128.04	116.41	110.19	
0.9	185.51	147.64	128.49	116.10	109.44	
1	185.22	149.51	128.84	116.08	109.21	
x, м.д.	p, МПа					
	25	30	35	40	45	50
Вода–н-пропанол T=653.15 K						
$V_m^E, \text{см}^3/\text{моль}$						
0	0	0	0	0	0	0
0.1	5.66	3.67	2.22	1.87	1.83	3.47
0.2	10.16	6.61	4.3	3.58	3.32	5.78
0.3	13.47	8.79	6.12	5.03	4.44	7.08
0.4	15.55	10.18	7.54	6.13	5.17	7.51
0.5	16.36	10.74	8.42	6.79	5.49	7.21
0.6	15.86	10.44	8.62	6.9	5.37	6.34
0.7	14.01	9.25	8.02	6.37	4.79	5.04
0.8	10.78	7.13	6.47	5.11	3.71	3.45
0.9	6.12	4.06	3.85	3.02	2.12	1.72
1	0	0	0	0	0	0
$\bar{V}_{m1}, \text{см}^3/\text{моль}$						
0	28.63	27.98	27.49	26.88	26.34	30.19
0.1	29.20	28.34	27.53	26.95	26.51	30.79
0.2	30.96	29.46	27.84	27.27	27.04	32.41
0.3	33.99	31.41	28.69	28.04	27.98	34.75
0.4	38.37	34.25	30.34	29.44	29.39	37.53
0.5	44.18	38.04	33.08	31.68	31.32	40.44
0.6	51.49	42.86	37.16	34.94	33.80	43.20
0.7	60.38	48.76	42.88	39.40	36.90	45.52
0.8	70.93	55.81	50.49	45.27	40.66	47.10
0.9	83.22	64.08	60.26	52.74	45.13	47.66
1	97.32	73.63	72.48	61.98	50.36	46.89
$\bar{V}_{m2}, \text{см}^3/\text{моль}$						
0	196.27	165.58	141.87	134.24	131.54	150.05
0.1	185.51	158.80	141.29	133.17	128.42	138.32
0.2	175.55	152.47	139.62	131.40	125.43	129.07
0.3	166.47	146.64	137.13	129.13	122.60	121.99
0.4	158.35	141.38	134.08	126.54	119.98	116.81
0.5	151.26	136.74	130.77	123.82	117.64	113.22
0.6	145.29	132.81	127.44	121.17	115.61	110.94
0.7	140.50	129.63	124.38	118.78	113.94	109.67
0.8	136.99	127.29	121.86	116.83	112.69	109.13
0.9	134.83	125.83	120.15	115.52	111.91	109.02
1	134.09	125.33	119.52	115.04	111.63	109.04

Литература:

1. *Карпетянц М.Х.* Химическая термодинамика, 3-е изд. М.: Химия. 1975. 584с
2. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304с.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир. 1989. 664с.
4. *Кириллин В.А., Шейдлин А.Е.* Термодинамика растворов. М. Л.: Госэнергоиздат. 1956. 272 с.
5. *Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А.* р,Т,х-зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов // СКФ-ТП, Т.8, №2, 2013. С.11-38.
6. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Фазовые превращения в двойных системах вода-алифатический спирт // ЖФХ. Т.51. №2. 2013. С.253-260.
7. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии. // Журнал СКФ-ТП. 2010. Т.5. N3. С.15-30

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВОДА–1-ПРОПАНОЛ–Н-ГЕКСАН СОСТАВА РАВНЫХ МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ.

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

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

Аннотация

Методом сжимаемости с использованием безбалластного пьезометра постоянного объема получены значения р,ρ,Т-зависимости тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан состава 0.3333 мольных долей компонентов (вода – 0.6628; 1-пропанол – 0.1987; н-гексан – 0.1386 масс. доли) в двухфазной, однофазной (газовой, жидкой), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния.

По изломам изохор в р,Т-плоскости определены параметры точек фазовых превращений жидкость ↔ пар p_s, ρ_s, T_s и графоаналитическим методом, с учетом скейлингового поведения, параметры критического состояния p_k, ρ_k, T_k системы.

Зависимость давления от плотности и температуры жидкой, паровой фаз и сверхкритического флюида, а также вдоль кривой сосуществования фаз, описана двухпараметрическим полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости $Z=p/RT\rho$ в ряды по степеням приведенной плотности $\omega=\rho/\rho_k$ и приведенной температуры

$$\tau=T/T_k \text{ вида: } Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \omega^i / \tau^j .$$

Средняя относительная погрешность отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных не превышает 1.3%.

Установлено, что характер р,ρ,Т-зависимости тройной системы равных мольных долей компонентов в исследованном диапазоне параметров состояния идентичен характеру р,ρ,Т-зависимости чистого компонента (вода, 1-пропанол, н-гексан).

Исследование фазового поведения и объемных свойств (р,ρ,Т,х-зависимость) смесей, состоящих из двух и более технически важных полярных и неполярных жидкостей (вода, спирт, углеводород и т.д.), отличающихся молекулярной структурой и температурами кипения, в широком диапазоне температур, давлений и состава представляет интерес для теории растворов

[1-7] и востребовано для инженерных расчетов высокоэффективных технологических процессов в химической, нефтехимической, энергетической и фармацевтической отраслях промышленности [8,9].

Практическое применение известных кубических уравнений состояния и корреляций для описания фазовых равновесий смесей требует знание их критических параметров. Вместе с тем достоверные экспериментальные данные о фазовых превращениях (ФП) и критическом состоянии (КС) смесей полярных и неполярных веществ несут фундаментальную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и важны для разработки адекватных моделей потенциалов взаимодействия, а также единого уравнения состояния [10,11].

Особый интерес для развития теории растворов и практического приложения представляют экспериментальные данные о фазовом поведении и критических свойствах тройной системы, состоящей из воды, 1-пропанола и н-гексана. Как видно из рис.1, давления насыщенных паров воды, 1-пропанола и н-гексана в диапазоне $T < T_k$ н-гексана ($T_k = 507.82$ K) практически близки по значению.

Авторы не располагают данными информацией о литературных источниках, посвященных исследованию фазовых превращений и критических свойств тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан, за исключением работы [12] для состава 0.7223 (H_2O), 0.1242 ($n-C_6H_{14}$), 0.1535 ($n-C_3H_7OH$) мол.доли соответственно.

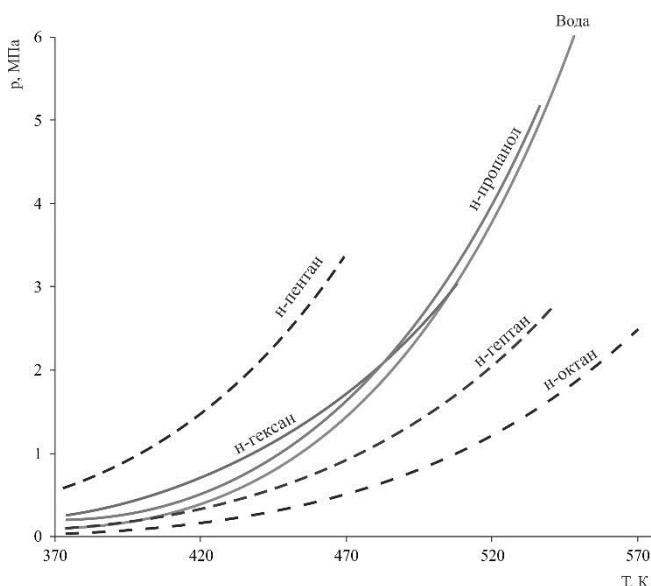


Рис.1. Зависимость давления от температуры на линии насыщения (сосуществования фаз жидкость–пар) вдоль критических изохор чистых н-алканов, н-пропанола и воды.

Цель данной работы - определение параметров ФП и КС тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан состава 0.3333 мольных долей компонентов (вода – 0.6628; 1-пропанол – 0.1987; н-гексан – 0.1386 масс. доли) по экспериментальным данным о p, T и p, ρ, T -зависимостях в широком диапазоне параметров состояния включая критическую область.

В работе методом сжимаемости, реализованным безбалластным пьезометром постоянного объема по изохорам (24 изохоры) получены значения p, ρ, T -зависимости тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан на линии насыщения (кривой сосуществования фаз), в однофазной (жидкой и паровой), околоскритической и сверхкритической областях параметров состояния в диапазоне по: температуре 373.15–673.15 K с шагом 10 K на линии насыщения и в однофазной области и 0.1–1 K в точках ФП и критической области; давлению до 60 МПа; плотности 25–616 kg/m^3 ; для значений состава (x) 0.3333 мольных долей компонентов (рис.2).

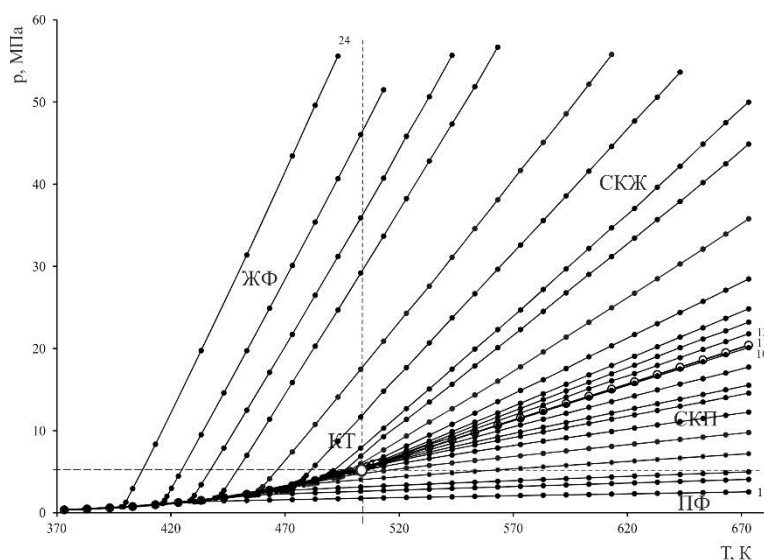


Рис.2 Изохоры 25-616 кг/м³ (1-24) зависимости давления от температуры тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан состава 0.3333 мол.доли компонентов. ЖФ – жидкая фаза, СКЖ – сверхкритическая жидкость, ПФ – паровая фаза, СКП – сверхкритический пар.

Описание экспериментальной установки и методики проведения p, ρ, T, x -измерений сложных систем дано в работах [13-14].

Для измерений использованы: вода двойной дистилляции, 1-пропанол для спектроскопии и н-гексан марки ОЧ (Компонент-Реактив).

Некоторые данные, характеризующие экспериментальную установку, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Данные о погрешности измеряемых и определяемых параметров

Параметры	Область измерений	Относительная погрешность, %
Температура (T), К:		
- измеряемая	373.15–673.15	0.002
- термостатирования	373.15–673.15	0.003
Давление (p), МПа	0.1–6.0 / 6.0–60	0.020 / 0.050
Объем пьезометра при p и T опыта, см ³	32.0–32.3	0.060
Плотность (ρ), кг/м ³	10–660	0.150
Состав, масс. доля	0–1	0.001

Экспериментально установлено, что фазовая диаграмма системы вода–1-пропанол–н-гексан по характеру зависимости p от T и форме такая же как фазовая диаграмма индивидуального вещества (вода, спирт, углеводород). На рис.2 приведена полученная в эксперименте фазовая диаграмма в p, T -плоскости. Как видно, при ФП (Ж-П)→Ж, когда $\rho > \rho_k$, изохоры 12–24 расходятся от кривой упругости насыщенного пара $p_s = f(T_s)_{\rho, x}$ в область жидкого состояния, а при ФП (Ж-П)→П, когда $\rho < \rho_k$, изохоры 1–11 расходятся от кривой упругости в область газового состояния. При $\rho = \rho_k$ изохора 12 непрерывно (правило Гиббса-Планка) переходит в область сверхкритического состояния и в критической точке ($T_k = 504,15$ К, $\rho_k = 256,15$ кг/м³, $p_k = 5,51$ МПа) имеет общую касательную с кривой упругости насыщенного пара, что соответствует критерию КС чистого вещества (привести условие КС чистого вещества и гомогенной смеси). Характер зависимости давления смеси от температуры одинаков только вблизи критической изохоры, т.е. в симметричной части КС фаз, но по мере удаления от нее термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ системы асимметрична относительно критической изохоры. Между тем, многие масштабные уравнения состояния получены из условия симметричности термодинамической поверхности.

По изломам изохор определены параметры точек ФП жидкость–пар (p_s, ρ_s, T_s) (таблица 2, рис.3).

Таблица 2.

Значения параметров точек ФП (жирным значения параметров КТ).

T, K	$p, МПа$	$\rho, кг/м^3$	$Z=p/RT\rho$
436,00	1,36	25,17	0,8157
456,15	2,17	43,87	0,7137
470,00	2,80	62,41	0,6288
483,45	3,60	87,08	0,5634
495,15	4,43	125,20	0,4704
501,15	5,07	158,36	0,4208
503,45	5,33	190,44	0,3664
503,85	5,39	200,29	0,3521
504,10	5,44	224,34	0,3170
504,15	5,51	256,15	0,2811
503,75	5,48	275,57	0,2598
503,65	5,47	294,66	0,2428

T, K	$p, МПа$	$\rho, кг/м^3$	$Z=p/RT\rho$
503,35	5,45	304,90	0,2340
503,15	5,44	321,92	0,2213
502,15	5,41	350,41	0,2026
495,15	4,98	413,77	0,1602
488,45	4,50	445,83	0,1361
476,75	3,74	479,39	0,1077
458,65	2,73	517,14	0,0758
441,15	1,95	549,67	0,0529
428,65	1,48	573,29	0,0396
416,45	1,13	593,03	0,0302
399,25	0,76	616,91	0,0202

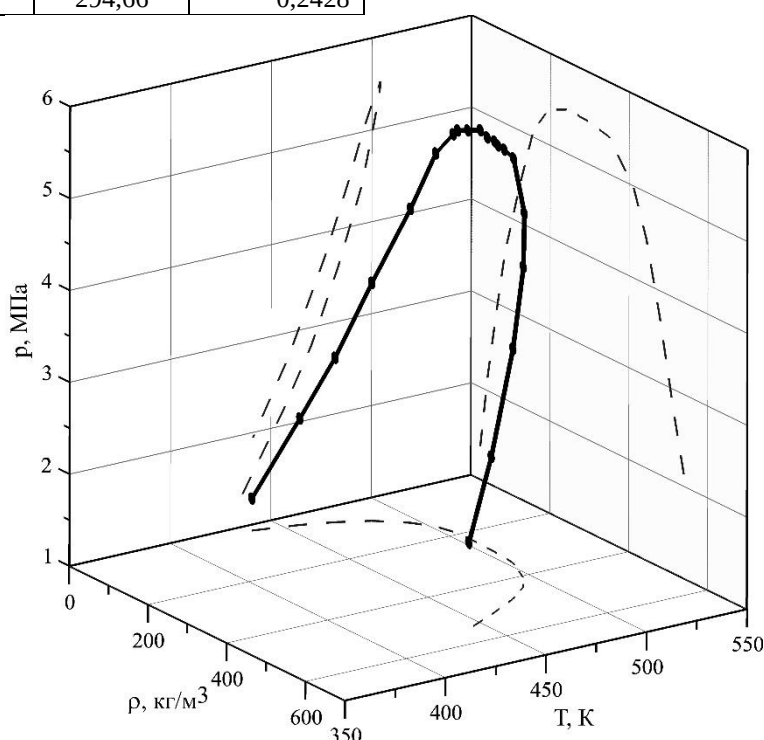


Рис.3 p, ρ, T - диаграмма кривой сосуществования тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан состава 0.3333 мол.доли компонентов (сплошная линия) и ее проекции на координатные плоскости (пунктир).

Зависимость давления от плотности и температуры жидкой, паровой фаз и сверхкритического флюида, а также вдоль КС фаз, описана двухпараметрическим полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости $Z=p/RT\rho$ в ряды по степеням приведенной плотности $\omega=\rho/\rho_k$ и приведенной температуры $\tau=T/T_k$ [15] вида:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \omega^i / \tau^j, \quad (1)$$

$$\text{откуда } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \omega^i / \tau^j \right] \quad (2)$$

В (2): a_{ijk} – коэффициенты; ρ_m – молярная плотность (моль/м³); x – концентрация углеводорода (мольные доли); $R=8,314$ – универсальная (молярная) газовая постоянная (Дж/моль · К).

Коэффициенты уравнения (2) a_{ijk} определены обобщенным методом наименьших квадратов [16,17] с выполнением критических условий:

$$(\partial p / \partial \rho)_T^k = 0; (\partial^2 p / \partial \rho^2)_T^k = 0; (dp/dT)_{T=T_k} = (\partial p / \partial T)_{T=T_k, \rho=\rho_k}$$

Средняя относительная погрешность отклонений, рассчитанных по (2) значений давления от экспериментальных не превышает 1,3 %.

Графоаналитическим методом, с учетом скейлингового поведения, определены параметры КТ ($T_k=504,15$ К, $\rho_k=256,15$ кг/м³, $p_k=5,51$ МПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-08-00124 А).

Литература

1. Н. Behnejad, J.V. Sengers, M.A. Anisimov Thermodynamic behavior of fluids near critical points // Applied thermodynamics of fluids, royal society of chemistry. – Cambridge, 2010. – P. 321–366.
2. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов –М.: Наука. 2-е изд., перераб. 1982. –382 с.
3. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. –М.: Наука. 1987. –271 с.
4. Кириллин В.А., Шейндлин. А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963. 559 с.
5. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Изд. 2-е. испр. –М.: Едиториал УРСС, 2003. –248 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия. 1987. - 336 с.
7. М.Ю. Беляков, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов, В.П. Воронов, Б.А. Григорьев Масштабное уравнение состояния многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость–пар // Научно-технический сборник · ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ № 4 (24) / 2015 с.21-29
8. Залепутин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышева И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических технологий // Сверхкритические Флюиды:Теория и Практика. 2006. Т.1. № 1. С.27-51.
9. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб – и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Кзнь: изд-во «ФЭН». 2007. – 336 с.
10. С. Уэйлес Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. – М.: Мир. 1989, - 304 с.
11. Новиков И.И. О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость-газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. АН СССР, Т.335. 1994. №3. С.308.
12. Расулов С.М., Расулов А.Р. Фазовое равновесие и PVT-свойства тройной системы 0.7223 H₂O+0.1242 н-С₆H₁₄+0.1535 н-С₃H₇ОН // ТВТ. 2005, Т.43, №1, с.45-50.
13. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии. // Журнал СКФ–ТП. 2010. Т.5. N3. С.15-31.
14. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Джаппаров Т.А. Исследование фазовых переходов и критических свойств бинарных смесей этанол–н-алканы//Вестник КГТУ. 2010. №1. С.242-249.
15. А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова. СКФ. 2013. Т.8. №2. С.11.
16. Сычев В.В., Вассерман А.А. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов. 1977. 352 с.
17. Вукалович М.П., Алтуниин В.В., Спиридонов Г.А. ТВТ. 1967. Т.5. №2. С.265.

Секция 5. ЭКОНОМИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИЭ ДЛЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ. ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ.

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА ИЗ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ НА РЕГИОНАЛЬНОМ УРОВНЕ

Тулегенова А.А.
МГУ им.М.В.Ломоносова

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений возобновляемой энергетики является биоэнергетика. Данное направление объединяет способы получения энергии из биомассы (БМ), в том числе из специально выращенных растений и органических отходов различного происхождения: твердых коммунальных (бытовых) отходов (ТКО/ТБО), осадков сточных вод (ОСВ), отходов сельскохозяйственного производства, отходов лесной, деревообрабатывающей, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, и др.

Складирование и хранение сельскохозяйственных отходов на крупных сельскохозяйственных предприятиях ведет к ряду негативных влияний на природную целостность т.к содержат в себе патогенные микроорганизмы и загрязнители. Появление новых технологий, позволяющих экономически рентабельно использовать отходы сельского хозяйства, и важность сохранения природной среды способствуют развитию переработки отходов. Помимо экологических преимуществ, которые несут в себе технологии переработки отходов, существуют и экономические: получение побочных продуктов переработки, а именно высококачественных удобрений и биогаза, имеющих рынок сбыта. Наиболее распространено производство биогаза из сельскохозяйственных отходов в Европейских странах, где доля данного типа отходов составила 69%, на втором и третьем месте находятся сточные воды и органические отходы (18% и 8% соответственно[1]).

В ходе нашего исследования была проведена оценка энергетического потенциала сельскохозяйственных отходов Акмолинской области Республики Казахстан. Исследуемая область входит в группу аграрных регионов со значительным промышленным потенциалом, где основной отраслью специализации является производство и переработка сельскохозяйственной продукции. Вклад области в общереспубликанский объем валовой продукции сельского хозяйства в 2013-2014 гг. в среднем составил 12% [2]. В области животноводство представлено выращиванием крупного рогатого скота, овец, птиц, лошадей, а растениеводство – выращиванием зерновых, масличных культур, овощей и картофеля (рис.1).

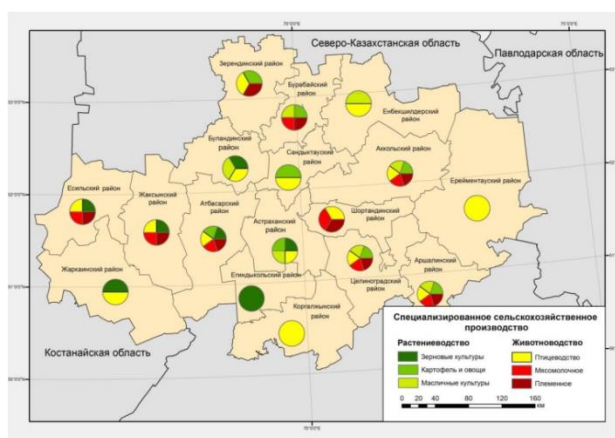


Рис.1 Специализация сельского хозяйства районов Акмолинской области (составлено авторами на основе [2])

Для оценки энергетического потенциала сельскохозяйственных отходов, формирующихся ежегодно в Акмолинской области, использовались методики расчета доступного валового потенциала отходов животноводства и растениеводства [3]. При расчетах доступного валового энергетического потенциала (ДВП) отходов животноводства использовались материалы Агентства по статистике Акмолинской области [2]. Были учтены данные о поголовье скота его половозрастной состав, период стойлового содержания скота, а также объем урожая растениеводческих культур, за 2014 год. На основе полученных результатов вторым была составлена карта доступного валового потенциала энергии отходов различных направлений животноводства, отражающая распределение потенциала среди районов Акмолинской области (рис.2).

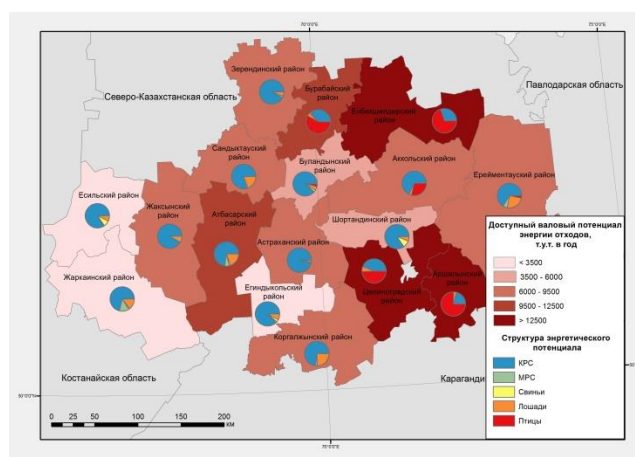


Рис.2. Доступный валовый потенциал энергии отходов животноводства в Акмолинской области (составлено авторами на основе [2])

Наибольшим доступным валовым потенциалом энергии отходов всех направлений животноводства характеризуются Енбешкилдерский, Целиноградский, Аршалинский районы (соответственно 22910 т.у.т./год, 19409 т.у.т./год, 17961 т.у.т./год). Минимальный доступный валовый потенциал отходов животноводства приходится на Есильский, Егиндыкольский и Жаркаинский районы и составляет соответственно 3068 т.у.т./год, 76 т.у.т./год, 2371 т.у.т./год, 3298 т.у.т./год. Максимальный вклад в формирование энергетического потенциала вносят фермы крупного рогатого скота (КРС) и птицефермы. Из рисунка видно, что максимальные значения ДВП достигаются в районах, имеющих на своих территориях птицефермы. Таким образом, именно птицеводство обеспечивает основной вклад в формирование энергетического потенциала отходов животноводства в Акмолинской области.

Аналогично были проведены расчеты доступного валового энергетического потенциала отходов производства зерна (рис.3). При этом был проведен пространственный анализ потенциала по районам области. Как указывалось выше, именно производство зерна является, наиболее масштабной отраслью растениеводства в Акмолинской области. Кроме того, выращивание зерновых производится в крупных сельскохозяйственных организациях, где система хозяйствования позволяет потенциально организовать переработку отходов. Ниже представлена карта, отражающая распределение доступного валового потенциала отходов зерновых по районам Акмолинской области.

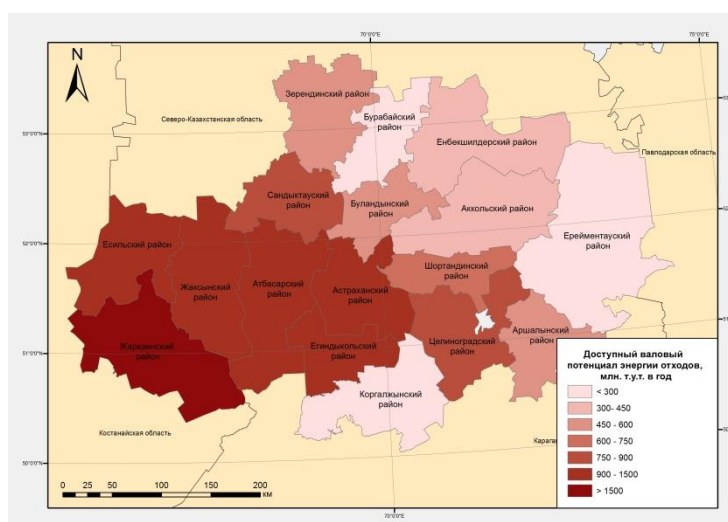


Рис. 3 Доступный валовой потенциал энергии отходов растениеводства (зерновые) в Акмолинской области (составлено авторами на основе [2])

Как видно из рисунка, максимальный годовой ДВП отходов растениеводства приходится на Жаркаинский (2065 тыс.т.у.т./год), Жаксынський (1371 тыс.т.у.т./год) и Атбасарский (1228 тыс.т.у.т./год) районы. Минимальным потенциалом обладают Ерейментауский (182 тыс.т.у.т./год), Коргалжынский (266тыс.т.у.т. /год), Бурабайский (297 тыс.т.у.т. /год) районы.

Таким образом, доступный валовой энергетический потенциал сельскохозяйственных отходов области составляет 1770 тыс.т.у.т. (91 % – отходы растениеводства, 9 %– отходы животноводства). Лидирующими районами по доступному валовому потенциалу отходов зернового хозяйства является Жаркаинский район (250 тыс.т.у.т.), по отходам животноводства – Енбекшилдерский район (22 тыс.т.у.т.). Максимальный доступный валовой потенциал в секторе животноводства формируется отходам птицефабрик и ферм крупного рогатого скота.

Суммарный технический потенциал производства электроэнергии из отходов крупных животноводческих предприятий Акмолинской области составляет порядка 54 000 МВтч/год, тепловой энергии – 395 000 ГДж/год. Это может обеспечить экономию топлива (угля) более 10 000 т/год при производстве электрической энергии и 16 000 т/год – тепловой энергии, а также получение более 35 000 тыс.т/год ценных органических удобрений. При утилизации отходов растениеводства сокращение выбросов CO₂ может составить около 550 т/ год.

Список литературы:

- 1.The Renewables 2014 Global Status Report // Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. – 2014. – 216 p.
- 2.Статистический сборник. Сельское, лесное и рыбное хозяйство в Республике Казахстан за 2014 год. Астана. – 248 с.
- 3.Справочникпоресурсамвозобновляемыхисточников энергии Россиииместнымвидам-топлива(показателипотерриториям). Под редакцией Безруких П.П. М.: ИАЦ Энергия, 2007. 270 с.
4. Андреев Т. И.,Киселёва С. В.,Шакун В. П.Коценкеэнергетическогопотенциалаот-ходоврастениеводства:зерновоехозяйство//Альтернативная энергетика и экология – 2014. № 12, с. 84-95

ПОЗИЦИЯ ГРАЖДАН ПО ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЫ СТИМУЛИРОВАНИЯ ЕЕ РАЗВИТИЯ

Б. Д. Бабаев, Р. П. Шевердиев

Дагестанский Государственный университет, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а, bdbabaev@yandex.ru

Аннотация

В статье приведены результаты исследований по осведомленности граждан по используемым энергоисточникам, и их влиянию на окружающую среду. Основываясь на опыте Европейских стран и данных опроса населения, предлагаются эффективные механизмы стимулирования развития возобновляемой энергетики в стране. Показано, что развитие автономной энергетики с использованием возобновляемых источников во многом будет определяться инициативой региональных и местных властей, а также частного бизнеса.

Позиция граждан по развитию возобновляемой энергетики

Во многих случаях внедрение возобновляемых источников энергии (ВИЭ) приносит ощутимые экологические, социальные и экономические выгоды. Уже существуют примеры их внедрения на местном уровне и в частном секторе. Для того, чтобы ускорить данный процесс необходимо сформировать просвещенное общественное мнение в отношении источников энергии, их экономических, социальных и экологических преимуществах и недостатках.

Общественное мнение и потребительский выбор в области энергетики играют значительную роль, поскольку потребительский спрос может быть существенным фактором развития тех или иных услуг, основанных на использовании ВИЭ.

Например, в штате Калифорния, США, а также в Голландии, существует потребительский выбор поставщиков энергии, где каждый потребитель может выбирать, от какого источника он предпочитает покупать энергию. В свою очередь, продающая энергетическая компания в соответствии с потребительским спросом формирует заказ той или иной производящей энергетической компании.

Состояние общественного мнения граждан РФ по поводу ВИЭ можно представить результатами опроса населения об информированности и отношении к источникам энергии, проведенного авторами. Опрос проводился методом личного интервьюирования, по телефону и по интернету. Он состоял из следующих вопросов:

– Знаете ли вы, из каких источников получают энергию, используемую для отопления, горячего водоснабжения и электроснабжения вашего дома?

– Известно ли вам об экологических последствиях сжигания ископаемых видов топлив, рисках и последствиях использования ядерной энергии?

– Знаете ли вы, что такое возобновляемые источники энергии? Если да, какие из видов ВИЭ, по вашему мнению, доступны в Республике Дагестан?

– Энергию от каких источников вы предпочли покупать, если бы существовала система потребительского выбора поставщиков?

– Готовы ли вы доплачивать за электроэнергию от возобновляемых источников?

Всего было опрошено 1327 жителей от 13 до 87 лет. Из них 253 служащих, 730 студент, 77 частных предпринимателя, 166 безработных, 32 пенсионера и 69 школьников.



Рис. 1. Заинтересованность населения Дагестана в знаниях об источниках энергии для отопления, горячего водоснабжения и электроснабжения их домов

Опрос показал следующие результаты: не имеют представления об источниках энергии для отопления, горячего водоснабжения и электроснабжения треть опрошенных: 30,9% респондентов заявили о том, что им было бы любопытно это узнать, а 5,5% говорят, что это им не интересно (см. рис. 1).

80,7% опрошенных слышали об экологических последствиях сжигания ископаемых видов топлив и считают атомные электростанции опасными, а 19,3% заявили, что им это не известно.

Более половины опрошенных 59% не знали о возобновляемых источниках энергии и не интересовались этим вопросом. 5,8% опрошенных высказали свои предположения, что такое возобновляемые источники энергии и какие из видов ВИЭ доступны в нашем регионе, но эти предположения не соответствовали действительности (часто звучали такие ответы, как нефть, уголь, природный газ, чистый воздух, еда, заказники и плодородная почва). В то же время из числа жителей, осведомленных о ВИЭ, 35% считают солнце, 25% считают ветер, 23% считают реки, 8% считают морские волны, 5% считают биотопливо и 4% считают геотермальные воды доступными энергоресурсами для Республики Дагестан.

82% опрошенных заявили, что предпочли бы покупать энергию от ВИЭ, если бы существовала система потребительского выбора, а 18,3% заявили, что предпочли бы покупать энергию от ископаемых видов топлив.

Больше половины жителей Дагестана (60%) не готовы доплачивать за «зеленую энергию». 22% жителей говорят, что смогут позволить себе увеличение счета за электроэнергию и выражают готовность доплачивать. Такое мнение чаще высказывают студенты (62%), служащие (14%), частные предприниматели и безработные (по 9%). Основная причина отказа от доплаты за энергию на основе ВИЭ – это мнение респондентов, что доплачивать должно государство из налогов (36,4%). 13,8% респондентов ссылаются на наличие более важных расходов. На третьем месте в рейтинге причин – серьезная стесненность в средствах (6,4%). А 3,4% заявили, что нет никакой разницы между возобновляемой и обычной энергией (см. рис. 2).

Результаты проведенного опроса показывают, что общественность Дагестана слабо информирована о взаимосвязи энергии и сохранении природы, слабую готовность доплачивать за использование «зеленой» энергии, инертность и недоверие к власти. Даже те, кто считал, что они знают об источниках энергии, часто показывали ошибочные представления и об ископаемых источниках энергии, и о ВИЭ. Заинтересованность в такой информации также незначительна, так как жители не понимают, как они могут использовать такую информацию.

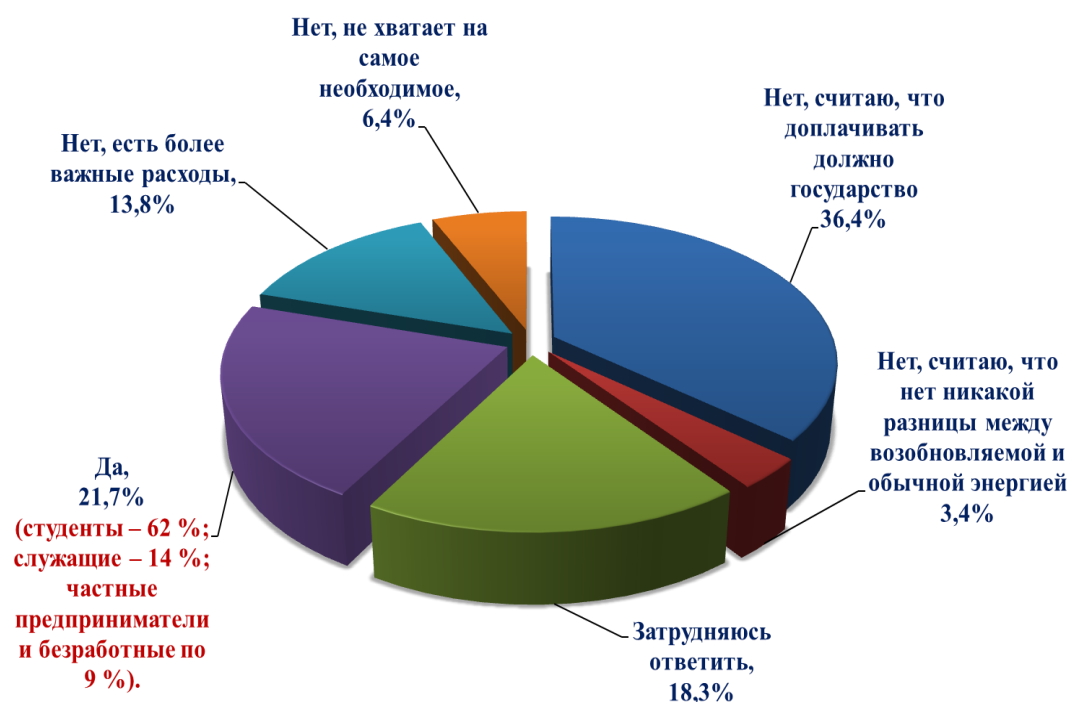


Рис. 2. Готовность платить по более высоким тарифам и причины отказа от доплаты за «зеленую» энергию.

Отдельно стоит отметить, что, из числа опрошенных, среди студентов, как информированность, так и заинтересованность примерно в 2 раза выше, чем среди «среднестатистических» жителей.

После опроса респонденты по желанию получали информацию об экологических аспектах энергетики, в результате чего опрашиваемые делали вывод, что если бы они владели такой информацией и имели право выбора источника энергии, то они составили бы свои собственные предпочтения в выборе наиболее безопасного для окружающей среды источника.

Предлагаемые механизмы стимулирования использования ВИЭ

Основываясь на опыте Европейских стран и данных опроса населения, для воздействия в направлении стимулирования использования ВИЭ нами предлагаются следующие механизмы, которые позволят Российской Федерации без значительных вложений, успешно и недорого развивать энергетику на основе ВИЭ:

1. компенсация государством производителям в течение определенного времени повышенные расходы на энергию, получаемую от ВИЭ;
2. предоставление возможности свободного доступа на рынок электроэнергии;
3. использование специальных зеленых сертификатов для энергии от ВИЭ, направленных на продажу сознательным потребителям, готовым платить за ВИЭ высокую цену;
4. обязательное квотирование производства (потребления) электроэнергии от возобновляемых источников;
5. недискриминационное льготное присоединение к электрической сети;
6. введение налогов на выбросы и загрязнение окружающей среды предприятиями на основе технологий использования ископаемого топлива, а средства, полученные от уплаты налогов, использовать на развитие ВИЭ;
7. налоговые льготы для производителей энергии на основе использования ВИЭ;

8. финансирование исследований в сфере ВИЭ как государством, так и с участием частного капитала;

9. установление для индивидуальных и промышленных покупателей систем ВИЭ льготных кредитов, т.е., предоставление доступа к банковским кредитам под низкие проценты, а также субсидирование инвестиций для ВИЭ;

10. обязывать энергетические компании производить определенную долю энергии от возобновляемых источников или обязывать владельцев энергосистем и крупных потребителей покупать определенный процент потребляемой электроэнергии или тепла у производителей, использующих возобновляемые источники энергии.

11. ускоренная амортизация оборудования для снижения налогового бремени на начальной стадии проекта и облегчения высокой первоначальной капитальной стоимости технологий ВИЭ;

12. гранты на научно-исследовательские работы в области нетрадиционной энергетики;

13. проведение тендеров на реализацию проектов в сфере ВИЭ;

14. развитие образовательных программ населения по возможным вариантам использования различных источников энергии, в том числе возобновляемых, принципах энергосбережения, а также осознанию ответственности каждого члена общества за улучшение экологической обстановки в районе проживания и в стране;

15. подготовка и повышение квалификации специалистов, занятых в сфере производства энергии на основе ВИЭ, организация выставок, конференций, содействие в проведении рекламных кампаний, презентаций энергосберегающих технологий.

Таким образом, развитие автономной энергетики с использованием ВИЭ во многом будет определяться инициативой региональных и местных властей, а также частного бизнеса.

ТРАДИЦИОННАЯ ЭНЕРГЕТИКА ДОЛЖНА ПОМОЧЬ НЕТРАДИЦИОННОЙ

В. В. Волианик¹, Б. Д. Бабаев²

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет¹, Россия, Москва, ул. Ярославское шоссе 26,
Дагестанский Государственный университет², Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а, bdbabaev@yandex.ru*

Аннотация

В статье приведены размышления о терминологии «традиционной» и «нетрадиционной» энергетики и показан их относительный характер. Правильнее при использовании солнечной, ветровой энергий и энергии течений вод применять термин «возобновляемые», а термин «нетрадиционный» использовать при разработках принципиально новых способов и устройств преобразования энергоисточников. И, как бы не называли, говорится о необходимости совместного взаимовыгодного развития всей отрасли энергетики.

И все же очень хочется еще раз поговорить о терминологии: что называть традиционной энергетикой, а что – нетрадиционной? Самой первой традиционной энергией была энергия солнечного излучения – первобытный человек выходил «на солнце» и грелся под солнечными лучами. Затем для увеличения силы рук он взял в них палку и камень. Потом человек освоил силу огня, который он сначала добывал «по случаю», то есть после удара молнии в сухое дерево (а потом всеми силами поддерживал в пещере), а затем он и сам научился добывать огонь, используя силу трения. Поэтому костер (использование биомассы) – именно традиционный источник энергии.

Позже человек стал использовать различные приспособления для выполнения различных работ, используя свою мускульную силу, а затем и мускульную силу одомашненных животных. Еще позже человек научился использовать энергию ветра (ветровые паруса судов и ветряные мельницы) и энергию движущейся воды (весельные суда и водяные мельницы).

Многие тысячелетия человек считал перечисленные энергетические установки вполне традиционными и в этом состоянии дожил до середины 19-го века – века мировых технических революций. Появилось электричество, которое явилось двигателем мирового прогресса, хотя природные источники этой энергии – атмосферное электричество и «электрические» животные не стали источниками энергии для человека. Современное электричество – неоценимый источник энергии для прогресса человеческого общества, однако в смысле технического прогресса, истории технического развития его никак нельзя назвать традиционным. В смысле его роли в современном развитии – да.

На сегодня есть три «традиционные» технологии, позволяющие получить электроэнергию в промышленных масштабах: путем сжигания органического топлива (сегодня – нефти, газа, угля), за счет энергии речных потоков и за счет управляемых термоядерных реакций на атомных электростанциях. Все перечисленные способы экологически уязвимы.

Основную массу электроэнергии сегодня дают тепловые электростанции – наиболее экологически опасные производители энергии. Они выбрасывают в атмосферу не только добавочное тепло от сжигания нефти, угля, газа, торфа и другого топлива, которого до того «спокойно» лежало в земной коре и не принимало никакого участия в формировании теплового баланса атмосферы. Кроме добавочного тепла, тепловые станции выбрасывают в атмосферу так называемые парниковые газы. Гигантское количество этих газов изменяет условия движения потоков тепла, поступающего на Землю от Солнца, а затем отражающегося от поверхности Земли и уходящего в космическое пространство. Эти газы задерживают часть тепла, ранее покидавшего атмосферу; это создает эффект парника, внутри которого (то есть на поверхности Земли) постоянно повышается температура. Ведущие экологи мира считают парниковый эффект наиболее серьезной катастрофой наших дней. Этой проблеме посвящены многочисленные труды профессиональных ученых, ее анализ не входит в задачи настоящей статьи.

Причиной парникового эффекта является массовая добыча и сжигание органического топлива. Однако на Земле есть громадные источники энергии, которые издревле принимают участие в формировании теплового баланса атмосферы Земли, и их использование человеком не внесет в этот баланс никаких изменений. Это, прежде всего, энергия солнечного излучения, ветра, движений водных масс в морях и реках. Эти источники энергии человек так или иначе использовал с древнейших времен, и сегодня возвратиться к ним самое время.

По мнению авторов при использовании солнечной, ветровой энергий и энергии течений вод правильнее применять термин «возобновляемые». А термин «нетрадиционный» использовать при разработках принципиально новых способов и устройств преобразования возобновляемых энергоисточников.

Однако перечисленные источники, имея самые экологичные свойства, отличаются низкой концентрацией в пространстве, по каковой причине они и были в свое время вытеснены из промышленного пространства высококонцентрированными тепловыми установками на ископаемом топливе, а затем и сверхвысококонцентрированными атомными установками.

Современные гидросиловые и гидротурбинные электрические установки начали создаваться в конце 19-века, несколько позже – промышленные теплоэлектрические установки. На сегодняшний день они достигли высочайшей степени совершенства и применяются весьма широко во всех странах мира, обеспечивая высокую степень электрификации промышленности и быта.

Совершенствование солнечных, ветровых и нетрадиционных гидравлических энергоустановок происходит в наше время. Этот процесс требует больших человеческих усилий и затрат значительных средств. При этом постепенная замена современных «традиционных» тепловых и атомных станций «нетрадиционными» солнечными и ветровыми представляется

экологически естественной и совершенно необходимой. Однако такая замена происходит в рамках одной отрасли – электроэнергетики, которая, как представляется, и должна обеспечить всеми имеющимися ресурсами развитие нового направления отрасли. По мнению авторов статьи, этот источник материальных средств вполне будет поддержан обществом, обеспечен государством и кадровыми ресурсами отрасли. Создавать новые структуры для организовывания плавного, но быстрого перехода от одной энергетической эры к другой нецелесообразно, тем более при наличии готовой, притом наиболее «могучей» энергетической отрасли уходящей энергетической эпохи.

УДК 551.583.1

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА

Гаджимагомедова С.Р., Щербуль З.З.

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

Аннотация

В работе рассматриваются особенности и современные тенденции изменения климата территории Северного Дагестана на фоне глобального потепления.

Многочисленные сценарии и прогнозы, касающиеся глобального изменения климата на Земле, основаны на двух точках зрения, к которым склоняется большинство исследователей: первая – основными причинами климатических изменений являются естественные природные явления такие, как колебание солнечной активности, вулканическая деятельность и другие, вторая – к росту современных глобальных температур воздуха привело увеличение концентрации парниковых газов в атмосфере в результате хозяйственной деятельности человека. Если в первом случае за потеплением может следовать период похолодания и процессы эти независимы от человека, то в случае зависимости климатических изменений от антропогенных факторов, даже если эта зависимость не основополагающая, есть возможность повлиять на динамику развития глобальных и региональных температур с целью снижения экологических рисков для природных экосистем Земли и Мирового океана от глобального потепления.

По данным Росгидромета, коэффициенты линейного тренда среднегодовой температуры приземного воздуха за 1976-2012 гг составляют: 1) осреднённые по территории суши Северного полушария - $0,328^{\circ}\text{C}/10\text{лет}$; 2) осреднённые по территории России - $0,43^{\circ}\text{C}/10\text{лет}$; 3) регионально осреднённые по Северо-Кавказскому ФО - $0,4^{\circ}\text{C}/10\text{лет}$ [1]. Несмотря на то, что в большинстве случаев сохраняется тенденция роста температур, существуют регионы, где отмечаются отрицательные температурные тренды. Распределение величины изменения среднегодовых температур воздуха в приземном слое атмосферы неоднородно как территориально, так и во времени и зависит от множества факторов природного и антропогенного характера.

Рассмотрим изменение температуры и осадков за сорокалетний период в крупных населенных пунктах Северного Дагестана, где существуют многолетние метеорологические наблюдения. Линейные тренды абсолютных температур воздуха отражают увеличение среднегодовой температуры в среднем на $1,4^{\circ}\text{C}$ по всей площади Северо-Дагестанской равнины. Расчёт коэффициентов линейных трендов среднегодовых температур воздуха, произведенный на основе данных Дагестанского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (табл.1) показывает, что скорость роста температур превышает среднюю по Северо-

Кавказскому ФО в Южносухокумске, совпадает со средней в Терекли-Мектебе и уменьшается в восточном и юго-восточном направлении, достигая минимальных значений в прибрежной полосе. Сравнивая полученные коэффициенты с аналогичными, рассчитанными за период с 2008 по 2017 гг. (табл.1), можно сделать вывод, что скорость роста среднегодовой температуры воздуха в Южносухокумске и Терекли-Мектебе значительно возросла именно в последнее десятилетие. Распределение величины изменения температуры по месяцам показывает, что рост температур в западной части Терско-Кумского междуречья идёт в основном за счёт увеличения температур августа месяца – на 3,2 °С, марта -2,7°С и июня - 2,5°С.

Таблица 1.

Коэффициенты линейного тренда среднегодовой температуры воздуха

№	Населённый пункт	Рост среднегодовой температуры воздуха, °С	Коэффициенты линейного тренда среднегодовой температуры воздуха, °С/10лет	
		с 1978 по 2017гг	с 1978 по 2017 гг	с 2008 по 2017 гг
1	Махачкала	1,1	0,28	0,45
2	Терекли-Мектеб	1,6	0,4	0,6
3	Кочубей	1,4	0,35	0,25
4	Южносухокумск	1,8	0,47	0,7
5	Кизляр	1,4	0,35	0,15

При том, что для климата всего Терско-Кумского междуречья характерно малое количество атмосферных осадков – 200 – 400 мм/год и высокие значения испарения – 800 – 1000 мм/год, на западе области, в Терекли-Мектебе и Южносухокумске, количество осадков не превышает 300 мм/год. Рассмотрим, как влияет рост температуры в самой жаркой точке Северного Дагестана – Терекли-Мектебе – на суммарное годовое количество осадков. На рис. 1а и 1б прослеживается обратная корреляция среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков за сорокалетний период. Линейные тренды суммарных годовых осадков за последнее десятилетие показывают снижение количества осадков более чем на 100 мм (рис. 2б), т.е. в районе с минимальным количеством осадков наблюдается тенденция к ещё большему их уменьшению.

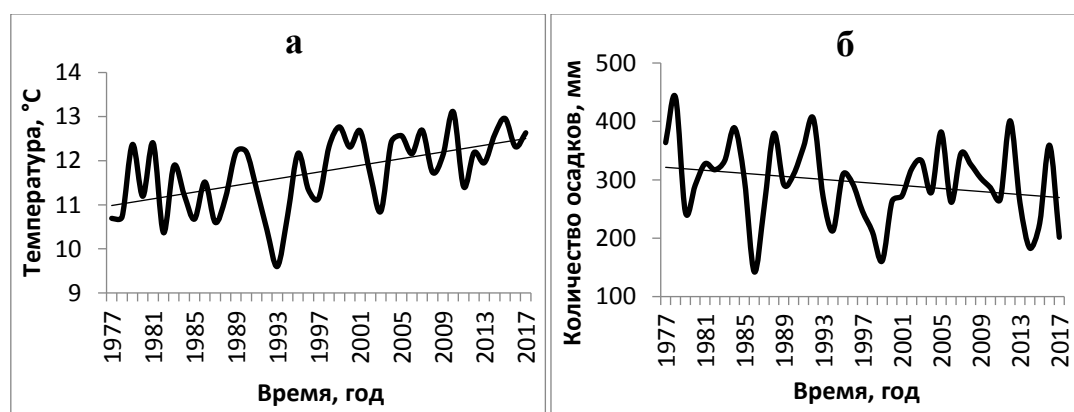


Рис.1 Линейные тренды среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков в Терекли-Мектебе за сорокалетний период: а) среднегодовые температуры воздуха; б) суммарные годовые осадки

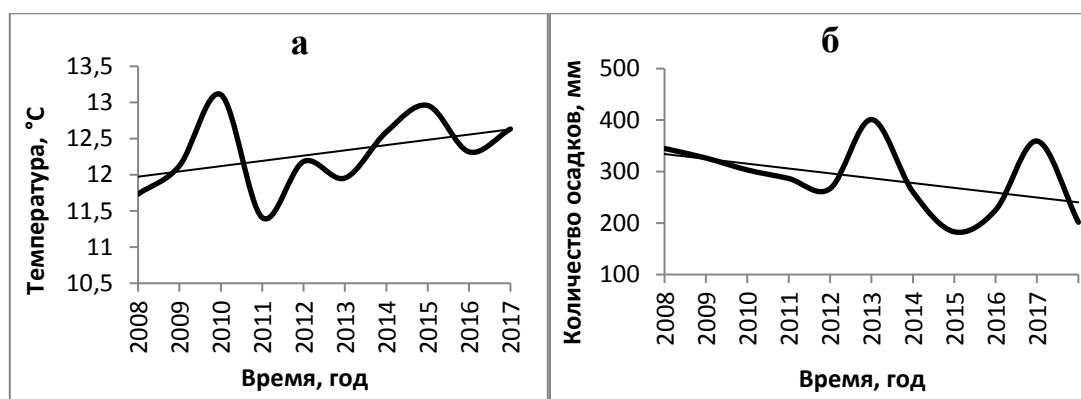


Рис.2 Линейные тренды среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков в Терекли-Мектебе за 10 лет: а) среднегодовые температуры воздуха; б) суммарные годовые осадки

На востоке Северо-Дагестанской равнины, ближе к побережью Каспия, в Кочубее, рост среднегодовой температуры сопровождается незначительным повышением количества осадков, порядка 20 мм (рис.3а и 3б). В работе [2] линейные тренды температур и количества осадков за период с 1977 по 2007 гг. показывали обратную корреляцию этих параметров и уменьшении осадков на 23мм; за последние 10 лет количество среднегодовых осадков восстановилось до прежнего уровня – 290 мм/год. Картина распределения изменения температуры за сорокалетний период по месяцам для Кочубея в целом сходна с подобным распределением для Терекли-Мектеба: максимальные приросты приходятся на август (3,0°C), март (2,7 °C) и июнь (2,4°C) месяцы.

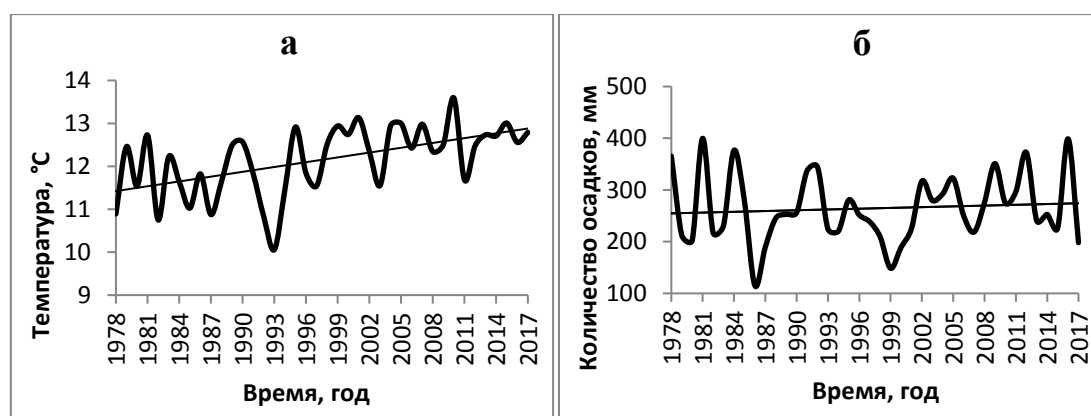


Рис.3 Линейные тренды среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков в Кочубее за сорокалетний период:

а) среднегодовые температуры; б) суммарные годовые осадки

Кизляр расположен на границе двух областей: Терско-Кумской, которая характеризуется полным отсутствием поверхностного стока и климат которой имеет засушливый аридный и полуаридный характер, и Терско- Сулакской, представляющей собой аллювиальную равнину с множеством рек и разветвленной сетью больших и малых ирригационных каналов.

Темпы роста среднегодовых температур воздуха в Кизляре, особенно за последние 10 лет, одни из самых низких (табл.1), однако, распределение температур по месяцам показывает, что значительную часть общего прироста составляют температуры августа – 3,2°C, июня – 2,7 °C, а также марта и сентября – по 2,1 °C. На рис.4а и 4б отображена прямая корреляция среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков за сорокалетний период.

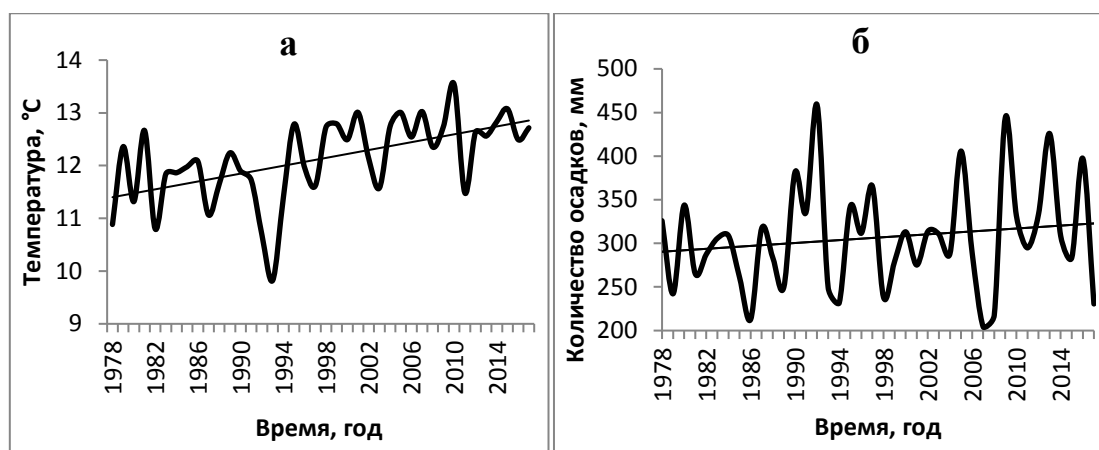


Рис.4 Линейные тренды среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков в Кизляре за сорокалетний период: а) среднегодовые температуры воздуха; б) суммарные годовые осадки

Анализ соответствующих линейных трендов для Махачкалы, находящейся на берегу моря, устанавливает прямо пропорциональную зависимость между увеличением температуры и осадков (рис.5а и 5б). При среднем росте температуры за сорокалетний период в 1,1 °С, рост температур в августе и марте соответственно 2,6 °С и 2,1 °С, увеличение количества осадков при этом составило 100 мм.

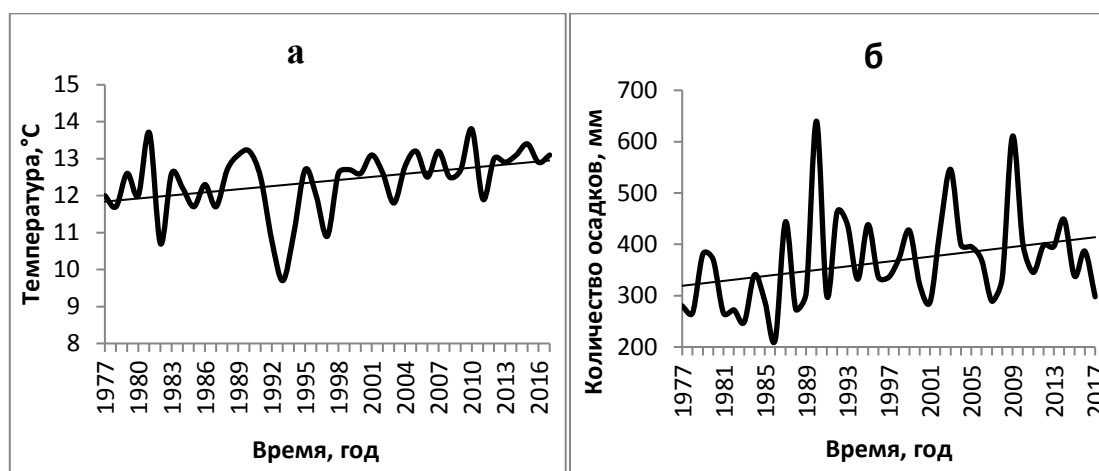


Рис.5 Линейные тренды среднегодовых температур воздуха и суммарных годовых осадков за сорокалетний период в Махачкале: а) среднегодовые температуры воздуха; б) суммарные годовые осадки

Для территорий Терско-Сулакской области с высокими гипсометрическими отметками (Хасавюрт) также прослеживается прямая корреляция между ростом среднегодовых температур воздуха и суммарными годовыми осадками. Как и для прибрежных территорий, рост температур в предгорных районах, который ниже средних значений по Северному Дагестану, сопровождается существенным увеличением (на 100мм) количества среднегодовых осадков, однако картина распределения максимальных изменений температуры по месяцам отличается от подобных распределений для низменных районов: максимальные приросты наблюдаются в августе, сентябре (3,1°С) и январе месяце (2,9°С).

Заключение. Представленные оценки линейных трендов среднегодовых температур и суммарных годовых осадков для северных районов Дагестана позволяют сделать выводы относительно степени воздействия современных климатических изменений на экосистему региона.

Наличие на территории Терско – Сулакского междуречья разветвлённой речной сети, большого количества каналов, естественных и искусственных водоёмов способствует росту количества осадков и значительному их увеличению (до 100 мм) в предгорных и прибрежных районах, что благоприятно сказывается на состоянии водных ресурсов и экологии региона в целом.

На территории Терско-Кумской низменности, расположенной в аридной зоне, повсеместный рост среднегодовых температур воздуха и снижение суммарных годовых осадков (более чем на 100 мм) за сорокалетний период является одним из факторов, приводящих к дальнейшей аридизации климата и опустыниванию засушливых земель Ногайского и Тарумовского районов.

Ситуация на западе Терско-Кумской области, где коэффициенты линейных трендов среднегодовых температур воздуха намного превышают не только средние значения по Северному Дагестану, но и средние по Северо-Кавказскому ФО, может свидетельствовать о том, что, помимо глобального потепления, существуют факторы антропогенного характера, влияние которых на экосистему региона соизмеримо с природными воздействиями [3].

Литература:

1. Второй оценочный доклад Росгидромета об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. М.: Росгидромет. 2014. 58 с.
2. *Щербуль 3.3.* Экологические последствия климатических изменений на территории Равнинного Дагестана // V Международная конференция «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы», ТОМ 2. Секция 4: «Энергетика и окружающая среда», Махачкала, 2017. С.213-218.
3. *Щербуль 3.3.* Гидродинамические аспекты проблемы опустынивания на примере Северо-Дагестанского артезианского бассейна // Вестник ДНЦ РАН, № 31, 2008. С.16-19.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АРТЕЗИАНСКИХ ИСТОЧНИКОВ С.ТАРУМОВКА ТАРУМОВСКОГО РАЙОНА.

Абдуллаев С.С.

Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия; 367025, М.Гаджиева, 43, e-mail: dgu@dgu.ru

"Системы жизнеобеспечения Земли могут выдержать значительное давление и грубые вмешательства, однако всему есть предел."

Обеспечение населения качественной питьевой водой, является одной из наиболее острых социально-экономических проблем, связанных с реализацией народнохозяйственных задач административно-территориальными образованиями в Северном Дагестане.

Ввиду недостаточно развитой инфраструктуры, удаленности населенных пунктов и поселений северных территорий республики от источников централизованного энерго-водоснабжения, использование в качестве питьевых скважинных вод артезианского бассейна Северо-Дагестанской низменности сегодня и на ближайшую перспективу является практически единственной возможностью водообеспечения большинства из них.

Экологической обстановки в местах их добычи в населенных пунктах, в том числе скважин с неконтролируемым изливом вод, в связи с этим особое внимание в ходе проведенных исследований экспедиционных работ уделено изучению состава артезианских вод.

Артезианские воды – это подземные воды, заключённые между водоупорными слоями и находящиеся под гидравлическим давлением. Водоносными являются пласты, сложенные

песками, известняками, трещиноватыми песчаниками и сланцами и многими другими разнообразными породами; водоупорными – глины, плотные сланцы и др.

Геотермальные артезианские скважины являются основным источником питьевого водоснабжения для населения Северного Дагестана. В основу настоящей работы положены данные, полученные в ходе комплексного исследования Тарумовского района с целью эколого-экономической оценки геотермальных самоизливающихся, неконтролируемых минерализованных вод артезианского бассейна Северного Дагестана. Сюда входит определение степени химического состава источников района исследования.

В ходе выполнения квалификационной работы в районе исследования проводился отбор проб трех источников с.Тарумовка. Экспедиционные исследования проводились на базе Передвижной лаборатории экологического мониторинга ДГУ. В ходе их выполнения использовались современные физико-химические методы количественного химического анализа, регламентируемые нормативной документацией, утвержденной в установленном порядке для мониторинга и экологического контроля.

По химическому составу большинство вод относится к гидрокарбонатно-натриевому типу с минерализацией 1-2г/л.

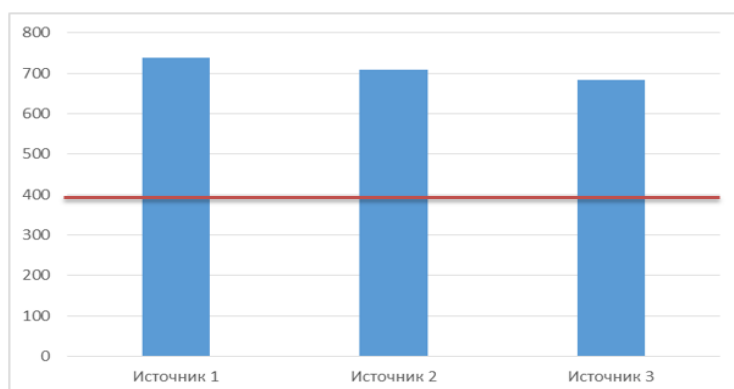


Рисунок 1. Жесткость воды в источниках с.Тарумовка Тарумовского района (красная линия – максимальное значение ПДК)

Результаты, проведенного анализа 3 исследуемых нами источников Тарумовского района, показывают повышенную жесткость во всех пробах (Источник 1 – 1,8 ПДК; Источник 2 – 1,75 ПДК; Источник 3 – 1,7 ПДК) (табл. 1, рис. 1).

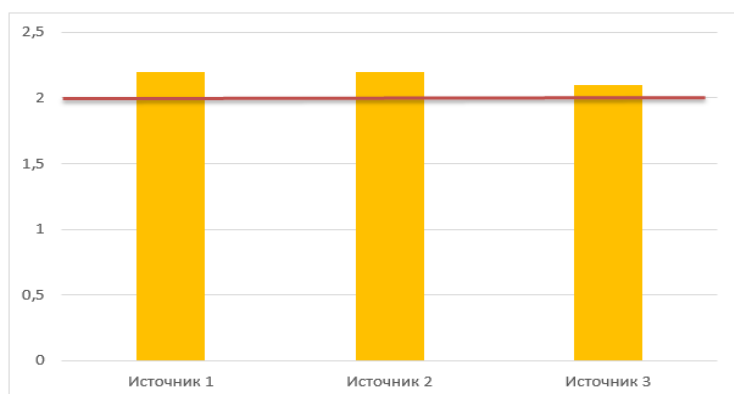


Рисунок 2. Содержание аммония в источниках с.Тарумовка Тарумовского района (красная линия – максимальное значение ПДК)

Полученные результаты в ходе химического анализа, показывают, что во всех источниках хоть немного, но превышает ПДК аммония (Источник 1 – 2,2 (1,1 ПДК); Источник 2 – 2,2 (1,1 ПДК); Источник 3 – 2,1 (1,05 ПДК)) (табл. 1, рис. 2).

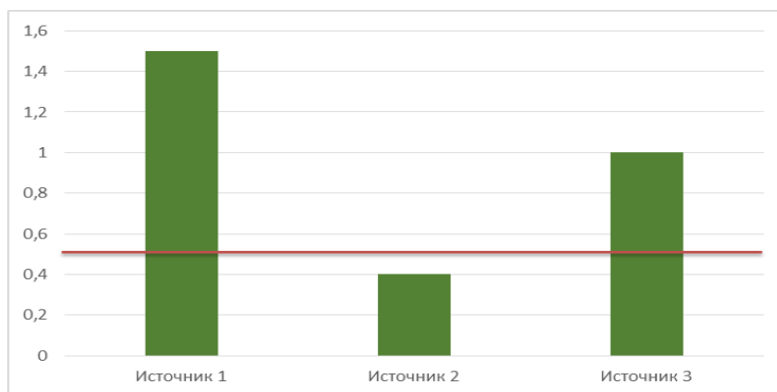


Рисунок 3. Содержание калия в источниках с.Тарумовка Тарумовского района
(красная линия – максимальное значение ПДК)

Содержание калия в Источниках 1 и 3 (1,5 и 1) превышает предельно-допустимые концентрации в 3 и 2 раза соответственно (табл. 1, рис. 3).

Количество сухого остатка немного превышает ПДК во всех источниках: Источник 1 – 1190 (1,2 ПДК), Источник 2 – 1124 (1,1 ПДК), Источник 3 – 1109 (1,1 ПДК) (табл. 1, рис. 5). По сухому остатку определяют наличие примесей в воде.

В количественном выражении его количество должно быть не выше 1000 мг в литре артезианской воды.

Выявлены превышения ПДК натрия в Источнике 1 (370 – 1,85 ПДК), Источнике 2 (350 – 1,75 ПДК) и Источнике 3 (340 – 1,7 ПДК) (табл. 1, рис. 4).

По проведенным исследованиям, артезианская вода в с.Тарумовка является железистой, поскольку выявлено превышение содержания железа в Источниках 1 и 2 на 1,3 ПДК и 1,1 ПДК соответственно (табл. 1, рис. 6).

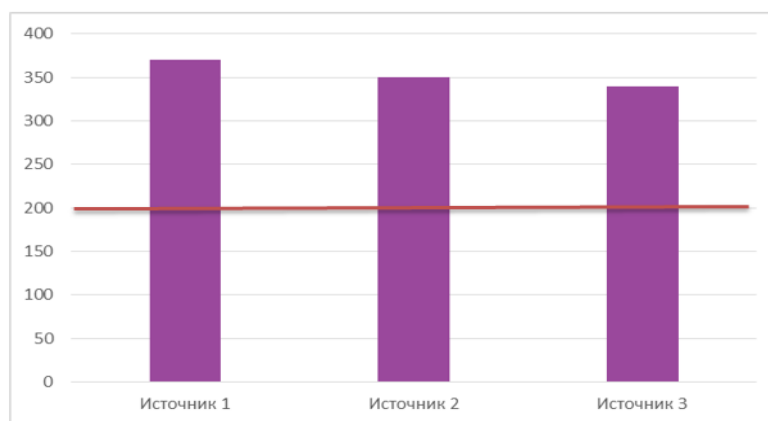


Рисунок 4. Содержание натрия в источниках с.Тарумовка Тарумовского района
(красная линия – максимальное значение ПДК)

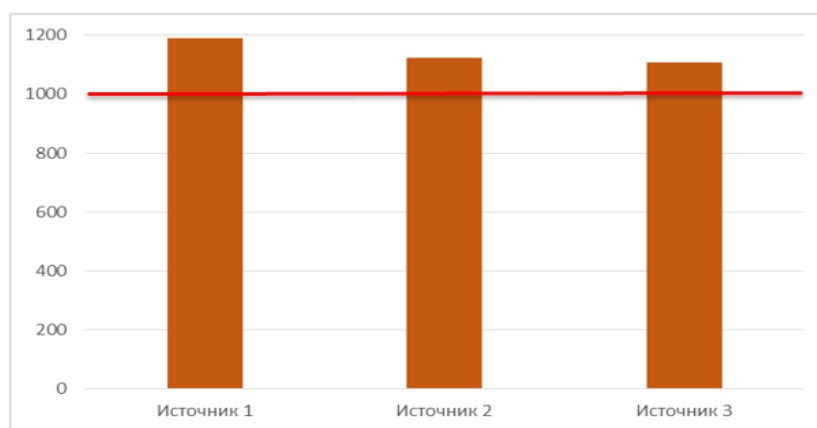


Рисунок 5. Количество сухого остатка в источниках с.Тарумовка Тарумовского района (красная линия – максимальное значение ПДК)

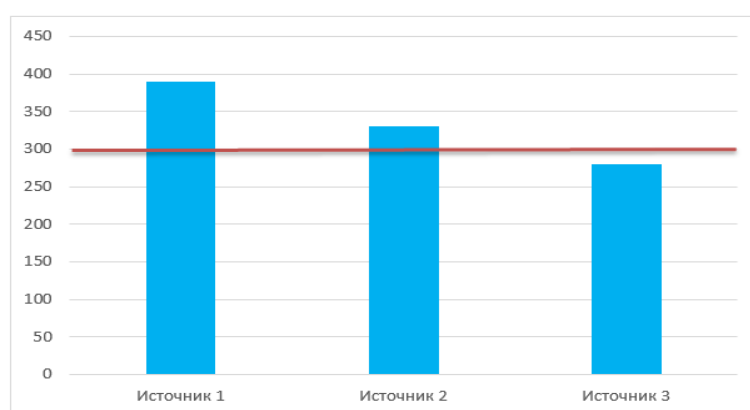


Рисунок 6. Содержание железа в источниках с.Тарумовка Тарумовского района (красная линия – максимальное значение ПДК)

Результаты, проведенного анализа трех исследуемых нами источников с.Тарумовка Тарумовского района, показывают повышенную жесткость во всех пробах (Источник 1 – 1,8 ПДК; Источник 2 – 1,75 ПДК; Источник 3 – 1,7 ПДК). ПДК аммония превышает в Источнике 1 – 2,2 (1,1 ПДК), Источнике 2 – 2,2 (1,1 ПДК) и Источнике 3 – 2,1 (1,05 ПДК). Содержание калия в Источниках 1 и 3 превышает предельно-допустимые концентрации в 3 и 2 раза соответственно. Также выявлены превышения ПДК натрия в Источнике 1 (370 – 1,85 ПДК), Источнике 2 (350 – 1,75 ПДК) и Источнике 3 (340 – 1,7 ПДК). Количество сухого остатка немного превышает ПДК во всех источниках: Источник 1 – 1190 (1,2 ПДК), Источник 2 – 1124 (1,1 ПДК), Источник 3 – 1109 (1,1 ПДК). Также согласно проведенным исследованиям, артезианская вода в с. Кочубей является железистой, поскольку выявлено повышенное содержание железа в Источниках 1 и 2 на 1,3 ПДК и 1,1 ПДК соответственно.

Примечание: 1 – источник 1

2 – источник 2

3 – источник 3

■ – превышения ПДК

В частности, результаты будут использованы для решения задач водоснабжения и возобновляемой энергетики при разработке технологий освоения геотермальных ресурсов и при создании комбинированных гелио-геотермальных энергетических систем, а также в экологии – при разработке программ охраны окружающей природной среды.

Результаты могут быть использованы в технологиях очистки низкопотенциальных вод от вредных и токсичных компонентов, в геотермальной энергетике при реализации систем комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов, в комбинированных системах по энергообеспечению децентрализованных потребителей малой мощности, в проектах по охране окружающей среды в Северо-Кавказском регионе.

Таблица 1.

Химический состав артезианских вод с.Тарумовка Тарумовского района

№	НС О ₃ ⁻ мг/ л	Cl ⁻ мг/ л	SO ₄ ²⁻ мг/ л	NO ₃ ⁻ мг/ л	NO ₂ ⁻ 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 ²⁺ мг/ л	Ca ²⁺ мг/ л	Ca ²⁺ Mg мг/ э/л	Cu ²⁺ х. ост. мг/ л	pH	Co ²⁺ мг/ л	Cu ²⁺ мг/ л	Pb ²⁺ мг/ л	Cd ²⁺ мг/ л	As ³⁺ мг/ л	Zn ²⁺ мг/ л	Mn ²⁺ мг/ л	Fe ²⁺ мг/ л	
ПД	400	350	500	3,3	45	1,5	3,5	2,0	0,5	200	0,0	65	7,0	130	7,0	100	6-9	100	100	30	1,0	50	500	100	300
К										5					0			0				0			
1	737	36	18	2,8	0,2 1	0,0 39	0	2,2	1,5	370	0,1 1	7,3	0,2 9	12	1,21	119 0	7,51	1,0	1,9	0	0,00 2	195	0	5,8	390
2	708	46	0,9 8	0,0 46	0,1 3	0,0 9	0	2,2	0,4	350	0,0 96	5,8	0,2 4	8,8	0,92	112 4	7,60	7,20	0,8	0,07	0	54	0	4,9	330
3	673	30	21	0,1 2	10	0,0 69	0,4 6	2,1	1	340	0,1 1	7,9	0,3	10	1,16	110 9	7,50	5,50	0,8	0	0	52	0	7,2	280

С целью предотвращения негативных природно-техногенных процессов необходимо объединить усилия научных и производственных организаций, заинтересованных ведомств от эколого-экономической оценки, инвентаризации и обследованию каждого водозабора до разработки программы управления ресурсами и качеством пресных подземных вод.

Литература:

1. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М. Освоение низкопотенциального геотермального тепла / под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 166 с.
2. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М. Освоение низкопотенциального геотермального тепла / под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 167 с.
3. Курбанов М.К. Северо-Дагестанский артезианский бассейн. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1969.- 106с

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В АРТЕЗИАНСКИХ ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА

Кунжуева К.Г.¹, Абдулмуталимова Т.О.^{1,2}, Рамазанов О.М.¹

¹ФГУБН Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

²ФГБУН Институт геологии ДНЦ РАН

Аннотация

В статье рассматриваются проблемы содержания мышьяка природного происхождения в питьевых артезианских водах Северного Дагестана и обзор методов его определения согласно гидрогеохимическим особенностям подземных вод и в соответствии с современными требованиями нормативных документов.

Введение.

В настоящее время изучение состояния качества окружающей среды в аспекте воздействия на здоровье населения является приоритетным направлением в политике многих стран. Согласно Островской декларации, принятой Европейским регионом ВОЗ в 2017г. были выделены 7 наиболее приоритетных направлений при разработке национальных комплектов мероприятий в области окружающей среды и здоровья населения. Среди них в отношении качества питьевой воды можно выделить следующие:

- обеспечение всеобщего, справедливого и устойчивого доступа к безопасной питьевой воде и санитарно-гигиеническим услугам повсеместно и для всех, а также поощрение интегрированного управления водными ресурсами и повторного использования безопасно очищенных сточных вод, при необходимости;

- сведение к минимуму негативного воздействия химических веществ на здоровье людей и окружающую среду: замена опасных химических веществ более безопасными – в том числе нехимическими – альтернативами; снижение воздействия на уязвимые группы населения опасных химических веществ, в особенности на ранних стадиях развития человека; расширение потенциала для проведения оценки риска и исследований с целью более глубокого понимания проблемы воздействия химических веществ на человека и связанного с этим бремени болезней; при необходимости, применение подходов, основанных на принципе предосторожности.

Ранее проведенные исследования качества питьевой артезианской воды в Северном Дагестане [1-2] выявили содержание природного мышьяка выше допустимого норматива ВОЗ (10 мкг/л). Использование методологии оценки риска для здоровья населения, в рамках которой задействован алгоритм, рекомендованный ВОЗ и другими ведущими международными организациями, позволило количественно оценить влияния питьевых вод с высоким содержанием мышьяка на состояние здоровья населения Северного Дагестана [3]. Выявленная канцерогенная опасность использования артезианских вод населением Северного Дагестана для хозяйственно-питьевых целей обуславливает необходимость проведения объективной оценки качества окружающей среды с использованием наиболее современных методов анализа объектов окружающей среды, которые отличаются высокой чувствительностью и селективностью.

Материалы и методы исследования.

В данном исследовании были рассмотрены современные нормативные требования к методам определения содержания мышьяка в водах, с использованием нормативных методик анализа в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 для выявления наиболее оптимального метода с учетом региональных гидрогеохимических условий формирования состава артезианских вод.

Результаты исследования.

В России к действующим нормативным документам, устанавливающим методику отбора пробы воды и методику количественного химического анализа питьевых вод с целью измерения массовой концентрации мышьяка относятся:

- ГОСТ 31861-2012, который распространяется на все типы вод устанавливает методику отбора проб воды для определения состава и свойств воды по показателям регламентируемых в нормативной документации (НД) [4];

- ГОСТ 4152-89, который распространяется на питьевую воду и устанавливает фотометрический метод определения массовой концентрации мышьяка. Диапазон измеряемых концентраций: 0,01-0,1 мг/дм³ [5];

- ГОСТ 31870-2012, который распространяется на питьевые воды и устанавливает два метода определения массовой концентрации ряда элементов, в том числе и мышьяка методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Диапазон измеряемых концентраций: от 0,005 до 0,3 мг/дм³ и 0,005 – 50 мг/дм³, соответственно [6];

- ГОСТ Р 57162-2016, который распространяется на питьевую (в том числе расфасованную в емкости), природную (поверхностную и подземную) и сточную (в том числе очищенную) воду и устанавливает метод определения содержания алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, титана, хрома и цинка атомно-абсорбционной спектроскопией с электротермической атомизацией в диапазонах значений массовой концентрации (включая верхнюю границу). Диапазон измеряемых концентраций: от 0,005 до 5,0 мг/дм³ [7];

- ПНД Ф 14.1:2.4.140-98, определяет методику выполнения измерений концентраций Be, Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Диапазон измеряемых концентраций мышьяка: от 0,0005 до 0,3 мг/дм³ [8].

Однако, рекомендуемые официальными документами методы определения мышьяка, не обеспечивают достаточную точность и воспроизводимость результатов вследствие значительного неселективного фонового поглощения. Существенно улучшить чувствительность и селективность анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет генерация гидридов [9-13].

При проведении данного исследования для сравнительного количественного определения мышьяка в анализируемых пробах использовались 2 метода:

- метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Анализ на мышьяк проводился согласно Методическим указаниям [14], разработанным на основе ISO 17378-2:2014 [15] на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) «Спектр АА 220» с гидридной приставкой при длине волны 193,7 нм методом градуировочного графика. Для задания и контроля параметров применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 2000 и программным обеспечением «SpectrAA».

Арсин (AsH₃) генерировали в кислой среде в результате реакции между сольватированными ионными формами мышьяка (AsO₂⁻, AsO₄³⁻) с восстановителем — борогидридом натрия (NaBH₄ - 0,3%), стабилизированным щелочью (NaOH - 0,5%). Стандартные растворы мышьяка для построения градуировочного графика готовили на основе ГСО 7976-2001 («ЭКРОС», Россия), представляющего собой раствор мышьяка (111) с концентрацией 0,10 г/дм³. Влияние фона (минерализации) на гидридообразование, учитывали при проведении контрольного опыта, а также, при построении калибровочных графиков с использованием стандартных растворов. Метод позволяет с высокой точностью определять концентрации мышьяка до 0,001 мкг в пробе (0,001 мкг/дм³) в пересчете на элемент. Функция автоматической оптимизации условий определения элемента для пламени обеспечивает высокую чувствительность и надежность результатов определения низких концентраций мышьяка в пробах воды;

- фотометрический метод по ГОСТ 4152-89 основан на определении массовой концентрации мышьяка восстановлением с помощью водорода в момент его выделения всех присутствующих в воде форм мышьяка до летучего мышьяковистого водорода (арсина) и взаимодействии арсина с раствором йода с образованием арсенат-иона, который определяют фотометрическим методом в виде мышьяково-молибденовой сини при длине волны 840 или 750

нм. Предел обнаружения мышьяка с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет $0,005 \text{ мг/дм}^3$ при объеме пробы 100 см^3 . Диапазон измеряемых концентраций $0,01-0,1 \text{ мг/дм}^3$. Приготовление основного градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации 100 мкг/см^3 . Приготовление основного раствора йода молярной концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Обработку результатов проводят по следующей схеме: строят градуировочный график, по градуировочному графику или по уравнению регрессии находят массовую концентрацию мышьяка в воде в мг/дм^3 . За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений. Погрешность определения, выраженная через относительное среднеквадратичное отклонение, при концентрациях мышьяка $0,01-0,035 \text{ мг/дм}^3$ составляет не более 18%; при концентрациях $0,04-0,06 \text{ мг/дм}^3$ не более 10%; при концентрациях мышьяка выше $0,06 \text{ мг/дм}^3$ погрешность определения не более 6% для принятой вероятности $P=0,95$. Относительное расхождение между результатами анализа параллельных проб в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta_r = \frac{2(C_1 - C_2)}{C_1 + C_2} \cdot 100,$$

где C_1 - больший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3 ;

C_2 - меньший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3 .

Результаты считают удовлетворительными, если не превышает допусковых значений относительного расхождения, равных с доверительной вероятностью $P = 0,95$ 50% ($2,77 \cdot 18\%$) при концентрации мышьяка $0,01-0,035 \text{ мг/дм}^3$; 28% ($2,77 \cdot 10\%$) при концентрации мышьяка $0,04-0,06 \text{ мг/дм}^3$ и 16% ($2,77 \cdot 6\%$) при концентрации мышьяка выше $0,06 \text{ мг/дм}^3$.

Результаты данного исследования позволяют сделать вывод, что:

-наиболее оптимальным методом анализа питьевых артезианских вод Северного Дагестана с получением более точных данных является метод атомно-абсорбционной спектроскопии;

- атомно-абсорбционное определение содержания мышьяка в виде летучих гидридов в воде артезианских источников позволяет определять следовые количества элемента без его предварительного выделения и концентрирования, что упрощает и ускоряет аналитическую процедуру, а также обеспечивает высокую чувствительность, сходимость и воспроизводимость результатов измерений;

-использование данного метода рекомендуется для проведения дальнейших исследований качества артезианских вод, что впоследствии позволит дать объективную оценку состоянию питьевых вод артезианских источников и разработать превентивные методы профилактики инфекционных болезней среди экспонированного населения, связанных с негативным пероральным воздействием мышьяка.

Литература.

1. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Сравнительный анализ содержания мышьяка в подземных водах Северного Дагестана // Юг России: экология, развитие. – 2012. - №2. – С.81-86;
2. Курбанова Л.М., Самедов Ш.Г., Газалиев И.М., Абдулмуталимова Т.О. Мышьяк в подземных водах Северо-Дагестанского артезианского бассейна // Геохимия. – 2013. - № 3. - С.262-264; Абдулмуталимова Т.О., Курбанова Л.М., Гусейнова А.Ш., Курбанисмаилова А.С. Особенности питьевого водоснабжения в аридной зоне Республики Дагестан // Аридные экосистемы. Т.23, № 1(70) - 2017г. – С.93-97

3. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Оценка канцерогенного риска здоровью населения, обусловленного высоким содержанием мышьяка в питьевой артезианской воде Северного Дагестана // Гигиена и санитария. – 2017 г. Том 96, № 8 - С. 743-746; Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А., Газалиев И.М. Мышьяк в питьевых артезианских водах Северного Дагестана и риски здоровью населения // Разведка и охрана недр. – 2018г. Вып.1, С.37-41).
4. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб
5. ГОСТ 4152-89. Межгосударственный стандарт «Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка. Drinking water. Method for determination of arsenic mass concentration»;
6. ГОСТ 31870-2012. Межгосударственный стандарт «Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии»;
7. ГОСТ Р 57162-2016 Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией
8. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией;
9. US Environmental Protection Agency (1996c) Method 1632. Inorganic Arsenic in Water by Hydride Generation Quartz Furnace Atomic Absorption, Washington DC;
10. Crecelius E.A. (1978) Modification of the arsenic speciation technique using hydride generation. Anal. Chem., 50, 826–827; Sanjeev Lalwani et al. Study on arsenic level in ground water of Delhi using hydride generator accessory coupled with atomic absorption spectrophotometer. Indian J Clin Biochem. 2004 Jul; 19(2): 135–140;
11. Thompson K.C., Thomerson D.R. Atomic absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by-utilizing the generation of covalent hydrides. Analyst. 1974;99:595–601. doi: 10.1039/an9749900595;
12. G Samanta, TR Chowdhury, BK Mandal, BK Biswas, UK Chowdhury, Flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of arsenic in water and biological samples from arsenic-affected districts of West Bengal, India, and Bangladesh Microchemical Journal 62 (1), 174-191;
13. Шабанова З.Э., Каймаразов А.Г., Абдулмуталимова Т.О. Методические аспекты определения мышьяка в подземных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы III Школы молодых ученых им.Э.Э.Шпильрайна. – 2010. С. 76-79;
14. МУ по определению ртути, мышьяка, сурьмы и селена с использованием ртутно-гидридного генератора «ГРГ-107» и «ГРГ-109
15. ISO 17278-2:2014 Water quality – Determination of arsenic and antimony – Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS);

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
ДОКЛАДЫ. ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ	4
Попель О. С., Тарасенко А. Б. (ОИВТ РАН)	
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ.....	4
Бутузов В. А. (Кубанский Государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина)	
РОССИЙСКИЕ НАУЧНЫЕ И ИНЖЕНЕРНЫЕ ШКОЛЫ СОЛНЕЧНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ	19
Бушуев В. В. (ОИВТ РАН), Моргунова М. О. (МГУ), Нефедова Л. В. (МГУ), Соловьев Д. А. (ОИВТ РАН)	
ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РФ С КОМБИНИРОВАННЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ	35
Гаджиев Г. А. (ООО «Ватан»), Мухидинов М. С. (Народное Собрание РД), Ниналалов С. А. (ИПГ ДНЦ РАН)	
О ПРОЕКТЕ ЗАКОНА РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН «ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В РЕСПУБЛИКЕ ДАГЕСТАН»	37
Хасбулатов О. Х. (Министр экономики и территориального развития Республики Дагестан)	
ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ - ВАЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СТРАТЕГИИ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ДАГЕСТАНА.....	43
Алхасов А.Б. (ФОИВТ РАН), Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш (ИПГ ДНЦ РАН)	
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ГИДРОГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА.....	47
Алишаев М. Г. (ИПГ ДНЦ РАН)	
ТРЕХМЕРНОЕ ПОРШНЕВОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ В МОЩНОЙ ЗАЛЕЖИ	58
Сагдеев Д. И., Исянов Ч.Х., Габитов И.Р., Хайрутдинов В. Ф. (Казанский национальный исследовательский технологический университет), Абдулагатов И. М. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)	
ПЛОТНОСТЬ АШАЛЬЧИНСКОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ	70
СЕКЦИЯ 1. РОЛЬ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ (ВИЭ) В ТОПЛИВО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ БАЛАНСЕ.....	77
Алхасов А. Б. (ИПГ ДНЦ РАН, ФОИВТ РАН), Алиев Р. М. (ДГТУ), Бадавов Г. Б. (ИПГ ДНЦ РАН)	
ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ДАГЕСТАНА.....	77
Идрисов И. М. (ФОИВТ РАН)	
КОМБИНИРОВАННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, СОЧЕТАЮЩИЕ ВОЗОБ- НОВЛЯЕМУЮ И ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ	88
Мордынский А.В., Сулейманов М.Ж., Коломиец Ю.Г. (ОИВТ РАН)	
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ МРРТ В МАЛОМОЩНЫХ КОНТРОЛЛЕРАХ ФЭП/АКБ В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МОСКВЫ И МАХАЧКАЛЫ	92
Власкин М.С., Григоренко А.В. (ОИВТ РАН), Чернова Н.И., Киселева С.В. (ОИВТ РАН, МГУ), Попель О.С. (ОИВТ РАН)	
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ СЖИЖЕНИЕ ВЛАЖНОЙ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ БИОНЕФТИ	97
Дибиров М. Г., Дибирова М. А. (ФОИВТ РАН)	
РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ЖИЛОГО ДОМА С СОЛНЕЧНЫМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЕМ В ГОРНОЙ ЗОНЕ ДАГЕСТАНА	107

Гаджиев Г. А. (ООО «Ватан»)

ОБЗОР ПОТЕНЦИАЛА ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ РЕСПУБЛИКИ
ДАГЕСТАН 113

Алхасова Д.А., Алхасов Б.А. (ИПГ ДНЦ РАН)

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОСВОЕНИЯ
ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ..... 115

Аликеримова Т. Д. (ДГУ), Ниналалов С. А. (ИПГ ДНЦ РАН)

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТРАДИЦИОННОЙ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
В РЕГИОНЕ 118

**Дибирова М. М., Амадзиева Н. А., Дибиров М. Г. (ФОИВТ РАН), Ниналалов С. А. (ИПГ
ДНЦ РАН)**

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОТОПЛЕНИЯ
И ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ЗДАНИЙ В РД 123

**СЕКЦИЯ 2. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ. НОВЫЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ В РОССИИ. 126**

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФИЛЬТРАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ
«МЕТАН – Н-БУТАН» 126

Рамазанов М.М., Булгакова Н.С. (ИПГ ДНЦ РАН)

ВЛИЯНИЕ НЕБУСИНЕКОВСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ФИЛЬТРАЦИОННУЮ КОНВЕКЦИЮ
БИНАРНОЙ СМЕСИ ГАЗОВ 130

Абдулагатов И. М. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Расулов С. М. (Институт физики ДНЦ РАН)

DENSITY AND VISCOSITY OF THE MAIN COMPONENTS OF RENEWAL BIOFUELS: ME-
THYL PALMITATE, METHYL STEARATE AND METHYL OLEATE 138

**Zaripov Z. I., Gumerov F. M., Khairutdinov V. F. (Kazan National Research Technological
University, Kazan, Russian), Musiał M., Zorębski E., Dzida M. (University of Silesia
in Katowice, Institute of Chemistry, Katowice, Poland), Abdulagatov I.M.**

(IPG DSC RAS, DSU, Makhachkala, Russia)

THERMAL CONDUCTIVITY OF THE PYRROLIDINIUM-BASED IONIC LIQUIDS 145

Магомедов Р. А., Мейланов Р. Р., Ахмедов Э. Н. (ИПГ ДНЦ РАН), Бейбалаев В. Д.,

Аливердиев А. А. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)

К РАСЧЕТУ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КСЕНОНА, ИСПОЛЬЗУЯ
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ДРОБНОМ ИСЧИСЛЕНИИ 151

**Эмиров С. Н. (ИПГ ДНЦ РАН), Бейбалаев В. Д. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Рамазанова А. Э.
(ИПГ ДНЦ РАН), Амирова А. А. (ИФ ДНЦ РАН), Давудов И. А. (ДГТУ), Аливердиев А. А.
(ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Алхасов Ш. М. (ИПГ ДНЦ РАН)**

К ОПИСАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНО-БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНО-
СТИ КАЛЬЦИЦИЗИРОВАННОГО
ОКВАРЦОВАННОГО АНДЕЗИТА 154

Бейбалаев В. Д. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Мейланов Р. Р., Ахмедов Э. Н. (ИПГ ДНЦ РАН),

Назаралиев М. Ш. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Магомедов Р. А. (ИПГ ДНЦ РАН),

Аливердиев А. А. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)

К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ НЕЛОКАЛЬНОЙ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ
ФИЛЬТРАЦИИ ВО ФРАКТАЛЬНЫХ СРЕДАХ 157

**СЕКЦИЯ 2. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ. НОВЫЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ В РОССИИ. 159**

**Свалова В.Б. (Институт геоэкологии РАН), Тетимова С. (Санаторно-курортный ком-
плекс, Велинград, Болгария)**

ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ГОРОДА ВЕЛИНГРАД, БОЛГАРИЯ, НА ОСНОВЕ ИС-
ПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД 159

Дворянчиков В. И. (ИПГ ДНЦ РАН), Джаватов Д. К. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Искендеров Э. Г. (ФОИВТ РАН), Рабаданов Г. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ИЗУЧЕНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МАХАЧКАЛА-ТЕРНАИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	175
Курбанисмаилова А. С., Ахмедов Г. Я., Камалутдинова И. А., Эфендиев К. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ОБ ОТЛОЖЕНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ТЕПЛООБМЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ	182
Алишаев М. Г. (ИПГ ДНЦ РАН) ПЛОСКИЕ ЗАДАЧИ СТАЦИОНАРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ	187
Джаватов Д. К. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Азизов А. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ТЕЛЕСКОПИЧЕСКИХ СКВАЖИН	197
Джаватов Д. К. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Азизов А. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ ТЕЛЕСКОПИЧЕСКАЯ СКВАЖИНА И ЕЁ МОДЕЛЬ	203
Магомедов Ш. А., Маммаев О. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПИИ УГЛЕРОДА МЕТАНА ОТ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	208
Меликов М. М. (Институт геологии ДНЦ РАН), Маммаев Б. О. (ИПГ ДНЦ РАН, ИПГ ДНЦ РАН), Маммаев О. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ОЦЕНКА ЕСТЕСТВЕННЫХ ЗАПАСОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ЧОКРАК-ТАРХАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КАЯКЕНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	213
Алишаев М.Г., Алхасов А. М., Ниналалов С.А. (ИПГ ДНЦ РАН) О ПАРО-ТЕРМАЛЬНОЙ ЗАЛЕЖИ И ЕЁ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	219
Ахмедов К. М. (ИПГ ДНЦ РАН) РЕСУРСЫ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОД ДАГЕСТАНА, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОСВОЕНИЯ	228
Азизов Г. А. (ИПГ ДНЦ РАН) К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ВЫСОКОВЯЗКИМИ НЕФТЯМИ.....	231
Гусейнов А. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГЛАУКОНИТОВ.....	235
Рамазанова А. Э. (ИПГ ДНЦ РАН) ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЛИНЫ	240
Соболева Е.Б. (Институт проблем механики РАН, Москва) О ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОДЗЕМНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННО-КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ В ЭКОТЕХНОЛОГИЯХ	245
Алхасова Д. А., Алхасов Б. А. (ИПГ ДНЦ РАН) ОСВОЕНИЕ ТЕПЛА СУХИХ ГОРНЫХ ПОРОД ВЫСОКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА.....	250
Магомедов М. Н. (ИПГ ДНЦ РАН) ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ БАРИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА	258
Кобзаренко Д. Н. (ИПГ ДНЦ РАН, Дагестанский государственный университет народного хозяйства), Камилова А. М., Газанова Н. Ш. (ИПГ ДНЦ РАН), Шихсаидов Б. И., Паштаев Б. Д., Шихсаидов М. Б., Мухуров В. Н. (Дагестанский государственный аграрный университет им.М.М.Джамбулатова) К ВОПРОСУ О ГЕОИНФОРМАЦИОННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ НА ПРИМЕРЕ ДАГЕСТАНА.....	273

Газанова Н.Ш. (ИПГ ДНЦ РАН)

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА 283

Вердиев М. Г., Ниналалов С. А. (ИПГ ДНЦ РАН)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАЖДАЮЩИХ БАТАРЕЙ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ..... 289

Вердиев М. Г., Ниналалов С. А., Джаватов Д. К., Азизов А. А. (ИПГ ДНЦ РАН)

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ 293

Талыбов М. А., Ахмедова-Азизова Л. А. (Азербайджанский Технический университет, Баку)

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЮЖНЫХ РАЙОНОВ АЗЕРБАЙДЖАНА..... 303

СЕКЦИЯ 3. ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ 308

Крысанова К.О., Лавренев В.А. (ОИВТ РАН)

ДВУХСТАДИЙНАЯ ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В СИНТЕЗ-ГАЗ И УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЙ АБСОРБЕНТ 308

Мельникова К.С. (ОИВТ РАН)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТОРРЕФИКАЦИЯ БИОМАССЫ В МИНЕРАЛЬНОМ СЛОЕ 311

Сулейманов М. Ж. (ОИВТ РАН)

СЕРТИФИКАЦИЯ СОЛНЕЧНЫХ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК В РОССИИ..... 316

Пудова Я. Д. (ОИВТ РАН, Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана), Ларина О.М. (ОИВТ РАН)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТОРРЕФИКАЦИИ НА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТХОДОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ 320

Тарасенко А. Б. (ОИВТ РАН), Шакур В. П., Тебурев В. В. , Киселева С. В. (МГУ)

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩЕЙ СОВМЕСТНО С ПОТРЕБИТЕЛЕМ И НАКОПИТЕЛЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В УСЛОВИЯХ НЕПОСТОЯННОГО ВХОДНОГО СИГНАЛА И НАГРУЗКИ ПОТРЕБИТЕЛЯ 324

Коломиец Ю. Г., Сулейманов М. Ж., Тарасенко А. Б. (ОИВТ РАН), Шакур В. П. (МГУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯХ 330

Зейналова А.Б., Алиева Г.А., Гасанов В.Г., Алиев Н.С. (Азербайджанский Технический Университет, Баку)

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ БИОМАССЫ КАК МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ 333

Дибиров К. Я., Дибиров Я. А. (ФОИВТ РАН)

ГЕЛИОСУШИЛКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ СУШИЛЬНОГО АГЕНТА 335

Крысанова К. О., Фалеева Ю. М. (ОИВТ РАН)

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДВУСТАДИЙНОЙ КОНВЕРСИИ БАГАССЫ 340

Дибиров М.Г., Идрисов И. М., Дибирова М.М. (ФОИВТ РАН)

РАЗРАБОТКА СОЛНЕЧНО-ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ С ГРУНТОВЫМ АККУМУЛЯТОРОМ ДЛЯ ТЕПЛО- И ХЛАДОСНАБЖЕНИЯ ДОМОВ УСАДЕБНОГО ТИПА..... 344

Дибиров М. Г., Дибирова М. М. (ФОИВТ РАН)

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЕТРОНАСОСНОГО АГРЕГАТА 348

СЕКЦИЯ 4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД.

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВИЭ.	354
<i>Сагдеев Д. И., Габитов И. Р., Фомина М. Г., Хайрутдинов В. Ф. (Казанский национальный исследовательский технологический университет; Казань), Абдулагатов И. М. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)</i>	
ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ	354
<i>Абдуллаев А. А. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ЯДЕРНОГО СПИНА МОЛЕКУЛ.....	361
<i>Гасанов В. Г., Зейналова А. Б., Алиева Г. А., Алиев Н. С., Муслимов А. Г. (Азербайджанский Технический Университет)</i>	
НОВЫЙ МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ, КАЛОРИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ЖИДКОСТЕЙ	364
<i>Аливердиев А. А. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)</i>	
К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕРОДА.....	372
<i>Вердиева З. Н., Вердиев Н. Н. (ФОИВТ РАН)</i>	
ФАЗОВОЕ ДЕРЕВО СИСТЕМЫ $Li, K, Ca, Ba / F$	374
<i>Наджафов Г. Н., Талыбов М. А., Ахмедова-Азизова Л. А. (Азербайджанский Технический университет, г. Баку)</i>	
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	378
<i>Магомедов М. М.–Ш. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И ЕЁ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНОВ	382
<i>Магомедов Ш. А., Маммаев О. А., Чупалаев Ч. М., Расулов Г. С. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ВОДЫ	384
<i>Атаев Д. Р. (ИПГ ДНЦ РАН), Рамазанов А. Ш. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ)</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ СКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ ХЛОРИДНОГО ТИПА	389
<i>Рамазанов А. Ш. (ИПГ ДНЦ РАН, ДГУ), Каспарова М. А. (ДГУ), Камалутдинова И. А. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
ОЧИСТКА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД, ПОПУТНО ДОБЫВАЕМЫХ С НЕФТЬЮ, ОТ ТОКСИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.....	393
<i>Ахмедов Э. Н. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
РЕШЁТОЧНЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ.....	397
<i>Петрик Г.Г. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
PV-АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЫ АРГОНА ДЛЯ ТРЕХ МОДЕЛЕЙ.....	405
<i>Базаев Э. А., Базаев А. Р., Джаппаров Т. А. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ $C_2H_5OH - C_6H_{14}$	410
<i>Османова Б.К. (ИПГ ДНЦ РАН), Абдурашидова А.А. (Дагестанский государственный педагогический университет)</i>	
ИЗБЫТОЧНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ВОДА-СПИРТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	417
<i>Базаев А. Р., Базаев Э. А., Османова Б. К. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВОДА-1-ПРОПАНОЛ-Н-ГЕКСАН СОСТАВА РАВНЫХ МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ.....	424

СЕКЦИЯ 5. ЭКОНОМИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИЭ ДЛЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ. ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ.	429
<i>Тулегенова А. А. (МГУ)</i>	
ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА ИЗ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ НА РЕГИОНАЛЬНОМ УРОВНЕ.....	429
<i>Бабаев Б. Д. (ДГУ), Швердиев Р. П. (МЭИ)</i>	
ПОЗИЦИЯ ГРАЖДАН ПО ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЫ СТИМУЛИРОВАНИЯ ЕЁ РАЗВИТИЯ	432
Волшаник В. В. (Московский государственный строительный университет), Бабаев Б. Д. (ДГУ)	
ТРАДИЦИОННАЯ ЭНЕРГЕТИКА ДОЛЖНА ПОМОЧЬ НЕТРАДИЦИОННОЙ	435
<i>Гаджимагомедова С. Р., Щербуль З. З. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА	437
<i>Абдуллаев С. С. (ДГУ)</i>	
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АРТЕЗИАНСКИХ ИСТОЧНИКОВ С. ТАРУМОВКА ТАРУМОВСКОГО РАЙОНА	441
<i>Кунжуева К. Г., Абдулмуталимова Т. О., Рамазанов О. М. (ИПГ ДНЦ РАН)</i>	
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В АРТЕЗИАНСКИХ ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА	447