

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Дагестанский государственный университет»

На правах рукописи

Бабаев Баба Джабраилович

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ С ФАЗОПЕРЕХОДНЫМ  
АККУМУЛИРОВАНИЕМ ТЕПЛА

Специальность: 05.14.01 – Энергетические системы и комплексы

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук, профессор  
Волшаник В. В.

Махачкала - 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ .....	9
ГЛАВА 1. ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И МЕТОДЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛА .....	18
1.1 Возобновляемые источники энергии – основа энергетики ближайшего будущего.....	18
1.1.1 Динамика развития возобновляемой энергетики .....	19
1.1.2 Ресурсы возобновляемых источников энергии .....	23
1.2 Режимные особенности генерации энергии на основе возобновляемых источников энергии.....	25
1.3 Особенности использования энергии потребителями .....	39
1.4 Аккумуляция энергии в системах энергоснабжения потребителей .....	44
1.5 Принципы теплового аккумулярования и используемые теплоаккумулирующие материалы .....	51
1.5.1 Классификация теплоаккумулирующих материалов.....	52
1.5.2 Теплоемкостные теплоаккумулирующие материалы .....	54
1.5.3 Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы .....	58
1.5.4 Термохимические теплоаккумулирующие материалы.....	65
1.6 Сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла, актуальность, перспективные направления новых разработок для аккумулярования тепловой энергии .....	73
ВЫВОДЫ по главе 1 .....	87

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ	
НОВЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ .....	89
2.1 Задачи исследований и выбор объектов исследования .....	89
2.2 Методологическое и инструментальное обеспечение	
исследований .....	90
2.2.1 Дифференциально-термический анализ .....	90
2.2.2 Визуально-политермический анализ .....	91
2.2.3 Количественный дифференциально-термический анализ .....	91
2.2.4 Рентгенофазовый анализ .....	93
2.3 Дифференциация многокомпонентной системы	
Li, Na, Ca, Ba/F, MoO <sub>4</sub> .....	93
2.4 Исследование тройных, тройных взаимных, четверных,	
четверных взаимных и пятерных систем, входящих в	
систему Li, Na, Ca, Ba/F, MoO <sub>4</sub> .....	97
2.5 Экспериментальное исследование системы NaF-NaCl-NaNO <sub>3</sub> ....	124
2.6 Алгоритм и методика выявления термохимических реакций в	
многокомпонентных системах в зависимости от температуры и	
проверка их адекватности .....	126
2.7 Определение тепловых эффектов реакций в многокомпонентных	
системах в зависимости от температуры .....	131
2.8 Блок-схема и программа выявления термохимических реакций,	
протекающих в многокомпонентных системах в зависимости	
от температуры.....	134
2.9 Выявление разработанной программой термохимических	
реакций полного обмена, протекающих в реальных системах....	141
2.10 Сравнительный анализ характеристик исследованных систем	
и эффективности их использования в аккумуляторах тепла.....	150
ВЫВОДЫ по главе 2.....	151

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ И КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ И ИХ АНАЛИЗ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ .....	153
3.1 Исследование процессов сушки материалов в гелиосушилке для фруктов и овощей .....	153
3.2 Устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара.....	169
3.3 Исследования процессов, протекающих в стеновой панели с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом .....	170
3.4 Анализ теплотехнической эффективности солнечного коллектора с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом .....	175
3.5 Исследование гелиосистем с низкокипящим теплоносителем и фазопереходным теплоаккумулирующим материалом .....	179
3.6. Гелиоустановка для проведения химических реакций .....	187
3.7 Новая конструкция теплового аккумулятора.....	189
ВЫВОДЫ по главе 3 .....	192
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ПРОГРАММНО- ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ОПТИМИЗАЦИИ ЭНЕРГОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ С ТЕПЛОВЫМ АККУМУЛИРОВАНИЕМ ДЛЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ АВТОНОМНОГО ПОТРЕБИТЕЛЯ.....	194
4.1 Методика расчета и режимная характеристика энергетической нагрузки потребителя .....	194
4.2 Матричный метод формирования вариантов энергоснабжения для сравнения .....	199
4.3 Критерии оптимизации систем энергоснабжения потребителя с использованием возобновляемых источников энергии и	

методика сравнительной оценки вариантов энергоснабжения по неограниченному числу критериев.....	204
4.4 Принципы оптимизации комбинированного использования энергоустановок на основе возобновляемых источников энергии.....	216
4.5 Алгоритм и блок-схема оптимизации энергоснабжения автономного потребителя с использованием возобновляемых источников энергии (и с учетом привозных топлив).....	224
4.6 Программно-вычислительный комплекс оптимизации комбинированной системы энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии.....	232
4.7 Апробация программы на основе местных энергоисточников и выбор оптимальной комбинированной системы энергоснабжения потребителя – местного микроэнергокомплекса (МЭК) .....	237
4.7.1 Перспективные схемы энергоснабжения автономных потребителей на основе возобновляемых источников энергии.	237
4.7.2 Перспективные группы потребителей (на примере Дагестана). Графики тепловой и электрической нагрузок характерных потребителей .....	240
4.7.3 Выбор оптимальной комбинированной системы энергоснабжения потребителя – местной энергосистемы .....	248
4.8 Анализ режимов работы местной энергосистемы (микро-энергокомплекса – МЭК) на базе возобновляемых источников энергии.....	258
4.8.1 Общие положения.....	258
4.8.2 Режим работы МЭК с суточным аккумулярованием энергии для характерного дня летнего месяца .....	262

4.8.3 Режим работы МЭК с суточным аккумулярованием энергии для характерного дня зимнего месяца .....	265
ВЫВОДЫ по главе 4.....	268
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.....	271
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	274
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Расчет местных ресурсов возобновляемых источников энергии .....	310
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Теплоаккумулирующие материалы и реакции .....	327
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Термодинамические свойства соединений и индивидуальных солей системы Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO <sub>4</sub> ....	334
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Некоторые термохимические реакции (с - $\Delta H^0_{реакц} > 200$ кДж/моль) при T=298,15K в системе Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO <sub>4</sub> без комплексообразования с указанием относительных объемных расширений .....	337
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Термохимические реакции (с - $\Delta H^0_{реакц} > 200$ кДж/моль) в зависимости от температуры во взаимных системах, входящих в МКС Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO <sub>4</sub> без комплексообразования ....	341
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Акты внедрения .....	342

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ц – цена;

$\Phi(T)$  – приведенная энергия Гиббса;

$T_c$  – продолжительность солнечного дня;

К – капиталовложения;

И – издержки производства;

З – приведенные затраты;

$E^\Delta$ ,  $E^\square$  – эвтектика тройной и четверной системы;

W – аккумулируемая энергия;

$t'$  – время после восхода солнца;

$R_h(t)$  – изменение интенсивности солнечной радиации;

$Q_p(i)$  – ресурс возобновляемого источника энергии (ВИЭ);

Q – энергетическая нагрузка потребителя;

N – мощность;

E – энергия; выработка электроэнергии;

$P^\Delta$ ,  $P^\square$  – перитектика тройной и четверной системы;

$C_p^m$ ,  $C_p^{жс}$  – изобарные теплоемкости в твердом и жидком состояниях;

$\Delta S(T)$  – изменения энтропии в зависимости от температуры;

$\Delta H(T)$  – изменения энтальпии в зависимости от температуры;

$\Delta G(T)$  – изменения энергия Гиббса в зависимости от температуры;

$\varphi$  – широта местности;

$\delta$  – склонение Солнца;

$\eta$  – коэффициент полезного действия (КПД);

$C_j^i$  – сочетания  $i$  элементов по  $j$ ;

U – скорость.

### Индексы

ак. – аккумулярование;

тв., ж – твердая и жидкая фазы вещества, соответственно;

$i$ ,  $j$  – порядковые номера переменных;

max., min – максимальное и минимальное значения, соответственно;

пл. – плавления.

**Аббревиатуры**

АБ – аккумуляторная батарея;  
АТ, ТА – аккумулятор тепла, тепловое аккумулирование;  
БГЭ – биогазовый электрогенератор;  
БЭУ – биоэнергетическая установка;  
ВПА – визуально-политермический анализ;  
ВЭС – ветровая электростанция;  
ГАЭС – гидроаккумулирующая электростанция;  
ДТА – дифференциально-термический анализ;  
ЖТЭ – жидкотопливная электростанция;  
КИУМ – коэффициент использования установленной мощности;  
МГЭС – малая гидроэлектростанция;  
МКС – многокомпонентная система;  
МС – метеостанция;  
МЭ – местная энергосистема;  
МЭК – микроэнергокомплекс;  
ОЭС – объединенная энергетическая система;  
ПВК – программно-вычислительный комплекс;  
ПТГМ – проекционно-термографический метод;  
РФА – рентгенофазовый анализ;  
СВЭУ – солнечная ветроэнергетическая установка (ВЭУ);  
СК – солнечный коллектор;  
СР – солнечная радиация;  
ССТ – солнечная система теплоснабжения;  
СЭС – солнечная ЭС;  
ТАВ, ТАМ – теплоаккумулирующее вещество, материал;  
ТХАТ – термохимический аккумулятор тепла;  
ТХИТ – тепловой химический источник тока;  
ФТАМ – фазопереходный теплоаккумулирующий материал;  
ФХА – физико-химический анализ;  
ФЭБ – фазовый единичный блок;  
ФЭУ, ФЭП – фотоэлектрическая установка, фотоэлектрический преобразователь;  
ЭАУ – энергоаккумулирующее устройство;  
ЭС – электростанция.



## Введение

**Актуальность.** Интенсивное развитие технологий использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в последние десятилетия доказало их конкурентоспособность по отношению к традиционным энергетическим технологиям во многих практических приложениях и странах мира как по экологическим, так и по экономическим соображениям [4, 8, 85, 114, 117, 237, 320]. Благоприятные условия для эффективного использования ВИЭ имеются и во многих регионах России, прежде всего, удаленных от систем центрального энергоснабжения [4, 8, 85, 114, 117, 148, 237, 277, 320].

Одной из ключевых проблем, от решения которой зависит эффективность и надежность энергоснабжения потребителей (особенно автономных) на основе ВИЭ, является проблема разработки и создания накопителей энергии, необходимых для компенсации нестабильной выработки энергии первичными преобразователями вследствие временной изменчивости возобновляемых энергетических потоков. В первую очередь, это относится к солнечным и ветровым энергоустановкам, характеризующимся сильной зависимостью вырабатываемой мощности от погодных условий и от суточной и сезонной неравномерности поступления энергии от первичных источников [18, 76, 192, 238, 251, 256, 322].

Тепловое аккумулирование (ТА) является важной и неотъемлемой составной частью стабилизации рабочего режима тепловых сетей, позволяющей регулировать в оптимальных пределах неравномерность как поступления энергии, так и её потребления [88, 94, 98, 138].

Одним из перспективных способов аккумулирования энергии является тепловое аккумулирование с использованием скрытой теплоты фазового перехода «твердое тело – жидкость» неорганических, органических соединений и эвтектических композиций. Несмотря на столь важное прикладное значение тепловых аккумуляторов фазового перехода, многие проблемы в области их разработки остаются нерешенными. В последнее время все возрастающий интерес вызывает

проблема применения и поиска для аккумулирования энергии эффективных фазо-переходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ) на основе многокомпонентных систем (МКС).

Одним из методов поиска теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) является метод исследования химического взаимодействия веществ [88, 138, 251]. В свою очередь, одним из наиболее важных методов исследования химического взаимодействия является физико-химический анализ МКС.

Вследствие сложности и трудоемкости описания химического взаимодействия приоритетной является разработка методологии, допускающей использование компьютеров.

Таким образом, несомненна актуальность и перспективность исследований в области определения фазовых равновесий и описания химического взаимодействия в МКС и использования их для теплового аккумулирования в энергоустановках на основе возобновляемых источников энергии.

Основным объектом исследований и разработок данной работы являются энергоустановки на основе возобновляемых источников энергии с накопителями тепловой энергии с использованием скрытой теплоты фазового перехода «твердое тело – жидкость» неорганических соединений и эвтектических композиций, а также программно-вычислительный комплекс (ПВК) оптимизации их использования в системах возобновляемой энергетики.

Целью работы является развитие методов оптимизации энергетических систем преобразования энергии возобновляемых источников с использованием фазо-переходных аккумуляторов в части поиска эффективных фазо-переходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ) на основе многокомпонентных систем (МКС).

#### **Основные задачи исследования:**

- экспериментальное, методами физико-химического анализа, исследование реальных многокомпонентных систем, выявление эвтектических составов и

поиск энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе эвтектических составов МКС;

- разработка алгоритма и компьютерной программы выявления химического и термохимического взаимодействия в МКС в зависимости от температуры, при которой тепловой эффект реакции достигает максимального значения;

- реализация разработанной программы на реальных МКС и формирование наиболее экономичных, энергоемких составов и термохимических реакций, протекающих в МКС на основе фторидов, хлоридов, нитратов, молибдатов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов для теплового аккумулирования;

- разработка конструктивных элементов с тепловым аккумулированием и энергетических систем оптимального использования возобновляемых источников энергии автономными потребителями;

- разработка критериев оптимизации энергоснабжения потребителей за счет возобновляемых источников и аккумуляторов энергии для разработки оптимальных схем энергоснабжения с учетом особенностей региона размещения;

- разработка программно-вычислительного комплекса выбора оптимальных систем энергоснабжения с учетом местных возобновляемых источников энергии по многим критериям.

#### **Научная новизна работы:**

- впервые экспериментально и теоретически исследованы фазовые равновесия систем на основе Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub> и системы NaF- NaNO<sub>3</sub>- NaCl, и изучены их свойства. Показано, что выявленные эвтектические составы являются перспективными ФТАМ;

- научно обоснованы и разработаны алгоритм, блок-схема и программа для выявления химического и термохимического взаимодействия в МКС в зависимости от температуры, выявлены температуры, при которой тепловой эффект реакции достигает максимального значения;

- выявлены термохимические (с указанием тепловых эффектов) реакции при  $T = 298,15$  и  $T = 500$  К, протекающие в системах Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg/F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и выбраны наиболее энергоемкие из них для теплового аккумулярования энергии;
- предложены эффективные конфигурации энергоустановок на ВИЭ и разработаны конструкции используемых в них фазопереходных тепловых аккумуляторов;
- разработана методика оптимизации параметров энергокомплекса, содержащего солнечную, ветровую, биогазовую энергоустановки и микро-ГЭС, с учетом включения в энергокомплекс накопителя энергии;
- научно обоснованы и разработаны методика, алгоритм и ПВК многокритериальной оптимизации энергоснабжения потребителей за счет использования ФТАМ и возобновляемых источников энергии с учетом особенностей региона размещения.

### **Практическая ценность работы:**

1. Выявленные составы эвтектик и уравнения энергоемких термохимических реакций во взаимных системах, состоящих из фторидов, хлоридов, нитратов, молибдатов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов, дают возможность подбора различных солевых композиций, которые могут быть использованы для разработки фазопереходных и термохимических теплоаккумулирующих материалов.

2. Разработанная программа описания термохимического взаимодействия позволяет:

- уменьшить трудоемкость исследований;
- выявить химические взаимодействия без привлечения объемных геометрических построений;
- получить зависимость направленности химических реакций от температуры;

- определять тепловые эффекты реакций при любой температуре, в пределах которых выполняется зависимость функции  $[H_T^o - H_o^o]/T$  от температуры, а также температуру, при которой тепловой эффект приобретает максимальное значение;

- автоматизировать процесс описания химических превращений в МКС.

3. Предложенные методика, алгоритм и ПВК оптимизации схем энергообеспечения по многим критериям могут использоваться при проектировании микроэнергокомплексов на основе местных возобновляемых источников энергии для энергообеспечения автономных потребителей.

4. Предложены конструктивные элементы энергоустановок на возобновляемых источниках энергии с фазопереходными тепловыми аккумуляторами, перспективные для практического применения.

5. Ряд выявленных эвтектических составов и разработанных конструкций энергоустановок на ВИЭ (солнечный коллектор, гелиосушилка и др.) внедрены в практику (акты внедрения прилагаются к диссертации).

#### **На защиту выносятся:**

- результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий и выявленные эвтектические составы систем на основе фторидов, нитратов, хлоридов и молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов, у которых теплоты и температуры фазовых переходов лежат в пределах  $\Delta H = 189 \div 782$  кДж/кг,  $T = 623 \div 1063$  К при атмосферном давлении;

- алгоритм и компьютерная программа выявления химического и термохимического взаимодействия в МКС в зависимости от температуры, при которой тепловой эффект реакции достигает максимального значения;

- выявленные термохимические реакции, протекающие в системах Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg/F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, которые обладают большой энергоемкостью (до 980 кДж/моль), и реакции, у которых тепловые эффекты при повышении температуры от 298 К до 540 К изменяются от -7,13 кДж/моль до +5,31

кДж/моль (при перерасчете на 1 кг реакционной массы от  $-10,9$  кДж/кг до  $+6,1$  кДж/кг);

- разработанные конструкции солнечного коллектора, гелиосушилки и теплового аккумулятора с фазопереходным материалом;
- методика, алгоритм и ПВК многокритериальной оптимизации систем энергоснабжения автономных потребителей на основе возобновляемых источников энергии с учетом особенностей региона.

#### **Личный вклад соискателя:**

- разработаны методика и алгоритм многокритериальной оптимизации энергоснабжения автономных потребителей на основе местных возобновляемых энергоресурсов;
- проведены экспериментальные исследования свойств сплавов на основе солевых систем Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub>, выявлены химические реакции в МКС Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg/F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> на основе разработанной методики и программы ЭВМ;
- создано новое направление прогнозирования химизма в МКС и исследования фазовых равновесий солевых систем на основе оптимального сочетания математического моделирования фазовых равновесий с экспериментальной идентификацией физико-химических характеристик материалов;
- разработаны компьютерные программы по выявлению химических и термохимических реакций в МКС независимо от компонентности, определения оптимального способа получения химических соединений для теплового аккумулирования энергии и оптимизации энергоснабжения;
- разработаны рекомендации по использованию полученных результатов для создания теплоаккумулирующих материалов и новых энергетических систем с их использованием.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на Всесоюзной конференции "Состояние и перспективы использования нетради-

ционных и возобновляемых источников энергии" (Севастополь, 1990 г.), на Всесоюзном техническом совещании "Проблемы создания и эксплуатации энергетических установок, использующих возобновляемые источники энергии" (Владимир, 1991 г), на Всероссийской конференции "Состояние и перспективы развития термоэлектрического приборостроения" (Махачкала, 1995 г.), на Международном симпозиуме "Проблемы рационального природопользования и обеспечения экологической и экономической безопасности Прикаспийского региона" (Санкт-Петербург, 1995 г.), на межвузовских научно-тематических конференциях в Дагестане (Махачкала, 1999-2001гг.), на ежегодных Бергмановских чтениях (Махачкала, 1999-2001гг.), на Всероссийской конференции молодых ученых (Нальчик, 2001г.), на Всероссийской конференции, посвященной 105-летию А.Г. Бергмана (Махачкала, 2002 г.), на конференции по подпрограмме "Топливо и энергетика" научно-технической программы "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (Москва, 2002г.), на II Всероссийской научной конференции по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем (Махачкала, 2002 г.), на Первой всероссийской Школе-семинаре молодых ученых и специалистов «Энергосбережение – теория и практика» (Москва, 2002), на Международной школе-семинаре ЮНЕСКО «Образование и подготовка специалистов в области возобновляемых источников энергии: Проблемы и перспективы XXI века» (Москва, 2003 г.), на конференции «Возобновляемая энергетика 2003: Состояние, проблемы, перспективы» (Санкт-Петербург, 4-6 ноября 2003 г.), на XIII конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября 2004 года), на Международной школе-семинара ЮНЕСКО «Образование и подготовка специалистов в области возобновляемых источников энергии: Проблемы и перспективы XXI века» (Москва, 2004 г.), XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября 2004 г.); региональной научно-технической конференции «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки

теплоты» (7–9 декабря 2005 г., Махачкала); 1 Международной научно-практической конференции и выставке «Энергетика, материальные и природные ресурсы. Эффективное использование. Собственные источники энергии» (31 мая – 3 июня 2005 г., Пермь); Международном семинаре «Возобновляемые источники энергии: Материалы и технологии» (29 – 30 ноября 2007 г., Махачкала); «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», II Школа молодых ученых (21 – 25 сентября 2008 г.) «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения», Всероссийск. научн. конф. (Махачкала: ДГУ); Всероссийском смотре-конкурсе научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика-2008», (г. Новочеркасск, 17 – 23 ноября 2008 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» (23 – 25 декабря 2008 г., Махачкала); 13 Российской молодежной научной и инженерной выставке «Шаг в будущее»; на выставке в XII Международном салоне промышленной собственности «Архимед-2009»; IX Московском международном салоне инноваций и инвестиций (3 – 6 марта 2009 г., Москва), Всероссийском выставочном центре (2010 и 2011) гг.; Всероссийской научно-технической «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» (23 – 25 декабря 2008 г., Махачкала, ДГТУ); Международной конференции «Энергоэффективность и энергосбережение. Законодательная и нормативная база. Новые энергоресурсосберегающие технологии и оборудование» (19– 20 ноября 2009 г., Пермь); Энергоснабжение в теплоэнергетике и теплоэлектротехнологиях, Международная научно-практической конференция (19 апреля 2010 г., Омск); на III - VIII Школах молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала (2011 – 2015 гг.), Международной конференции «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» REENFOR-2014 (30 июня – 2 июля 2014 г., Черногоровка).



**Достоверность полученных результатов** определяется соответствием полученных характеристик результатам исследований других авторов при апробации разработанных программ; близостью расчетных и опытных данных.

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 150 публикациях, из них: 39 статей в изданиях, рекомендованных ВАК; 1 монография; 15 патентов; 7 авторских свидетельств; 6 учебно-методических изданий.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 345 страницах печатного текста, включает 32 таблицы, 69 рисунков и состоит из введения, четырех глав с выводами к каждой главе, общих выводов и рекомендаций, списка литературы из 371 наименований и 6 приложений.

Автор глубоко благодарен научному консультанту – профессору кафедры «гидравлика и водные ресурсы» МГСУ д.т.н. Волшанику Валерию Валентиновичу за помощь и поддержку, доктору химических наук, профессору Данилину Владимиру Николаевичу, безвременно ушедшему из жизни, профессору Гасаналиеву А. М., а также профессору Попелю Олегу Сергеевичу.

# **ГЛАВА 1. ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И МЕТОДЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛА**

## **1.1 Возобновляемые источники энергии – основа энергетики ближайшего будущего**

Энергетика (реализация способности человека находить, добывать, транспортировать на расстояния, соизмеримые с размерами Земного шара, и перерабатывать в механическую энергию, тепло и электричество, природные источники энергии) является основой существования современного человеческого общества. Способность целенаправленно добывать и использовать природную энергию принципиально отличает человека как биологический вид от всех других самых развитых животных. Открытие во второй половине 19-го века крупнейших месторождений нефти и открытие и освоение электричества стали основой современной научно-технической революции.

Рассматриваемые в настоящей диссертации так называемые возобновляемые источники энергии (солнце, ветер, разнообразные формы движения воды, внутренне тепло Земли и другие) влияют на тепловой баланс Земли независимо от того, использует ли человек часть их энергии для своих нужд или нет. Запасов возобновляемых источников энергии на Земле достаточно для удовлетворения всех нужд человечества сегодня и в далеком будущем.

Собственно говоря, возобновляемые источники энергии, наличие которых обусловлено традиционными физическими процессами на поверхности Земли и на некоторой глубине земной коры, сопровождали человека во все времена его истории, и именно они были первыми источниками энергии, которые человек начал осмысленно использовать. Здесь можно назвать и паруса, и водяные и ветряные мельницы, и волновые преобразователи энергии.

### 1.1.1 Динамика развития возобновляемой энергетики

В современном мире энергетика является основой развития базовых отраслей народного хозяйства, определяющих прогресс общественного производства.

Десятилетия развития энергетики, основанной на сжигании органических топлив, выявили её принципиальные недостатки, заключающиеся в:

- неравномерности распределения по территории Земли месторождений энергоносителей и формировании гигантских грузопотоков энергетического назначения;

- недопустимых масштабах влияния на экосистему Земли;

- истощения в обозримом будущем запасов невозобновляемых по своей природе энергоисточников и необходимости перехода на другие экологически более чистые и возобновляемые энергоисточники с соответствующими изменениями всей инфраструктуры мировой энергетики.

Необходим поиск путей перехода к новым источникам энергии, способным на длительный период обеспечить растущие потребности человечества, – к источникам более высокого экологического качества – гидроэнергии, энергии солнца, ветра и биомассы. Они в своем естественном состоянии принимают участие в формировании энергетического (теплового) баланса планеты, а, значит, их использование не приведет к изменению баланса, что позволит поднять уровень потребления энергии до любого разумного, требуемого соответствующим этапом развития индустриального общества, значения.

Усилиями многих отечественных специалистов и ученых сегодня уже обеспечены научные основы развития возобновляемой энергетики и показаны некоторые практические пути реализации идеи об изменении энергетической стратегии будущего развития человечества [7, 8, 15, 85, 116, 117, 237, 238, 310]. Соглашаясь со сформулированными научными основами, соискатель видит основные задачи настоящего диссертационного исследования в развитии технических способов практического приспособления вырабатываемой возобновляемой энергетикой

энергии к нуждам энергетических систем и изолированных потребителей энергии; задача же первой главы – показать динамику развития возобновляемой энергетики, особенности генерации энергии на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и ее использования потребителями, развития способов аккумулирования тепловой энергии.

При населении, составляющем 2,4% от населения мира, Россия обладает 12% мировых запасов нефти, 35% мировых запасов газа и 16% мировых запасов угля, 14% урана [85]. И это создает иллюзию, что энергетический кризис нам не грозит. Однако это не так, поскольку общеизвестны острейшие энергетические ситуации, возникающие в ряде регионов России.

Развитие энергетики возобновляемых источников в мире за последние 15 – 20 лет происходит по очень оптимистичному сценарию с постоянным возрастанием установленной мощности и доли в топливно-энергетическом балансе. Если традиционная энергетика с начала XXI века росла с темпом 1,5 – 2% в год, то большинство новых технологий использования ВИЭ – 20 – 30 % в год. Рекордный показатель роста за 10 лет у солнечной энергетики – 50% в год [358].

Согласно госпрограмме «Энергоэффективность и развитие энергетики» [142] до 2020 года в стране должно быть введено 6,2 ГВт генерирующих мощностей на основе ВИЭ, что позволит увеличить долю ВИЭ в энергобалансе страны к 2020 году лишь до 2,5%.

**Развитие малой гидроэнергетики.** Малая гидроэнергетика за последние десятилетия заняла устойчивое положение в качестве важной составляющей электроэнергетики многих стран мира.

Достоинством малых ГЭС является низкая абсолютная капиталоемкость, короткий инвестиционный цикл. Они могут сооружаться практически на любых водных объектах, имеющих сколь-нибудь значимый гидроэнергетический потенциал: на малых реках и ручьях, водосбросных сооружениях мелиоративных систем, водосбросах ТЭЦ, а также в питьевых водоводах, продуктопроводах пред-

приятый, канализационных коллекторах. К 2020 году в России должно быть введено 0,75 ГВт малых ГЭС [236].

В Российской Федерации свыше 2,5 млн малых рек (около 99% общего числа рек и 92 – 93% их протяженности). Они формируют около половины суммарного объема речного стока (более 1000 км<sup>3</sup>/год), в их бассейнах проживает до 44% городского населения страны и 90% сельского.

В России накоплен большой опыт использования гидроэнергетических ресурсов малых рек. Еще в 50–60 годах XX века страна занимала передовые позиции в мире по сооружению малых ГЭС. В последующие годы по ряду причин строительство малых ГЭС приостановилось, а в дальнейшем многие ГЭС были законсервированы и разрушены.

Развитие частного сектора экономики, фермерских хозяйств и небольших предприятий определяет необходимость их автономного энергообеспечения.

На базе малых ГЭС могут создаваться энергокомплексы, так как их водохранилища способны аккумулировать энергию солнечных и ветровых электростанций, характеризующихся непостоянным режимом функционирования. Это позволит более эффективно использовать значительный потенциал и других возобновляемых источников энергии.

**Развитие ветроэнергетики.** К 2015 году суммарная установленная мощность ветроустановок (ВЭУ) составила 370 ГВт. За 2014 г. в эксплуатацию было введено 51 ГВт ВЭУ, их установленная мощность по сравнению с концом 2013 г. (319 ГВт) выросла на 16% [358].

Промышленностью разработана широкая номенклатура ветроагрегатов с хорошими технико-экономическими показателями. За 25 лет единичная мощность серийных ВЭУ возросла с 30 до 6000 кВт.

Диаметр ветроколеса увеличился с 15 до 115 метров (в 8 раз). Годовое производство энергии одним агрегатом возросло более чем в 500 раз [161].

Согласно госпрограмме «Энергоэффективность и развитие энергетики» [142] к 2020 году должно быть введено 3,6 ГВт ветростанций.

**Развитие солнечной энергетики.** Солнечная фотоэнергетика демонстрирует значительные темпы прироста мощности. Если в 1999 году установленная мощность фотоэлектрических систем, присоединенных к сети, впервые превысила 500 МВт [161], то суммарная мощность действующих в мире фотоэлектрических установок (ФЭУ) к началу 2015 г. достигла 177 ГВт, причем в 2014 г. в эксплуатацию введено 39 ГВт [358]. Согласно госпрограмме [142] к 2020 году должно быть введено 1,5 ГВт ФЭУ.

Суммарная тепловая мощность солнечных систем теплоснабжения (ССТ) к 2015 г. достигла 406 ГВт<sub>(т)</sub>. За 2014 г. в эксплуатацию введено 33 ГВт ССТ, их установленная мощность по сравнению с концом 2013 г. (373 ГВт) выросла на 8,6% [358].

Установленная мощность солнечных электростанций (СЭС) (с концентраторами) за 2014 год выросла более 30% и к 2015 г составила 4,4 ГВт [358].

**Развитие биоэнергетики.** В последние годы из-за нестабильности цен на нефть повышается интерес к использованию биотоплив, особенно к этиловому спирту и биодизельному топливу, прежде всего, на транспорте. Производство их в 2014 г. превысило 123,7 млрд л в год (около 5 % от ежегодного мирового потребления бензина), биоэтанола – 94,0, биодизеля – 29,7 млрд л в год. По сравнению с 2013 г. производство биодизеля возросло в 1,13 раза, а биоэтанола – 1,07 раз [358].

Сбор и утилизация биогаза (метана) с полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) – эффективный способ снижения эмиссии парниковых газов.

Биогазовые технологии одновременно решают четыре глобальных проблемы:

- экологическую – переработка органических отходов;
- энергетическую – производство газообразного топлива, электрической и тепловой энергии;
- агрохимическую – производство экологически чистых высокоэффективных органических удобрений;
- социальную – улучшение условий быта и труда, особенно в сельской ме-

стности.

**Развитие геотермальной энергетики.** Общая установленная мощность ГеоТЭС во всем мире к началу 2015 г. составила 12,8 ГВт и за 2014 год прирост составил 5,8% [358].

В последнее время широкое распространение получило использование приповерхностных низкопотенциальных геотермальных установок на базе тепловых насосов [8, 161].

Создание высокоэффективного энергетического оборудования и ввод в эксплуатацию полностью автоматизированной Мутновской ГеоЭС мощностью 50 МВт вывели Россию в число ведущих стран мира в области использования тепла Земли для производства электроэнергии.

### **1.1.2 Ресурсы возобновляемых источников энергии**

В ОИВТ РАН [239] и ИНЭИ РАН были проведены соответствующие работы, результаты которых изложены в Справочниках по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива. В них приведены данные по России в целом и по всем субъектам РФ, по всем видам ВИЭ, по трем категориям ресурсов: валовому, техническому и экономическому [239, 277].

По России общий технический потенциал составляет огромную цифру – 24304 млн т у.т., т. е. в 22 раза превышает объем внутреннего потребления первичной энергии. В то же время, оценка экономического потенциала гораздо скромнее – 320 млн т у.т., что составляет около 30% от внутреннего потребления [85].

По отдельным видам ВИЭ получены следующие данные [85, 239].

Малая гидроэнергетика: технический потенциал – 126 млн т у.т. (372 ТВт·ч/г), экономический потенциал – 70 млн т у.т. (205 ТВт·ч/г);

Геотермальная (гидротермальная) энергия – соответственно, 11870 млн т у.т. и 114 т у.т.;

Энергия биомассы – соответственно, 140 млн т у.т. и 70 млн т у.т.;

Энергия ветра – соответственно, 2216 млн т у.т. (6517 ТВт·ч/год) и 11 млн т у.т. (33 ТВт ч/г);

Солнечная энергия – соответственно, 9676 млн т у.т. (28459 ТВт·ч/г) и 3 млн т у.т. (8,8 ТВт·ч/г);

Низкопотенциальное тепло – соответственно, 194 млн т у.т. и 53 млн т у.т.

Огромны ресурсы по ВИЭ и по Республике Дагестан (РД) (см. Приложение А).

При определении и уточнении ресурсов по РД [38, 47, 57, 66] мы воспользовались известными методиками расчета ресурсов по ветровой, солнечной и волновой энергии, изложенными в работах [1, 66, 84, 111, 113, 140, 169, 172, 225, 230, 239, 257, 258, 268].

При апробации ПВК для выбора оптимальной системы энергоснабжения автономного потребителя на основе местных энергоисточников были обработаны данные 24 метеостанций (МС), расположенных на территории РД, за 1977 – 1988 и 1995 – 1999 годы. Определен технический ветроэнергетический ресурс на высотах 10 и 50 м. При этом территория РД разделена на три характерные зоны: низменная, предгорная и горная. Построена карта изолиний РД среднегодовых скоростей ветра с учетом рельефа местности, которая позволяет определить ветроэнергетический ресурс не только в местах расположения МС, но и в разных точках РД [38].

Определен ресурс солнечной энергии для трех характерных зон и всей территории РД на горизонтальную и наклонную площадки (при угле наклона, равном широте местности,  $\beta = \varphi$ ) с учетом коэффициента заполнения солнечных преобразователей (при их прямоугольной форме,  $K_{зан.} = 0,95$ ) на  $1 \text{ км}^2$ , с учетом коэффициента использования территории ( $K_{исп.тер.} = 0,1\%$ ) и времени облачности по месяцам в %, полученным нами путем анализа метеоданных за 2005 – 2012 г.г. (см. Приложение А) [38].



Расчет проведен с использованием программы Excel. Причем при изменении любого из параметров –  $\delta$ ,  $\varphi$ ,  $\beta$ , % облачности,  $K_{зан.}$ ,  $K_{исп.мер.}$  результаты расчетов меняются автоматически. Таким образом, можно определить ресурс солнечной энергии для любой точки РД [38].

Определены волноэнергетический ресурс прибрежной зоны Каспийского моря [66] и ресурс биомассы (см. Приложение А).

Решение стратегической задачи обеспечения значительной доли потребностей России в электрической энергии, жидком топливе и теплоте с одновременным сокращением антропогенного давления на окружающую природную среду за счет использования местных энергоресурсов основывается на использовании полностью освоенных технологий преобразования ВИЭ. Для решения этой стратегической задачи помимо традиционных разрабатываются новые энергетические технологии [85, 114, 228, 237, 269, 282, 311, 315, 317].

## **1.2 Режимные особенности генерации энергии на основе возобновляемых источников энергии**

При обосновании перспектив использования ресурсов возобновляемых источников энергии естественных геофизических процессов: речного стока, динамики атмосферы и солнечной радиации важность изучения методов прогноза их режима трудно переоценить. К ВИЭ понятие запасов или ресурсов может быть применено условно, так как при этом имеем дело не с оценкой возможности использования статических запасов энергии, а с использованием энергии природных геофизических процессов, интенсивность развития которых во времени подвержена закономерной и стохастической изменчивости.

Во всех случаях, когда мы имеем дело с переменным режимом ВИЭ, объективные количественные характеристики вариаций этого режима являются решающими для оценки эффективности использования энергии ВИЭ. А если в энергетической установке (ЭУ) потребуются какие-либо аккумулирующие или

регулирующие устройства, то их мощности и технико-экономические оценки будут определяться режимными характеристиками ВИЭ и временными особенностями потребления энергии.

Конечной целью исследований всего комплекса кадастровых оценок ВИЭ являются разработка и обоснование определенной системы объективных численных характеристик течения во времени преобразуемых геофизических процессов. Эта система должна быть построена таким образом, чтобы в тех или иных условиях, для тех или иных объектов с определенными нормами обеспеченности, точности и надежности можно было бы судить о режиме работы ЭУ. В этих условиях решающее значение имеют данные о характеристиках режима работы ЭУ на основе ВИЭ, так как только режим работы ЭУ дает возможность судить о действительной производительности установки, необходимых объемах аккумуляирования, степени возможной обеспеченности потребителей за тот или иной отрезок времени, длительностях простоев установки и т. п.

Важное практическое значение имеет объективная информация о предельных значениях интенсивности ВИЭ, необходимая при оценке «агрессивных» режимов и простоев в работе ЭУ, как, например, влияния ураганных ветров на линии электропередач и прочность ветродвигателей, действия аварийных паводков на работу ГЭС, возможная длительность затиший, предельное значение длительности пасмурных периодов и др. Данные такого рода будут особенно важны при расчетах элементов аккумуляирования.

При этом всегда следует учитывать вероятностный характер таких параметров, поскольку мы основываемся только на информации о прошлом течении необратимого природного процесса, и, следовательно, все расчетные значения любых гидрологических и климатологических параметров всегда являются не более как вероятностным прогнозом, который может быть осуществлен с большей или меньшей вероятностью, но не достоверно.

**Особенности генерации энергии МГЭС.** По сравнению с электростанциями, использующими другие ВИЭ, ГЭС имеют важнейшее достоинство – за счет

наличия водохранилища они имеют возможность накапливать (аккумулировать) ресурс энергии и использовать его по графику, отвечающему особенностям электропотребления. Это позволяет рассматривать ГЭС как основу комплексных электростанций, и именно этим объясняется тот факт, что большинство исследований, выполненных в последние годы по проблемам комплексного использования энергоисточников, посвящено совмещению нетрадиционных станций именно с гидроэлектростанциями [114, 116, 269].

Уникальные свойства энергоресурса, используемого на гидравлических электростанциях, (воды в водохранилище) и высокие возможности, и простота регулирования мощности гидросиловым оборудованием обусловили то обстоятельство, что на сегодня гидравлическое аккумулирование является единственным способом аккумулирования энергии в промышленных масштабах. Такое аккумулирование в современных электроэнергетических системах совершенно необходимо, что объясняется развитием объединенных энергосистем, широким строительством атомных электростанций, работающих в базисе графика электрической нагрузки, и расширением использования угля в качестве основного топлива тепловых электростанций, которые, работая на этом топливе, обладают относительно низким уровнем маневренности [116].

Режим работы МГЭС зависит от расхода воды в створе при практическом отсутствии водохранилища. Расчет расхода воды в каждом  $i$ -м створе можно производить на основе измеренных и обработанных данных прошлых наблюдений, если в этом створе есть водомерный пост. В противном случае можно использовать карты с изолиниями модулей среднегодового стока  $m_0$ ,  $\text{м}^3/(\text{с}\cdot\text{км}^2)$  в данном бассейне или любые другие методы современной инженерной гидрологии.

Общий вид водно-энергетического кадастра водотока может быть весьма сложным. Особо следует отметить возможность уменьшения расхода по длине водотока из-за наличия отборов воды на нужды коммунально-бытового сектора, промышленности и сельского хозяйства.

При сооружении стационарных МГЭС на реках пересыхания, обмеления или перемерзания их зимой заранее предполагается сезонный характер их работы. В этом случае стационарные МГЭС могут обеспечить надежное энергоснабжение потребителей только в сочетании с другими источниками энергии или с накопителями энергии (НЭ).

**Особенности использования солнечной энергии.** Трудности, возникающие при использовании практически неисчерпаемой энергии Солнца, не позволяют широко применять её в народном хозяйстве. Объясняется это тем, что поступление тепла от Солнца в течение года и даже одних суток варьируется в широких пределах, что связано с циклами солнечной активности, обращением Земли вокруг Солнца и собственной оси. Тем самым существенно затрудняется процесс корректного использования данных прошлых наблюдений за солнечным излучением для прогнозирования изменения его в будущем, что имеет большое значение для обоснования перспектив развития солнечной энергетики.

Существующие в настоящее время исследования, посвященные гелиоэнергетическому кадастру, включают систематизированные данные по солнечному излучению в точке  $A(\varphi, \psi)$  или для территории  $S(\text{м}^2 \text{ или } \text{км}^2)$ , которые необходимы для оценки потенциальных ресурсов солнечной энергии, проектирования параметров и режимов солнечной энергетической установки (СЭУ). Кадастровая информация для данной точки или территории должна отражать особенности пространственно-временной динамики поступления солнечного излучения (СИ) и метеорологические факторы, оказывающие влияние на СИ. На основе этих данных могут быть разработаны специальные математические модели, наилучшим образом отражающие особенности рассматриваемых временных рядов – изменения СИ во времени с учетом основных влияющих факторов.

Гелиоэнергетические расчеты обычно проводятся для обоснования параметров и режимов работы СЭУ разного типа в разных условиях или вариантах их функционирования. В настоящее время в гелиоэнергетических расчетах ис-

пользуется так называемая базовая информация по ресурсам солнечной энергетики для двух основных расчетных случаев:

- единичная небольшая по мощности СЭУ, расположенная в заданной условной точке  $A$  земной поверхности с координатами  $(\varphi, \Psi)$ ;
- СЭС, расположенная на некоторой территории  $S(\text{м}^2 \text{ или } \text{км}^2)$  с заданными координатами по широте  $(\varphi_{\max}, \varphi_{\min})$  и долготе  $(\Psi_{\max}, \Psi_{\min})$ .

Для этих двух основных расчетных случаев требуется, прежде всего, знание валовых, технических и экономических ресурсов солнечного излучения с учетом социально-экологических требований, т.е. знание технико-экологического и эколого-экономического потенциала солнечного излучения. Как правило, это означает необходимость длительных рядов наблюдений за основными показателями СИ в точке  $A(\varphi, \Psi)$  или на территории  $S(\text{м}^2 \text{ или } \text{км}^2)$ . Необходимость длительных наблюдений для наземной энергетики объясняется присутствием множества случайных влияющих факторов, о которых говорилось выше.

Естественно, что особое значение здесь приобретает точность полученных оценок и требуемое количество наблюдений за солнечным излучением. С увеличением расчетного периода значение погрешности по всем составляющим солнечного излучения существенно уменьшается [268]. Например, для потока солнечной энергии  $\mathcal{E}(h)$  при переходе от  $\Delta t = 1$  сут. к  $\Delta t = 1$  мес. и затем к одному году погрешность снижается с 40 до 12 % и далее до 3 % [268]. Очевидно, при переходе к  $\Delta t = 1$  ч погрешности в оценке потока солнечного излучения будут еще большими.

Длительные наблюдения за СИ помогают получить достоверные и надежные результаты гелиоэнергетических расчетов с разными типами СЭУ в разных условиях их функционирования. При этом самым желательным результатом является достоверная информация о приходе солнечного излучения на произвольно ориентированную приемную площадку разных типов солнечных энергетических установок.

При энергетической оценке режима закономерно-стохастических вариаций поступления солнечной энергии существенную роль будут играть так называемые интегральные характеристики развития этих процессов во времени, широко применяемые при водохозяйственных расчетах [112, 114, 118, 147, 160, 163, 237, 268, 304].

Так как производительность любой гелиоустановки прежде всего зависит от прихода радиации и является ее функцией, т. е. [268]

$$\mathcal{E}_h = \int_{T_{\text{сут}}} R_h(t) dt = \int_{T_{\text{сут}}} R_h^{\text{max}} \sin\left(\frac{\pi t'}{T_c}\right) dt \approx \left(\frac{2T_c}{\pi}\right) R_h^{\text{max}}, \quad (1.1)$$

где  $T_c$  – продолжительность солнечного сияния в сутки, определяемая по формуле

$$T_c = \frac{2}{15} \arccos(-\text{tg}\varphi \cdot \text{tg}\delta), \quad (1.2)$$

$\varphi$  – широта местности,  $\delta$  – склонение, определяемое по формуле

$$\delta = 23,45 \sin\left(360 \frac{284+n}{365}\right), \quad (1.3)$$

где  $n$  – порядковый номер дня года.

Изменение солнечной радиации (СР) в сутки ( $R_h(t)$ ) происходит по синусоиде; расчетное соотношение [268]:

$$R_h(t) \approx R_h^{\text{max}} \cdot \sin\left(\frac{\pi t'}{T_c}\right), \quad (1.4)$$

где  $R_h^{\text{max}}$  – максимальное значение СР в течение суток (в местный полдень), Вт/м<sup>2</sup>;

$t'$  – время после восхода солнца, ( $0 \leq t' \leq T_c$ ).

Наличие зависимости  $R_h(t)$  в течение суток позволяет определить и значение СР за данные сутки, месяцы, в МДж/(м<sup>2</sup>·сут) [268]:

$$\mathcal{E}_{(n)} \approx \left(\frac{2T_c}{\pi}\right) \cdot R_h^{\text{max}} \cdot 3,57 \cdot 10^{-3}. \quad (1.5)$$

Для определения прямой СР на наклонную площадь определяется коэффициент  $K_{np.}$ , равный отношению среднемесячных приходов прямой СР на наклонную и горизонтальную площадки, по формуле Клейна [268]:

$$K_{\text{ГП}} = \frac{\cos(\varphi - \beta) \cos \delta \sin \omega'_s + (\pi / 180) \omega'_s \sin(\varphi - \beta) \sin \delta}{\cos \varphi \cos \delta \sin \omega'_s + (\pi / 180) \omega'_s \sin \varphi \sin \delta}, \quad (1.6)$$

где  $\omega_s$  – часовой угол захода Солнца на горизонтальной площадке, в градусах, задаваемый выражением

$$\omega_s = \arccos(-\text{tg}\varphi \cdot \text{tg}\delta) \quad (1.7)$$

$\omega'_s$  – часовой угол захода Солнца на наклонной площадке, град:

$$\omega'_s = \min[\omega_s; \arccos(-\text{tg}(\varphi - \beta) \text{tg}\delta)]. \quad (1.8)$$

Таким образом, на режим работы гелиоустановки, кроме  $\delta$ ,  $\varphi$ ,  $\beta$ ,  $T_c$ , влияют угол наклона приемной площадки, коэффициент облачности, коэффициент заполнения и коэффициент использования территорий. Основная специфическая черта солнечной радиации как источника энергии заключается в том, что любое гелиотехническое устройство всегда будет работать по неуправляемому природному режиму солнечной радиации, так как гелиоустановка любой конструкции сначала должна принять и трансформировать солнечную энергию и только затем можно ее аккумулировать. Иначе говоря, в данном случае возможно аккумулирование только уже трансформированной энергии, а само аккумулирование позволяет регулировать лишь отдачу энергии потребителю.

Гелиоэнергетические устройства работают со сравнительно низким коэффициентом использования установленной мощности, определяющимся природным режимом вариаций солнечной радиации.

**Особенности использования энергии от ветра.** В вопросах ветроэнергетики режимные характеристики должны играть еще более существенную роль, чем, например, в гидроэнергетике, где интегральные характеристики, т. е. объемы стока, имеют вполне реальный смысл некоторой массы воды, которую можно накапливать в водохранилище, а затем реализовать по полностью управляемому режиму. В ветроэнергетике аналогичные интегральные характеристики являются совершенно условными и не имеют реального смысла, так как ветросиловая установка работает только по естественному неуправляемому режиму, определяемому течением закономерно-стохастического процесса вариаций интен-

сивности ветра в природе. Эта принципиальная особенность реализации кинетической энергии ветра не позволяет зарегулировать при любой системе аккумуляции режим работы самой ветросиловой установки. В таких условиях аккумуляция может только повысить качество энергии за счет регулирования ее отпуска потребителю, но не служит для регулирования режима работы самого ветросилового агрегата и повышения коэффициента использования его установленной мощности.

В основе ветроэнергетических расчетов лежат данные о ветровом режиме региона. Подобные данные могут быть получены в зависимости от расположения точки земной поверхности, для которой производится расчет, в результате непосредственных многолетних наблюдений за ветром на близлежащих метеорологических станциях (метеостанциях) или с помощью различных методов, позволяющих получить характеристики ветра на основе результатов наблюдений на метеостанциях, расположенных в сравнимых условиях, либо интерполяцией характеристик ветрового режима.

Данные наблюдений за ветровым режимом обычно содержат следующую информацию:

- параметры расположения станции (географические координаты, высоту метеостанции над уровнем моря, открытость флюгера по различным направлениям);
- ветровые характеристики (информацию о распределении вероятности ветра по восьми направлениям в процентах, а также данные о вероятности штиля для 12 мес. и средней за весь год);
- среднемесячные (для 12 мес.) и среднегодовые скорости ветра в метрах в секунду;
- распределение ветра по различным градациям скорости в процентах для 12 мес. и среднее за весь год;
- срочные данные по ветровым характеристикам метеостанции.



Вся информация о распределении ветра обычно приводится к высоте флюгера над поверхностью земли, равной 10 м, и усредняется по ряду значений и по срокам.

Любое значение средней скорости ветра является результатом обработки ограниченной выборки дискретных наблюдений в прошлом за течением непрерывного безгранично делимого процесса вариации интенсивности динамики атмосферы. Поэтому расчетные предположения об уровне интенсивности ветра в будущем за любой отрезок времени будут всегда не более чем вероятностным прогнозом, базирующимся на ограниченной выборочной информации о вариациях интересующих нас значений в прошлом.

Более существенное значение имеет использование средних при заданном режиме относительных повторяемостей рабочих скоростей уже для технических расчетов выработки установки заданной обеспеченности за тот или иной отрезок времени – год, квартал, месяц и т. п.

Эмпирическая повторяемость скоростей является одной из важнейших характеристик ветра. Она показывает, какую часть времени в течение рассматриваемого периода были ветры с той или иной скоростью. С помощью этой характеристики выявляют энергетическую ценность ветра и находят основные энергетические показатели, определяющие эффективность и целесообразность использования энергии ветра и режима работы ветроэнергетической установки (ВЭУ).

Для статистической обработки материалов метеонаблюдений и получения эмпирической дифференциальной повторяемости скоростей ветра используется известное выражение [113]

$$t_i(\Delta v_i) = m_i/n, \quad (1.9)$$

где  $t_i$  – повторяемость скоростей в  $i$ -м интервале скорости (градации)  $\Delta v_i$ ,  $m_i$  – число измерений скорости, приходящихся на  $i$ -й интервал;  $n$  – общее число измерений скорости за рассматриваемый период времени.

Стандартные градации скорости  $\Delta v_i = v_i^{\max} - v_i^{\min}$  (по результатам исследований Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова) имеют 15 интервалов со следующими значениями: 0–1, 2–3, ... .., 35–40 и более 40 м/с.

Для выполнения целого ряда ветроэнергетических расчетов, например, для определения периодов работы и простоя ветроагрегата, необходимо, чтобы можно было получить данные о повторяемости скоростей ветра для любого диапазона.

Для аналитического определения повторяемости скоростей в исследуемой точке используются следующие типы уравнений: Гриневича, Колодина, Вейбулла–Гудрича, Рэля. При этом на практике применяется преимущественно двухпараметрическая формула Вейбулла–Гудрича [1]:

$$t(v) = \frac{\alpha}{\beta} \left( \frac{v}{\beta} \right)^{\alpha-1} \cdot e^{-(v/\beta)^\alpha}, \quad (1.10)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры распределения, причем  $\alpha$  определяется по формуле Л.Б. Гарцмана

$$\alpha = C_v^{-1,069}. \quad (1.11)$$

Здесь  $C_v$  – коэффициент вариации скоростей ветра, который обычно известен для опорной метеостанции либо определяется по формуле [113]

$$C_v = \sqrt{D(v)} / M(v), \quad (1.12)$$

причем средняя скорость ветра (математическое ожидание), м/с,

$$M(v) = \bar{v} = \sum_{i=1}^{n_{град}} \bar{v}_i t_i(\Delta v_i), \quad (1.13)$$

где  $\bar{v}_i$  – средняя скорость  $i$ -й градации (интервала), м/с.

Дисперсия скоростей ветра,  $\text{м}^2/\text{с}^2$ ,

$$D(v) = M(v^2) - M^2(v), \quad (1.14)$$

где

$$M(v^m) = \sum_{i=1}^{n_{град}} \bar{v}_i^m t_i(\Delta v_i). \quad (1.15)$$

Параметр распределения

$$\beta = \frac{\bar{v}}{\Gamma(1+1/\alpha)}, \quad (1.16)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость за рассматриваемый период на высоте флюгера, м/с;  $\Gamma$  – гамма-функция.

В нашей стране при выполнении кадастровых исследований наибольшее признание нашло четырехпараметрическое уравнение Гриневича [140], имеющее вид

$$t_i(\Delta v_i) = \alpha \frac{\Delta v}{v} \left(\frac{v}{v_c}\right)^p \cdot \exp\left[-k\left(\frac{v}{v_c}\right)^n\right], \quad (1.17)$$

где  $v_c$  – средняя скорость ветра за рассматриваемый период времени;  $\Delta v$  – интервал градации скорости;  $v$  – скорость ветра, повторяемость которой  $t$  ищется в интервале от  $v - \Delta v/2$  до  $v + \Delta v/2$ ;  $\alpha, p, k, n$  – параметры уравнения.

Методика определения параметра  $\alpha, p, k, n$  изложена в работе [140].

Выработка энергии любой ВЭУ за какое-то время  $T$  всегда может быть [1, 113, 140] определена, с одной стороны, функциональной зависимостью производительности установки от скорости ветра, т. е. рабочей характеристикой, а с другой – вероятностной функцией дифференциального распределения нормированных скоростей, по формуле

$$\mathcal{E}_{ВЭУ}(T) = \sum_{i=1}^{n_{град}} [N_{ВЭУ}(\bar{v}_{cp}) t_i(\Delta v_i)] T, \quad (1.18)$$

где  $n_{град}$  – число градаций (диапазонов) эмпирической кривой повторяемости;  $T$  – период наблюдения, ч;  $\bar{v}_{cp}$  – средняя скорость  $i$ -й градации (интервала), пересчитанная на высоту башни ВЭУ, м/с;  $t_i(\Delta v_i)$  – повторяемость скоростей ветра в диапазоне  $\Delta v_i$ .

Таким образом, режим генерации энергии ветра и количество производимой электроэнергии ВЭС (за исключением периодов простоя по техническим причинам и ремонтов) зависит от скорости ветра и повторяемостей, которые в соответствии с длительностью колебаний можно разделить на сезонные, недельные, суточные, часовые, минутные и секундные.

Секундные колебания из-за естественной инерционности ветроагрегата не могут вызвать значительных изменений энергии, вырабатываемой ВЭУ. Минутные колебания происходят только при наличии одной ВЭУ, когда ветер отличается значительной порывистостью, но при сооружении многоагрегатной ВЭС они почти полностью взаимно компенсируются.

Пульсации мощности при часовых колебаниях скорости могут быть скомпенсированы в многоагрегатной системе, состоящей из нескольких ВЭУ, расположенных на некотором расстоянии одна от другой.

Недельные и сезонные колебания практически неустранимы. Колебания такого вида могут быть скомпенсированы недельными и сезонными аккумуляющими устройствами, которые должны иметь большие емкости.

Наиболее эффективным вариантом использования ВЭУ большой и средней мощности является их совместная работа с другими типами ЭС.

**Зависимость режима работы энергоустановки от энергосистемы.** Опыт использования ЭУ на основе ВИЭ позволяет выделить следующие три основных варианта функционирования их [113]:

- работа ЭУ на основе ВИЭ в составе большой объединенной энергетической системы (ОЭС);
- работа ЭУ на основе ВИЭ в местной энергосистеме (МЭ) относительно небольшой мощности;
- работа ЭУ на основе ВИЭ на малого автономного потребителя.

Для каждого из этих трех вариантов отличаются требования к исходной информации по ВИЭ и режим работы ЭУ:

1. Работа энергетических установок на основе ВИЭ (ЭУ ВИЭ) в составе большой объединенной энергетической системы совместно с традиционными ТЭС, ГЭС и АЭС. Для этого варианта характерно условие

$$\sum_{i=1}^n N_{ycmi}^{ЭУВИЭ} \ll P_c^{\max}, \quad (1.19)$$

где  $N_{уст\ i}^{\text{ЭВВИЭ}}$  – установленная мощность  $i$ -й ЭУ на основе ВИЭ;  $P_c^{\text{max}}$  – максимум нагрузки ОЭС.

В этом случае все ЭУ на основе ВИЭ – дублированная мощность объединенной энергетической системы с нулевой гарантированной мощностью без использования на ЭУ аккумуляторов энергии, поскольку это нецелесообразно. Энергетические установки здесь должны работать по критерию максимальной выработки электрической или тепловой энергии – в целях получения максимальной экономии невозобновляемого ископаемого органического топлива. Это означает возможность использования в качестве расчетных интервалов месячные или среднемесячные суточные данные ресурсов ВИЭ для расчета возможной выработки на ЭУ рассматриваемого типа. ЭУ на основе ВИЭ, в этом случае, никак не влияют на надежность работы всей объединенной энергетической системы в целом.

2. Работа ЭУ на основе ВИЭ в составе МЭС совместно с традиционными типами энергоустановок, как правило, мощных (сотни кВт) дизельных электроустановок (ДЭУ). В этом случае мощность ЭУ ВИЭ сопоставима с мощностью всех дизельных электроустановок в местной (локальной) энергосистеме, т.е.

$$\sum_{i=1}^n N_{уст\ i}^{\text{ЭВВИЭ}} = \left( \sum_{j=1}^m N_{уст\ j}^{\text{ЭВВИЭ}} \right) \cdot K_{\text{ЭВВИЭ}}, \quad (1.20)$$

где  $0 \leq K_{\text{ЭВВИЭ}} \leq 1$ .

Надежную и бесперебойную работу всей системы энергоснабжения МЭС здесь обеспечивают ДЭУ или другие ЭС, чья общая установленная мощность должна гарантировать обеспечение покрытия графика нагрузки МЭС в целом, т.е.

$$\sum_{j=1}^m N_{уст\ j}^{\text{ЭВВИЭ}} > P_{\text{МЭС}}^{\text{max}}. \quad (1.21)$$

ЭУ на основе ВИЭ во втором варианте работают так же, как и в первом – по критерию максимального вытеснения невозобновляемого ископаемого органического топлива при нулевой гарантированной мощности без использования

специальных аккумуляторов избыточной энергии. Однако, учитывая четкий закономерный цикл прихода солнечного излучения в течение суток при использовании СЭУ, уже возможно и даже иногда целесообразно использование аккумуляторов избыточной энергии. Это означает, что в данном случае в качестве расчетных интервалов времени следует использовать суточные интервалы без учета аккумуляции энергии и даже часовые – с учетом аккумуляторов энергии. При значительной доле ЭУ на основе ВИЭ в МЭС и наличии аккумуляторов (т.е. когда  $K_{ЭУ\text{ВИЭ}} = 1$ ) ВИЭ начинают влиять и на условия обеспечения надежного функционирования всей местной энергосистемы в целом и роль аккумуляторов энергии сильно возрастает.

3. Работа ЭУ на основе ВИЭ на автономного потребителя совместно с традиционными типами энергоустановок (в основном дизельных) или без них с аккумуляторами энергии различного цикла аккумуляции. В данном случае особое значение приобретает учет категорий типов потребителей по показателям надежности энергоснабжения. Здесь мощность ЭУ ВИЭ уже сопоставима с  $P_{ном}^{max}$

$$\sum_{j=1}^m N_{устj}^{ЭУ\text{ВИЭ}} \approx P_{ном}^{max} \quad (1.22)$$

Третий вариант предусматривает ЭУ на основе ВИЭ имеющими нулевую гарантированную мощность, которые обязательно должны сочетаться с аккумуляторами энергии разного цикла аккумуляции в зависимости от конкретного типа потребителя. ЭУ ВИЭ здесь обеспечивают как надежную работу всей системы энергоснабжения автономного потребителя, так и экономию невозобновляемого ископаемого органического топлива. В качестве расчетных интервалов времени следует использовать часовые интервалы, а для очень ответственных потребителей и текущие значения прихода ВИЭ во времени, т.е.  $R_{\Sigma}(t)$ .

Учитывая все сказанное, можно сделать заключение о том, что при обосновании серьезных энергетических объектов следует учитывать режим возможной отдачи энергии от ВИЭ с вероятностной точки зрения.

Кадастровые характеристики ВИЭ необходимы при определении расчетного покрытия графика нагрузок работы ЭУ в общей или местной энергетической системе, при подсчетах необходимых объемов аккумулирования, для гарантии определенной нормы обеспеченности снабжения энергией того или иного потребителя.

Вопросы аккумулирования, ввиду крайне неравномерного характера поступления ВИЭ, а, следовательно, и возможных перерывов в снабжении энергией потребителя, приобретают особое значение в решении задач надежного энергоснабжения потребителя.

### **1.3 Особенности использования энергии потребителями**

Из всех видов потребления энергии потребление в форме теплоты по масштабам занимает первое место, несмотря на особые преимущества электроэнергии и интенсивное развитие электроэнергетики. Это обусловлено, главным образом, относительной дешевизной теплоты, т. е. меньшими приведенными затратами на ее выработку в сравнении с электроэнергией.

В потреблении теплоты можно выделить три основных направления:

- использование теплоты для выработки электроэнергии на электростанциях;
- использование теплоты в печах (огнетехническое использование теплоты);
- использование теплоты в системах теплоснабжения.

Основными потребителями теплоты в системах теплоснабжения являются:

1. Устройства отопления и вентиляции помещений, устройства горячего водоснабжения и кондиционирования воздуха.

2. Тепловые технологические аппараты и устройства – подогреватели для газообразных, жидких и твердых веществ; выпарные и ректификационные аппараты; сушилки для различных материалов и изделий; реакторы для осуществления химических процессов и т. п.

3. Силовые технологические агрегаты, имеющие в качестве привода паровые машины или турбины: паровые молоты и прессы, ковочные машины, паровые насосы, турбокомпрессоры для сжатия газов и т. д.

Тепловые потребители диктуют источникам энергоснабжения не только вид теплоносителя и его параметры, но также характер изменения во времени тепловых нагрузок. В соответствии с этим различают сезонную и круглогодичную тепловые нагрузки.

К сезонной тепловой нагрузке относятся отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Отопление и вентиляция – это зимние тепловые нагрузки. Кондиционирование предполагает охлаждение воздуха в летний период. Если искусственный холод получают абсорбционным или эжекционным методом, то это требует затраты теплоты, т. е. источник теплоты покрывает летнюю тепловую нагрузку. Эти виды тепловой нагрузки зависят от климатических условий, прежде всего от температуры наружного воздуха, а также от направления и скорости ветра, интенсивности солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, влажности воздуха.

Системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха должны обеспечивать в рабочей и обслуживаемой зонах помещений требуемые санитарно-гигиеническими нормами условия теплового комфорта (условия, благоприятные для жизни и деятельности): температура воздуха 18 – 22 °С; относительная влажность воздуха 65 %; скорость движения воздуха не более 0,3 м/с [227].

Некоторые отрасли промышленности, в основном связанные с переработкой сельскохозяйственного сырья, также имеют сезонный характер теплопотребления, например, сахарные заводы. Сезонная нагрузка обычно имеет слабопеременный график и резкопеременный годовой график.

К круглогодичной тепловой нагрузке относятся технологическая нагрузка и горячее водоснабжение.

Графики технологической нагрузки сильно отличаются для предприятий различных отраслей промышленности. Изменение технологической тепловой



нагрузки определяется, прежде всего, сменностью работы оборудования, особенностями технологического процесса, а также в ряде случаев зависит от температуры наружного воздуха. Технологическая нагрузка обычно характеризуется более равномерным годовым графиком, но менее равномерным суточным графиком.

Графики горячего водоснабжения по характеру изменений во времени зависят от уровня благоустройства жилых и общественных зданий, распорядка рабочего дня основных групп населения, от режима работы коммунальных предприятий. Они имеют большую неравномерность в суточном разрезе, но относительно равномерны в течение года.

На рисунке 1.1 приведен в качестве примера суточный график горячего водоснабжения жилого района. Аналогичный график для отдельного жилого дома носит более остропиковый характер. Объединение потребителей сглаживает график благодаря неодновременности потребления горячей воды разными абонентами. График имеет два характерных пика нагрузки: утренний и вечерний. В течение недели также наблюдается неравномерность графика по суткам. В выходные дни суточный график имеет более равномерное заполнение, чем в рабочие дни. Субботний день характеризуется наибольшим потреблением горячей воды (см. рисунок 1.1).

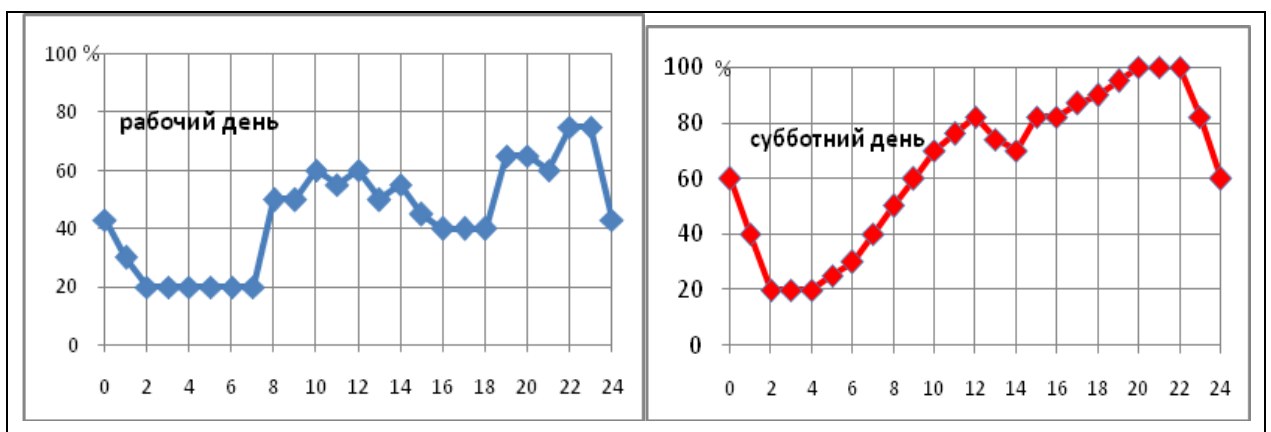


Рисунок 1.1 – Примерный суточный график горячего водоснабжения жилого района

Летняя тепловая нагрузка горячего водоснабжения составляет 70 – 85% от зимней по двум причинам: летний расход горячей воды меньше, около 80% зимнего расхода; температура водопроводной воды летом выше, чем зимой [227].

При построении годовых графиков теплопотребления график тепловой нагрузки горячего водоснабжения изображают в виде прямой горизонтальной линии, соответствующей усредненному расходу.

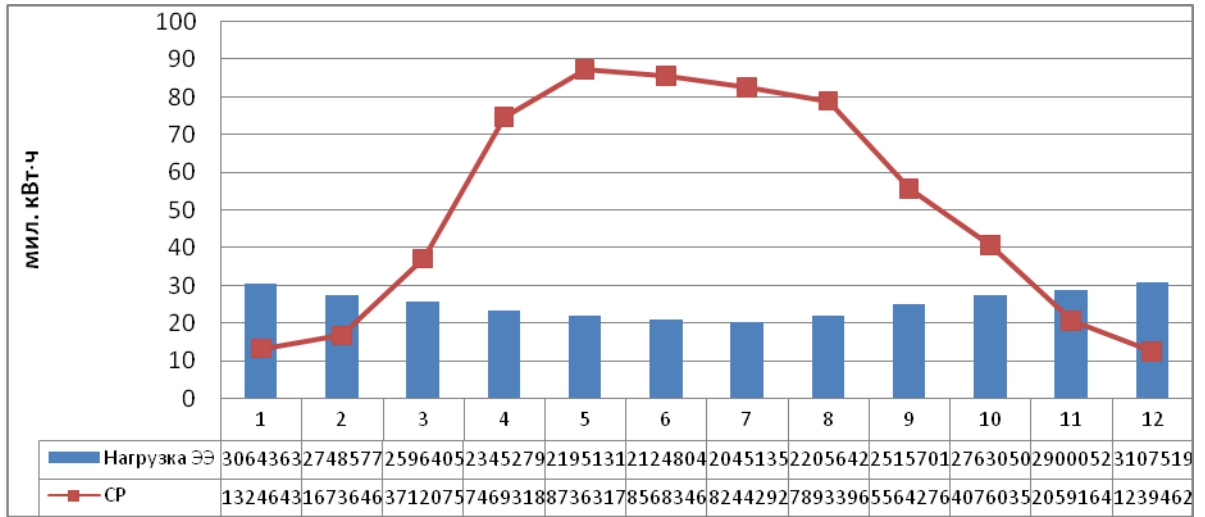
Тепловые нагрузки отопления и вентиляции в течение суток изменяются не очень сильно, но в течение года претерпевают большие изменения.

Отопление промышленных зданий включается только при температуре наружного воздуха  $+3^{\circ}\text{C}$ , а температурой начала и окончания отопительного периода для жилых зданий считается температура окружающего воздуха  $+8^{\circ}\text{C}$  [227]. По этой причине суммарный график расхода теплоты на отопление имеют точки перелома при температуре наружного воздуха  $+3^{\circ}\text{C}$  и  $+8^{\circ}\text{C}$ .

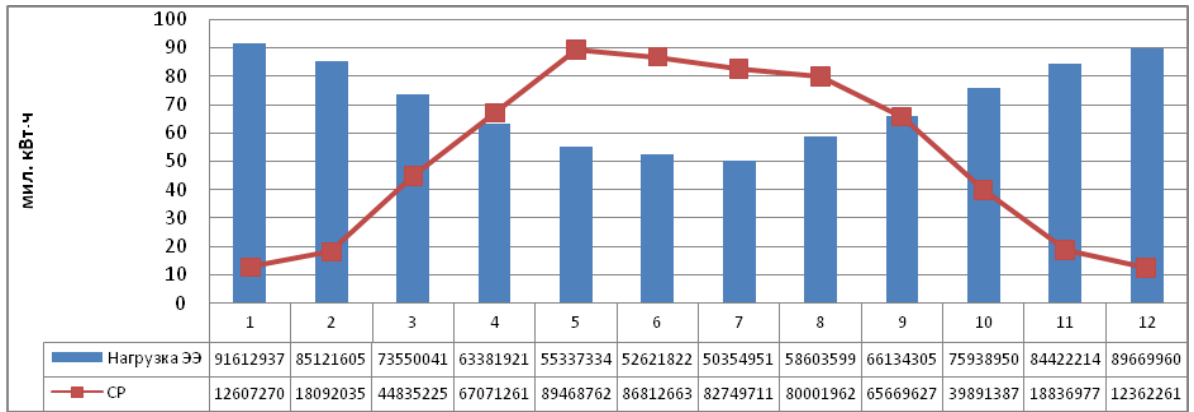
Большую долю потребления в Республике Дагестан занимают бытовые нужды населения – 57%. Далее следуют прочие расходы, которые, вероятнее всего, включают в себя общие неучтенные потребности нескольких отраслей транспорта, промышленности и ЖКХ – 28%; бюджетные предприятия – органы местного самоуправления – 7%; промышленность – 5 %; предприятия ЖКХ – 3%.

В настоящей работе территория Республики Дагестан (РД) разделена на три характерные зоны, отличающиеся по потреблению энергии на душу населения: предгорно-прибережная, равнинная и горная зоны.

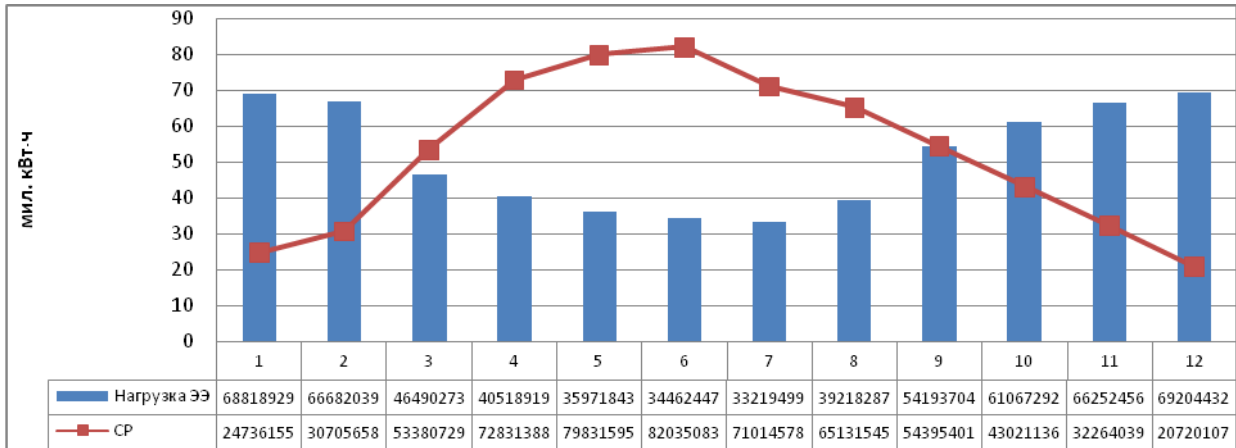
На рисунке 1.2*а, б, в* показаны графики изменения потребляемой нагрузки в течение года районами, расположенные в соответствующих зонах, и ресурс солнечной радиации (СР) с  $1\text{ км}^2$ , которые иллюстрируют большую неравномерность графика нагрузок в течение года.



а)



б)



в)

Рисунок 1.2 – Среднемесячное потребление электроэнергии и ресурс СР с 1 км<sup>2</sup> по зонам Республики Дагестан в кВт·ч: а) предгорно-прибрежной; б) равнинной; в) горной (расчет СР по зонам см. Приложение А)

## 1.4 Аккумуляция энергии в системах энергоснабжения потребителей

Неравномерность режима потребления энергии приводит к тому, что мощность энергоустановок наиболее полно используется лишь в момент максимума нагрузки. Неполное использование мощности энергосистемы может быть вызвано также:

- недостаточной зарегулированностью ресурса на гидроэлектростанциях; отсутствием маневренности регулирования мощности атомных электростанций;
- неравномерностью выдаваемой мощности солнечных и ветровых электростанций из-за суточных и сезонных колебаний интенсивности солнечной радиации и скорости ветра;
- другими факторами.

Повышение использования мощности системы и создание резервов энергии являются важнейшими проблемами проектирования и эксплуатации энергосистем [148, 228, 237, 269, 310].

Значение аккумуляции возрастает при эксплуатации энергоустановок на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) – энергии солнца, ветра и т. д.

Энергетические установки на основе ВИЭ должны обеспечивать непрерывную выработку энергии при изменяющейся интенсивности её генерации. Это может быть осуществлено за счет включения в энергосистему аккумуляющих установок. Такое включение повышает надежность и стабильность энергоснабжения потребителей, дает возможность регулирования режима работы энергетических установок без жесткой зависимости от режима потребления энергии путем срезания пиков потребления разрядом аккумулятора и заполнения провалов потребления зарядом аккумулятора.

Разработка накопителей электрической энергии для регулирования графиков генерирования и потребления электроэнергии в сетевой и децентрализованной энергетике является актуальной научно-технической проблемой. Аккумуляторы энергии также необходимы для создания систем аварийного, резервного и бесперебойного электропитания потребителей.

Ключевая роль аккумуляторов энергии в энергоустановках, работающих на возобновляемых источниках энергии, определяется существенной нестабильностью генерации. Включение в систему аккумуляторов позволяет упростить технические проблемы подключения энергоустановок на ВИЭ к электрическим сетям, а также улучшить их технико-экономические показатели при обеспечении гарантированного энергоснабжения автономных потребителей.

Существуют различные виды аккумуляторов энергии (см. таблицу 1.1).

К наиболее интересным и применяемым аккумулирующим установкам относятся [76, 237]:

- *аккумуляторы тепла (холода)* – в которых энергия сохраняется в виде тепла (холода) за счет теплоемкости, теплот фазовых переходов или эндотермических (экзотермических) реакций;
- *аккумуляторы электрохимической энергии* – в которых электроэнергия сохраняется и отдается в результате химических реакций;
- *механические аккумуляторы* – в которых энергия сохраняется в виде потенциальной и кинетической энергии физических тел;
- *электрические аккумуляторы* – в которых энергия сохраняется в виде электрической или электромагнитной энергии.

Среди широкого спектра технологий аккумулирования энергии для энергетике наибольший интерес представляют следующие технологии.

Таблица 1.1 – Виды аккумуляторов энергии

Основной вид аккумулируемой энергии	Аккумуляция за счет:	Типы аккумуляторов энергии			Вид выдаваемой аккумулятором энергии
Электрическая	электрохимических реакций	Химические источники тока (ХИТ)	Кислотные	Pb-PbO <sub>2</sub>	Электрическая
			Щелочные	Ni-Cd; Fe-Ni; Ag-Zn; Li-ионные и т.д.	
		Тепловые химические источники тока (ТХИТ)	Электролит из расплавов солей (эвтектик)	Na-S и т.д.	
		Электролиз	Накопители H <sub>2</sub>	Топливный элемент	
				Двигатели внутреннего сгорания	
Сжигание	Тепловая				
Тепловая, электрическая и световая энергии	теплоемкости, фазовых переходов, адсорбции, фото- и термохимических реакций	Фото- и термохимические	Накопители H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> и других горючих газов		Тепловая
			Емкости для адсорбции, обратимых фото-, эндо- и экзотермических реакций		
			Биомасса (фотосинтез)	Термохимический (сжигание) Биохимические (получение жидких топлив, биогаза) Агрохимические (экстракция топлив)	
		Теплоемкостные	Емкости с твердыми, жидкими и газообразными материалами		
			"Солнечный" пруд		
		Фазопереходные	Емкости с фазопереходными материалами (ф.п. - тв-тв, тв-ж, тв-газ, ж-пар)		
Механическая и электрическая энергии	кинетической энергии	Маховики (вращение)	Дисковые, стержневые и ободковые		Электрическая
		Торсионы (кручение)			
	потенциальной энергии	Поднятый груз	ГАЭС и т.д.		
		Сжатый газ	Емкости или подземные полости		
		Сжатая пружина, изогнутые лента, стержень и т.д.			
Электрическая энергия	электрических и магнитных полей	Емкостные	Конденсаторы		Электрическая
		Индуктивные	Катушки индуктивности		

**Гидроаккумулирование.** ГАЭС сегодня являются лидерами по масштабам аккумулируемой энергии и мощности. Вместе с тем, большой практический интерес представляют и накопители других типов, отличающихся принципом работы, стоимостью, ресурсными параметрами, КПД, характерным временем запуска, удельными мощностью и энергоемкостью, нишами эффективного практического использования в энергетике и другими параметрами.

**Аккумулирование с помощью сжатого воздуха.** В процессе заряда провальная электроэнергия используется для закачки сжатого до высоких давлений (сотни атм.) воздуха в подземные герметичные полости. При разряде сжатый воздух подается в традиционные газовые турбины. Отсутствие необходимости дополнительного сжатия воздуха обеспечивает генерацию электроэнергии с высокой эффективностью (с малым количеством потребления топлива на 1 кВт.ч). Характерные мощности существующих систем – сотни МВт, характерное время разряда аккумулятора составляет 4 – 10 ч. Наиболее крупной в мире действующей экспериментальной системой является энергоустановка с воздушным аккумулятором мощностью 290 МВт в Германии (Huntorf), работающая совместно с сетевой ветроэлектростанцией.

Сдерживающими практическое использование таких установок факторами являются недостаток геологической информации о наличии крупных герметичных подземных полостей для закачки сжатого воздуха и относительно низкий КПД (30–40%).

**Электрохимические аккумуляторные батареи.** Электрохимические накопители запасают и отдают энергию в результате электрохимических реакций. К ним относятся химические аккумуляторные батареи, т.е. химические источники тока, состоящие из двух или более аккумуляторов, соединенных между собой, и электрохимические генераторы, т.е. два или более топливных элемента в комплексе с системами, обеспечивающими их функционирование.

В системах энергоснабжения потребителей химические аккумуляторные батареи (АБ) являются наиболее распространенными на данный момент накопите-

лями электрической энергии. Традиционными для энергетики являются свинцово-кислотные и щелочные АБ (никель-кадмиевые, никель-металлгидридные, серебряно-цинковые, серебряно-кадмиевые), в качестве перспективных могут рассматриваться литий-ионные, литий-полимерные и литий-серные установки. Их сравнительные характеристики, а также характеристики молекулярных накопителей представлены в работах [237, 289, 312].

При автономном электроснабжении потребителей на АБ накладывается ряд требований: высокий КПД, легкость обслуживания, большое количество разрядных циклов при значительной глубине разряда (60-80 %), малый разрядный ток, большой срок службы. В рамках этих требований в [237, 289] проведен анализ предлагаемых на рынке АБ.

Согласно [237, 289, 332], достоинством свинцово-кислотных (СКА) и никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) является отработанная технология массового производства, что существенно снижает их стоимость.

К недостаткам традиционных СКА следует отнести небольшую допустимую глубину разряда (до 30–50%), чувствительность к температуре окружающей среды и относительно низкий ресурс (500–800 циклов). Недостатками НКА являются относительно низкая по сравнению с новыми типами аккумуляторных батарей энергетическая плотность, присущий этим батареям эффект «памяти» и необходимость проведения периодических работ по его устранению и относительно высокий саморазряд.

Тем не менее, наиболее крупные аккумулирующие системы для энергетических объектов реализованы с использованием именно этих типов аккумуляторов.

В последнее время конструкция и технология производства СКА претерпели ряд изменений, прежде всего направленных на повышение ресурса и удобства обслуживания. Производятся специальные СКА для буферных применений, такие, как отечественные серии БП и зарубежные («Sonenschein»,



«Delta»). Рядом производителей заявляются достаточно высокие ресурсные показатели СКА – до 3000 циклов при глубине разряда 50% [340].

Наиболее интенсивно в последнее время развиваются литий-ионные аккумуляторы, находя все большее применение в электротранспорте, портативных источниках питания, космической и авиационной технике. Применение органических электролитов позволяет повысить напряжение на единичном элементе до 3 – 3,6 В по сравнению с 1 – 1,5 В для кислотных и щелочных систем. Для данного типа аккумуляторов характерны высокая энергоемкость, глубокие циклы заряда-разряда (70–80%), отсутствие эффекта памяти [237, 289].

В то же время ресурс и стоимость таких аккумуляторов зависят от типа электрохимических систем, применяемых на катоде и аноде, а также от температуры и режимов эксплуатации [237]. Повышение температуры при эксплуатации или даже хранении существенно снижает ресурс и увеличивает скорость саморазряда [334].

Другими перспективными для использования в энергетике аккумуляторами являются **ванадиевые проточные редокс-накопители** [237]. Система состоит из емкостей с электролитами (растворы солей или других химических соединений с разными степенями окисления одного или нескольких элементов), вспомогательных узлов (насосы для прокачки электролита по контурам анодов и катодов) и обратимых электрохимических ячеек – аналогов топливных элементов с твердополимерным электролитом. В качестве электролитов обычно используются сернокислые соли ванадия. Принцип работы заключается в том, что на одном из электродов протекает обратимая реакция окисления ванадия с передачей электрона (через внешнюю цепь) и протона (через ионообменную мембрану) на второй электрод, где происходит обратный процесс – восстановление одного из элементов, находящихся в растворе [237].

Энергоемкость данной системы определяется запасом растворов солей ванадия, а мощность – количеством и площадью электрохимических ячеек. Предельная концентрация солей ванадия в настоящее время ограничивает энерго-

емкость системы до 15 – 20 Вт·ч/кг, что сравнимо со свинцово-кислотными аккумуляторами. Перезарядка системы производится за счет запуска процесса в обратную сторону (с подачей внешнего напряжения на ячейки) или перезаправкой емкостей свежими растворами.

Напряжение разомкнутой цепи на элементе для ванадиевой системы при концентрации ванадия в растворе 1 М составляет 1,26 В, а КПД системы – 75–80% [349]. Стоимость таких систем 30 –100 долл. за кВт установленной мощности и 1–3 долл. за кВтч в зависимости от мощности и энергоемкости системы [341].

Принцип действия **натрий-серного аккумулятора** во многом сходен с литиевым: в разряженном состоянии натрий образует с серой химическое соединение (полисульфид натрия), в заряженном – сера и натрий представлены в виде чистых веществ, разделенных керамической мембраной. Есть и ряд существенных отличий – электролит в данной системе керамический, что обуславливает высокую рабочую температуру аккумулятора (290–360°C) [237].

Помимо буферных накопителей, обеспечивающих регулирование мощности электросети в течение относительно длительного времени (от нескольких минут до нескольких часов) объекты традиционной и возобновляемой энергетики нуждаются в «быстродействующих» аккумуляторах, способных сглаживать высокочастотные колебания продолжительностью от долей секунды до нескольких минут. Для таких целей находят применение **маховиковые аккумуляторы, суперконденсаторы и сверхпроводниковые индуктивные накопители.**

Перспективными для использования в альтернативной и традиционной энергетике являются так называемые **водородные накопители.** Принцип их работы состоит в использовании избытков электроэнергии для электролиза воды в электролизере (щелочном или твердополимерном) с разложением ее на водород и кислород. Полученные водород и кислород направляются в ресиверы под давлением или в металлогидридные аккумуляторы водорода, где могут храниться сколь угодно долго практически без потерь. Для производства электроэнергии при ее недостатке могут быть исполь-

зованы батареи топливных элементов или водородные двигатели с электрогенераторами.

Достигнутые на практике показатели различных типов аккумуляторов в координатах установленная мощность – длительность разряда и удельная плотность запаса энергии в расчете на единицу веса и объема по данным Международной ассоциации по аккумулятированию электроэнергии (Electricity Storage Association, ESA) обобщены и представлены в работе [237].

Наиболее компактными (как по весу, так и по объему) являются литий-ионные и натрий-серные аккумуляторы, по достигнутым мощностям и энергоемкости (произведение мощности на продолжительность разряда) наивысшие показатели имеют ГАЭС, аккумуляторы на сжатом воздухе и натрий серные аккумуляторы. По стоимости аккумулируемой электроэнергии наиболее дешевыми являются ГАЭС, системы на сжатом воздухе и маховики. Хотя поэтому показателю быстро прогрессируют и ванадий-редоксные системы [237].

Видно, что роль аккумуляторов в энергетике повышается в связи с тенденцией диверсификации первичных источников энергии, усложнением систем регулирования, стремлением обеспечить более высокое качество электроэнергии, поставляемой потребителям, и повысить надежность их энергоснабжения.

### **1.5 Принципы теплового аккумулятирования и используемые теплоаккумулятирующие материалы**

Одним из возможных мероприятий, которое позволяет в различных областях народного хозяйства более эффективно использовать тепловую энергию, является аккумулятирование тепла посредством применения разных теплоаккумулятирующих материалов (ТАМ) и аккумулятирователей тепла (АТ) различных конструкций [88, 94, 96, 137, 148, 163, 194, 212, 237, 256, 269, 270, 283, 313, 357, 367].

### 1.5.1 Классификация теплоаккумулирующих материалов

Важнейшими характеристиками системы теплового аккумулирования энергии являются [148]:

- емкость на единицу объема или веса;
- рабочий интервал температур, т. е. температуры теплоносителя на входе и выходе из системы;
- способы подачи и отбора тепла и соответствующие перепады температур;
- температурная стратификация в аккумуляторе;
- мощность, требуемая для подвода и отвода тепла;
- объемы контейнеров, баков или других конструктивных элементов, связанных с системой аккумулирования;
- средства регулирования тепловых потерь аккумулятора;
- стоимость изготовления и эксплуатации.

Создание аккумуляторов тепла зависит от уровня температур, масштаба установки и длительности аккумулирования тепла.

По уровню температуры аккумулирования аккумуляторы тепла (АТ) подразделяются на три группы: низкотемпературные ( $35^{\circ}\text{C} < t < 100^{\circ}\text{C}$ ) [166]; среднетемпературные ( $100^{\circ}\text{C} < t < 500^{\circ}\text{C}$ ); высокотемпературные ( $t > 500^{\circ}\text{C}$ ) [269]. По масштабам использования тепла они могут быть классифицированы как мелко-масштабные (для децентрализованных потребителей) и крупномасштабные (для крупных централизованных систем). По длительности хранения аккумуляторы тепла подразделяются на краткосрочные (1 – 2 суток), среднесрочные (до 1 мес.), межсезонные (до полугода) [282, 311].

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

Причем, чем выше температура аккумулирования, тем сложнее обеспечить большую длительность аккумулирования из-за существующих теплопотерь. Но улучшение тепловой изоляции уменьшает интенсивность тепловых потерь, а зна-

чит, увеличивает возможную длительность хранения запасенной энергии. Поэтому от желаемой длительности хранения теплоты зависят вид, конструкция и стоимость тепловых аккумуляторов.

Теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) можно классифицировать в зависимости от класса материала, способа накопления и отдачи тепла, от цикличности работы [76] (см. рисунок 1.3).

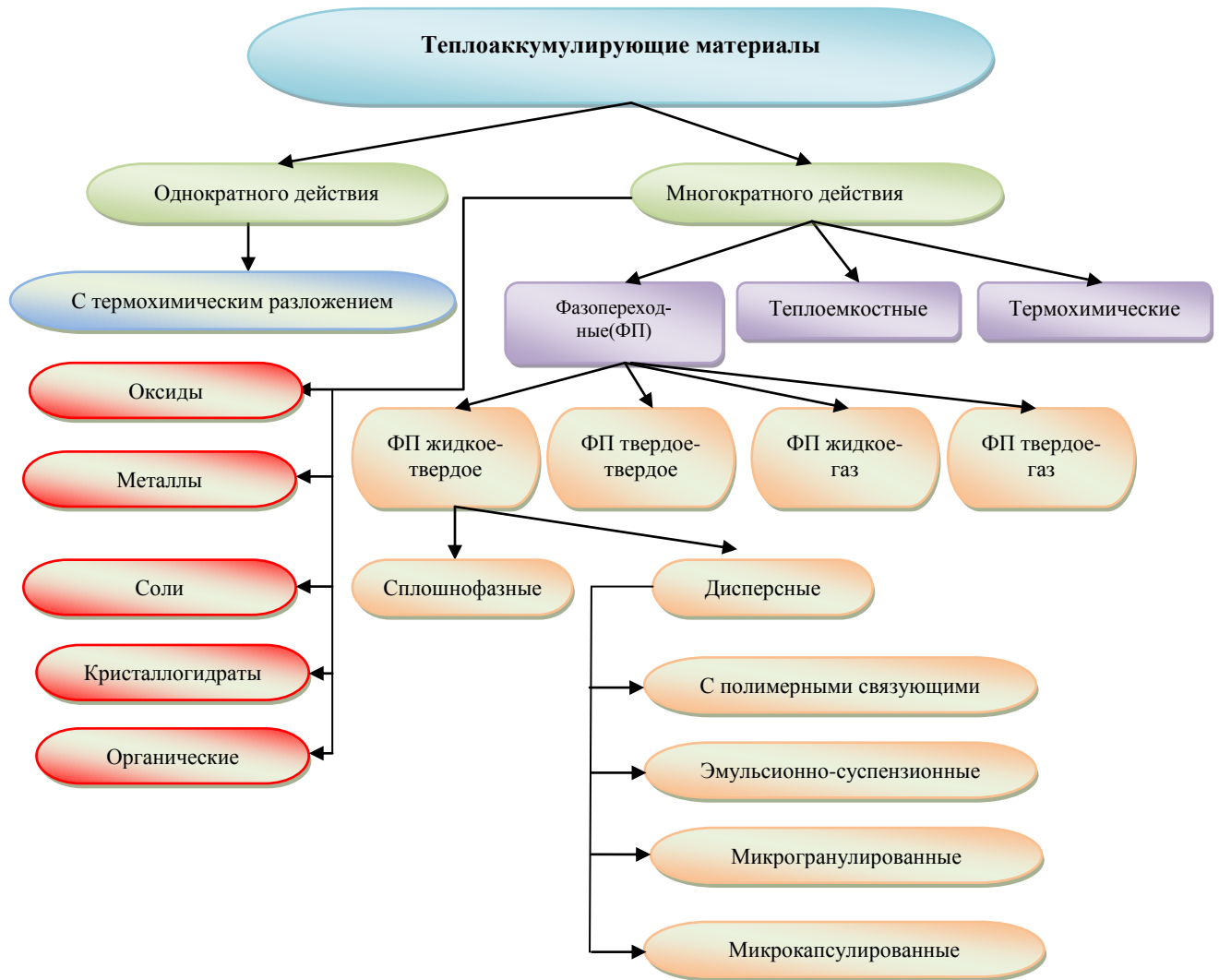


Рисунок 1.3 – Классификация теплоаккумулирующих материалов

Немаловажное значение при разработке аккумулирующей установки имеет выбор ТАМ. Поэтому проблемы оптимизации характеристик ТАМ вызывают большой интерес во всем мире [102, 117, 311, 354].

Обзор литературы [76, 145, 148, 166, 194, 237, 256, 269, 270, 311, 354] показывает, что в настоящее время для теплового аккумулирования в основном

используются основные виды ТАМ: камни, вода, газы и эвтектические соли. Какой из них использовать для конкретного случая, зависит от многих факторов.

### 1.5.2 Теплоемкостные теплоаккумулирующие материалы

Хранение за счет теплоемкости осуществляется путем изменения температуры материала без ее фазового или химического преобразования. Теплоаккумулирующая способность или количество теплоты (кДж), которое может быть накоплено в аккумуляторе теплоты емкостного типа, определяется по формуле

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (1.23)$$

где  $[T_1, T_2]$  – рабочий интервал температур аккумулятора;  $C_p$  – изобарная теплоемкость ТАМ.

Существуют полуэмпирические законы, в соответствии с которыми в первом приближении может быть оценена теплоемкость [187, 223]. Для простых твердых веществ при комнатной температуре теплоемкость находится в пределах 25,9–26,8 Дж/(г·атом·К) (правило Дюлонга-Пти) [187]. Это значение возрастает практически линейно с повышением температуры и при температуре первого фазового перехода (плавление или аллотропическое превращение) примерно одинаково для всех элементов и составляет 29,3–30,3 Дж/(г·атом·К) [187]. Для получения теплоемкостей соединений указанные значения должны быть умножены на число атомов в молекуле (правило Неймана и Коппа) [223]. Таким образом, допуская линейное возрастание  $C_p(T)$ , с высокой точностью удастся рассчитать теплоемкость соединений для широкого интервала температур:

$$C_p(T) = \alpha + \beta T, \quad (1.24)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – независимые от температуры эмпирические постоянные, которые находятся из системы

$$C_p(298^\circ K) = \alpha + \beta 298,$$

$$7,25 \cdot n = \alpha + \beta \cdot T_{\phi.n.} \quad (1.25)$$

Значения  $C_p(298 \text{ } ^\circ\text{K})$  известны для большинства соединений,  $n$  – число атомов в соединении,  $T_{\phi.n.}$  – температура первого фазового перехода. Тогда теплота, запасаемая аккумулятором в интервале  $[T_1, T_2]$ , для твердотельного ТАМ выводится из формулы:

$$\Delta H \approx \int_{T_1}^{T_2} \alpha + \beta dT = \alpha \Delta T + \beta T_{cp} \Delta T = C_{p_{cp}} \cdot \Delta T, \quad (1.26)$$

где  $T_{cp} = (T_1 + T_2)/2$ ,  $C_{p_{cp}} = \alpha + \beta T_{cp}$ .

Видно, что чем больше разность температур и усредненная теплоемкость, тем эффективней аккумуляторы тепла (АТ).

Теплоемкость в жидком состоянии зачастую играет более значимую роль в аккумуляровании [192, 204], а экспериментальные данные по теплоемкости жидких соединений весьма ограничены. Поэтому желательна хотя бы приблизительная оценка теплоёмкости жидкой фазы. Из ряда формул, приведенных в работах [187, 223], теплоемкость при отсутствии экспериментальных данных удовлетворительно описывается следующими формулами:

$$C_p^{\text{ж}} = \frac{\frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + 16.76m - 90}{2 - \exp\left(0.237 \frac{\ln M}{M^{0.265}}\right) - T_{\text{кип}}} \quad (1.27)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $m$  – число атомов в молекуле ТАМ.

$$C_p^{\text{ж}} = C_{p,\text{max}}^{\text{n}} \left( \frac{1 - \frac{340}{T_{\text{кип}}} \cdot \exp(-0.0055T_{\text{кип}})}{0.65} \right), \quad (1.27)$$

$$C_{p,\text{max}}^{\text{n}} = R(3m - 5) \text{ – для линейных молекул,}$$

$$C_{p,\text{max}}^{\text{n}} = R(3m - 6) \text{ – для нелинейных молекул,}$$

где  $C_{p,\text{max}}^{\text{n}}$  – теплоемкость молекулы в состоянии идеального газа, Дж/(моль·К);  $m$  – число атомов в молекуле соединения.

При полном отсутствии экспериментальной информации по теплофизическим свойствам соединения оценку его теплоемкости в жидком состоянии проводят по методу Неймана-Коппа:

$$C_p^{ж}(A_a B_b \dots Z_z) = aC_p^{ж}(A) + bC_p^{ж}(B) + \dots + zC_p^{ж}(Z), \quad (1.28)$$

где  $C_p^{ж}(A) \dots, C_p^{ж}(Z)$  – справочные данные [223]  $C_p^{ж}$  для атомов  $A, B, \dots, Z$ , или считают равной 30,33 Дж/(моль·К), что, конечно, снижает точность описания ТА.

Все три метода расчёта теплоёмкости жидкой фазы обеспечивают вполне удовлетворительную точность – 7,5 - 9 % [187]. Для большинства веществ теплоемкость жидкости в интервале между температурами плавления и кипения остается практически постоянной. Теплота, запасаемая жидкостью за счет ее теплоемкости, равна

$$\Delta H^{ж} = C_p^{ж} \cdot \Delta T. \quad (1.29)$$

Таким образом, при отсутствии экспериментальных данных можно пользоваться рядом расчетных формул, способных с достаточной точностью оценить теплоемкости как твердой, так и жидкой фаз, что позволяет приблизительно описывать теплобаланс АТ практически для любого соединения, используемого в качестве ТАМ.

Основные характеристики теплоемкостных ТАМ, которые в основном используются в настоящее время, приведены в таблице 1.2.

Для температур до 100<sup>0</sup>С весьма удобным теплоаккумулирующим веществом является вода. Она имеет большую удельную теплоемкость  $c = 4,2$  кДж/(кг·К), обладает многими привлекательными эксплуатационными качествами и, что очень важно для больших аккумуляторов, стоит очень дешево.

Для сезонного аккумулирования теплоты перспективно использование подземных водоемов, грунта, скальной породы и других природных образований.

К недостаткам всех емкостных ТАМ можно отнести сравнительно низкую теплоаккумулирующую способность и непостоянство температуры зарядки и разрядки АТ.



Таблица 1.2 – Основные характеристики теплоемкостных теплоаккумулирующих материалов [269]

<i>Материал</i>	Температурный интервал, ( $^{\circ}\text{C}$ )	Удельная теплоемкость, кДж/(кг· $^{\circ}\text{C}$ )	Объемная теплоемкость, кДж/(м <sup>3</sup> · $^{\circ}\text{C}$ )	Теплопроводность, Вт/(м· $^{\circ}\text{C}$ )
<i>Твердые</i>				
Хлорид натрия	< 800	0,92	2,0	9 <sup>1,2</sup>
Чугун	< 1500	0,46	3,6	70 <sup>2</sup> – 34 <sup>3</sup>
Камень, (гранит)	< 1700	0,79	2,2	2,7 <sup>2</sup>
Кирпич		0,84	1,4	0,6
Земля (сухая)		0,79	1,0	1,0
<i>Жидкие</i>				
Вода	0-100	4,2	4,2	0,6
Масло («термо»)	от -50 до 330	2,4	1,9	0,1
Натрий	от 98 до 880	1,3	1,3	85 <sup>2</sup> -60 <sup>3</sup>
Диэтиленгликоль	от-10 до 240	2,8	2,9	

<sup>1</sup> В случае гранулированного материала с заполненными воздухом пустотами – меньше

<sup>2</sup> При 1000  $^{\circ}\text{C}$

<sup>3</sup> При 700  $^{\circ}\text{C}$

Таким образом, материалы, подходящие на роль ТАМ, должны обладать большой теплоемкостью и быть стабильными в рабочем диапазоне температур. Кроме того, они должны обладать высокой теплопроводностью или иметь удобный способ добавления к ним тепла и отвода его от них.

По сравнению с емкостными ТАМ более высокой удельной теплоаккумулирующей способностью обладают фазопереходные ТАМ.

### 1.5.3 Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы

АТ с фазопереходными теплоаккумулирующими материалами (ФТАМ) основаны на том, что при зарядке аккумулятора теплота затрачивается на какой-либо фазовый переход (чаще всего на плавление) рабочего вещества. При отборе теплоты от аккумулятора рабочее вещество опять затвердевает. Такие аккумуляторы имеют два преимущества. Во-первых, они характеризуются большими значениями удельной энергии, чем теплоемкостные аккумуляторы переменной температуры [45, 145]. Во-вторых, разность температур теплоносителя, передающего энергию потребителю, и источника теплоты, заряжающего аккумулятор, определяется здесь только желаемой интенсивностью теплопередачи, тогда как в емкостных она в большинстве случаев включает еще само изменение температуры рабочего вещества аккумулятора. Недостатком аккумуляторов с фазовыми переходами является то, что для каждой задаваемой температуры в них надо использовать новое рабочее вещество, ибо температура плавления любого вещества представляет собой вполне определенное значение.

Фазовые переходы могут быть связаны не только с плавлением или испарением, сублимацией, но и со структурными превращениями (например, переход из одной кристаллической модификации вещества в другую), либо изменением количества кристаллически связанной воды. Примером перехода типа твердая фаза–твердая фаза (т–т) может служить твердая сера, которая способна существовать в двух различных модификациях: низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной моноклинной [269]. Из приведенных в работе [269] значений (см. таблицу 1.3) самой высокой температурой перехода и самой большой скрытой теплотой перехода твердая фаза–твердая фаза является  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Структура чистого  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при  $578^\circ\text{C}$  превращается из моноклинной в гранецентрированную кубическую; скрытая теплота этого перехода составляет 214 кДж/кг (что значительно больше теплоты плавления: 67 кДж/кг при  $860^\circ\text{C}$ ).

Таблица 1.3 – Энтальпии,  $\Delta H_{тт}$ , некоторых переходов типа т-т (Fittipaldi, 1981) [269].

Вещество	Температура перехода, $T_t$ (°C)	Скрытая теплота пере- хода $\Delta H_{тт}$ (кДж/кг)
V <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72	50
FeS	138	50
KHF <sub>2</sub>	196	135
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210,247	80
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	578	214

Из принципа работы аккумулятора фазового перехода первого рода ясно, что его удельная энергия просто равна удельной теплоте фазового перехода (плавления).

Энтальпия плавления большинства соединений экспериментально изучена и описывается уравнением:

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} \Delta S_{пл}.$$

В случае отсутствия надежных экспериментальных данных по энтальпии ее можно оценить, исходя из аддитивности энтропий плавления соединения [187, 204]:

$$\Delta H_{AmBn} = \Delta S_{AmBn} T_{AmBn}, \quad (1.30)$$

$$\Delta S_{AmBn} = m \Delta S_A + n \Delta S_B, \quad (1.31)$$

где  $\Delta S_A$  и  $\Delta S_B$  – энтропии плавления элементов  $A$  и  $B$  соответственно,  $m$  и  $n$  – стехиометрические коэффициенты в химической формуле соединения  $A_m B_n$ .

В ряде случаев при расчёте энтропии плавления учитывают разупорядочение структуры при плавлении [187, 204]:

$$\Delta S_{AmBn} = m \Delta S_A + n \Delta S_B + \psi, \quad (1.32)$$

где  $\psi$  – поправка, учитывающая увеличение беспорядка структуры соединения при плавлении:

$$\psi = 4,573 K(m + n)(m/(m+n) \lg(m/(m+n)) + n/(m+n) \lg(n/(m+n))).$$

Поправочный коэффициент  $K$  учитывает степень разупорядочения структуры при плавлении и меняется от нуля – для соединений, полностью сохраняющих при плавлении свою структуру ближнего порядка, до единицы – для соединений, радикально изменяющих свою структуру. Для неполярных и умеренно полярных соединений, у которых давление пара в тройной точке не превышает  $10^4$  Па, хорошую точность показывает расчет по простой формуле (в Дж/моль) [223]:

$$\Delta H = 6,147 T_{nl}^{1,333}. \quad (1.33)$$

Для сильно полярных соединений наблюдается линейная коррекция между теплотой и температурой плавления, описываемая формулой (в Дж/моль) [223]:

$$\Delta H_{nl} = 44,4 T_{nl} - 4400. \quad (1.34)$$

Точность этой формулы оказалась в пределах  $\pm 15\%$ . Существуют точные термодинамические методы расчета энтальпии плавления. Например, по уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$dp/dT = \Delta H_{nl} / T(V_{жс} - V_{тв}).$$

Отсюда:

$$\Delta H_{nl} = dp/dT(T(V_{жс} - V_{тв})) = (V_{жс} - V_{тв})(dp/d \ln T). \quad (1.35)$$

Однако, литературные экспериментальные данные по зависимости температуры плавления от давления известны для крайне малого количества соединений, что делает этот метод пока неприменимым для большинства солей.

Если известна температура плавления соединения, то, исходя из уравнения идеальной растворимости Шредера [209]:

$$d(\ln x)/dT = \Delta H_{nl} / RT^2$$

и интегрируя его от  $T_1$  до  $T_{nl}$ , получим выражение для  $\Delta H_{nl}$

$$\Delta H_{nl} = \ln(1/x)R (T_{nl}T_1)/(T_{nl} - T_1), \quad (1.36)$$

где  $x$  – растворимость данного соединения в мольных долях при температуре  $T_1$  в каком-либо растворителе. Для повышения точности  $x$  должна быть достаточно близка к единице.

Количество накапливаемого аккумулятором тепла при нагреве фазопереходного ТАМ от  $t_0$  до  $t_k$ , температуры плавления  $t_{fn}$  можно найти по формуле

$$W_{ак} = m \left[ c_{ак}^T (t_{фн} - t_0) + \Delta H + c_{ак}^{ж} (t_{к} - t_{фн}) \right], \text{ кДж}, \quad (1.37)$$

где  $m$  – масса ТАМ, кг;  $\Delta H$  – энтальпия фазового перехода, кДж/кг;  $c_{ак}^T$  и  $c_{ак}^{ж}$  – теплоёмкость ТАМ в твёрдом и жидком состояниях, кДж/(кг<sup>0</sup>С).

Классификация и основные свойства, особенности процессов плавления и кристаллизации и их использование для аккумулирования тепла даны в [45, 145, 166] (см. рисунок 1.3 и таблицу 1.4).

Таблица 1.4 – Свойства основных классов веществ, пригодных для теплового аккумулирования

Классы	Теплопроводность, Вт\м·К	Теплота плавления или разложения, кДж\кг	Плотность, кг\м <sup>3</sup>	Температура плавления или разложения, °С	Коррозионное действие
Органические вещества или смеси	0,1 -0,3	100 -200	900 - 1000	160-200	Некоррозионноактивны
Водно-солевые системы	0,4 - 0,6	100-200	1050-1300	90 - 120	Коррозионноактивны
Соли	0,4 - 0,6	150 - 800	1200-2000	150-900	Коррозионноактивны
Оксиды	0,1 - 0,5	300 - 400	100- 2000	800-2500	Некоррозионноактивны
Металлы и сплавы	13 - 15	25 - 80	6000-10000	8 - 400	Малая коррозия
Разлагающиеся соли	0,3	2500	1200-2000	40 - 600	Некоррозионноактивны
Разлагающиеся высокомолекулярные соединения	0,1 - 0,3	2000- 3000	900- 1000	300	Некоррозионноактивны

Литературный анализ [45, 76, 114, 145, 148, 166, 192, 204, 209, 237, 269, 282, 306] показывает, что по сравнению с теплотами фазовых переходов индивидуальных веществ, эвтектические составы многокомпонентных систем (МКС) имеют более высокие значения теплот фазовых переходов.

Существует большое количество эвтектических составов двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем [123 – 126, 204, 242, 274 – 276, 291, 292], которые могут быть использованы в качестве фазопереходных ТАМ (ФТАМ).

Большой объем работ по поиску энергоемких ФТАМ проведен в [204, 209, 321].

Некоторые из двухкомпонентных эвтектических составов, которые могут быть использованы в качестве фазопереходных ТАМ, и их удельные теплоты плавления представлены в таблице П.Б.1. Приложения Б [123 – 126, 204, 242, 274 – 276, 291, 292].

В таблице П.Б.2. Приложения Б приведены свойства кристаллогидратов, которые вызвали большой интерес для использования в качестве фазопереходных ТАМ [45, 145].

Широкое применение могут найти для низкотемпературного теплового аккумулирования органические соединения, разработанные на кафедре физколлоидной химии Кубанского государственного технологического университета [145] (см. таблицу П.Б.3. Приложения Б).

Наибольшие перспективы для низкотемпературного аккумулирования могут иметь органические кислоты и парафины (см. таблицы 1.5 и 1.6).

Наиболее доступными и имеющимися в продаже ФТАМ являются парафины. Как известно, основной компонент парафинов – алифатический углеводород  $C_nH_{2n+2}$ . В твердом виде парафины находятся в двух аллотропических состояниях: размягченном при температуре немного ниже температуры фазового перехода  $t_{фп}$  (кристаллы вытянуты в цепочку) и твердом при  $t < t_{фп}$  (кристаллы имеют дискообразную форму). Физические свойства технических парафинов по данным [318] приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.5 – Основные характеристики органических теплоаккумулирующих материалов

ТАМ	$T_{пл},$ °C	Плотность $\rho,$ г/см <sup>3</sup>		Теплопроводность $l, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$		Теплоемкость, кДж/(кг·К)		Энтальпия фазового перехода, $\Delta H$	
		$r_{т}$	$r_{ж}$	$l_{т}$	$l_{ж}$	$C_{т}$	$C_{ж}$	кДж/кг	МДж/м <sup>3</sup>
Лауриновая кислота	44,0	-	0,91	0,4	0,2	-	-	175,3	159,6
Миристиновая кислота	54,1	-	0,87	-	-	1,60	2,26	187,8	162,8
Пальмитиновая кислота	65,0	-	0,88	-	-	1,80	2,73	184,5	162,9
Парафин	42,0	0,91	0,77	-	-	2,08	-	187,8	144,0

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства парафинов [318]

$n_c$	$t_{фн},$ °C	$\Delta H$		$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$		$c,$	$\lambda,$
		кДж/кг	МДж/м <sup>3</sup>	$t=20^\circ\text{C}$	$t=70^\circ\text{C}$		
18	28	244	189	814	774	2,1	0,15
13 – 24*	22 – 24	189	144	900	760	2,1	0,21
16 – 28	42 – 44	189	145	910	765	2,1	0,21
20 – 33	48 – 50	189	145	912	769	2,1	0,21
22 – 45	58 – 60	189	150	920	795	2,1	0,21
24 – 50	66 – 68	189	157	930	830	2,1	0,21

Примечание: \* – с примесью 20% нефти.

При изменении числа атомов углерода  $n_c$  от 18 до 50 температура фазового перехода (температура плавления)  $t_{ф}$  увеличивается с 28 до 68 °C. Парафины имеют сравнительно большую теплоту фазового перехода (теплоту плавления)  $\Delta H = 144 – 189$  МДж/м<sup>3</sup>. Цена технических парафинов невысока и составляет в настоящее время 15 – 35руб/кг.

Фазовые переходы веществ можно использовать и для аккумулялирования холода – холодоаккумулирующие материалы (ХАМ). Они отличаются от ТАМ тем, что имеют температуру плавления 0 °C и ниже.

Для холодоаккумулирования в зависимости от интервала температур могут быть использованы самые различные вещества, приведенные к жидкой фазе – от сжиженных газов до металлов: гелий (от  $-271$  до  $-269^{\circ}\text{C}$ ), аммиак ( $-60 \div +100^{\circ}\text{C}$ ), фреон-11 ( $-40 \div +120^{\circ}\text{C}$ ), ацетон ( $0 \div +120^{\circ}\text{C}$ ) и т. д. [311]

К ХАМ предъявляются такие же требования, что и к ТАМ.

Перспективными веществами, которые могут быть использованы в качестве аккумулятора холода, как показывает анализ научно-технической литературы [117, 145, 166, 288, 311, 354], является ряд органических веществ и эвтектических растворов солей с водой (таблица П.Б.4 Приложения Б).

Эвтектические растворы солей с водой имеют высокие значения удельных теплот плавления и широкий диапазон температур. Однако основными недостатками этих растворов являются большая теплота переохлаждения и расслаивание на воду и соль [145].

На основе литературного анализа [19, 123, 204, 256, 321] и разработанной программой [82] получены перспективные сочетания анионов с катионами при подборе фазопереходных материалов для аккумулирования теплоты (см. таблицу 1.7)

Таблица 1.7 – Сочетания анионов и катионов солей, перспективных для использования в качестве фазопереходных ТАМ

Анионы	Катионы												
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Be <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Sr <sup>+</sup>	Ba <sup>+</sup>	Zn <sup>+</sup>	Al <sup>+</sup>	Mn <sup>+</sup>	Fe <sup>+</sup>
H <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH <sup>-</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
F <sup>-</sup>	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Cl <sup>-</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-

*Примечание:* + – перспективное для использования в качестве теплоаккумулирующего материала; - – неперспективное для использования в качестве теплоаккумулирующего материала.



### 1.5.4 Термохимические теплоаккумулирующие материалы

Для разработки термохимических методов аккумулирования можно использовать любые эндоэнергетические химические реакции, которые отдают запасенную энергию при обратных экзотермических реакциях [18, 76, 145, 166].

Кроме того, химические реакции, используемые для аккумулирования энергии, позволяют преобразовывать низкопотенциальную энергию в высокопотенциальную. Подобной особенностью не обладают ни аккумуляторы на основе фазовых переходов, ни, тем более, теплоемкостные.

Для аккумулирования солнечной энергии, в частности, можно использовать любые идущие под действием солнечного излучения эндоэнергетические реакции, сопровождающиеся перестройкой химических связей или молекулярной структуры. При этом по механизму действия солнечного излучения можно выделить две группы процессов, преобразующих солнечную энергию в химическую. Это – фотохимические и термохимические [166].

Как фотохимический, так и термохимический метод способны обеспечить достаточно высокие КПД преобразования солнечной энергии в химическую. При этом для простых термохимических преобразований КПД может составить 50 – 60%, а для простых фотохимических преобразователей – 20 – 30% [166].

В фотохимических процессах кванты солнечного света непосредственно используются для осуществления эндоэнергетических химических реакций. А распады или превращения, сопровождающиеся выделением запасенной энергии, осуществляются при необходимости, вводя соответствующий катализатор.

В термохимических процессах [18] энергонасыщенные вещества получают в результате фазовых переходов и эндотермических химических реакций. При этом солнечный свет используется как источник тепла. И в ходе термохимических реакций солнечная энергия преобразуется в химическую не прямо, а через промежуточное превращение в тепловую энергию.

Термохимическое преобразование солнечной энергии осуществляется путем смещения термодинамического равновесия в сторону продукта реакции при повышении температуры системы светом.

Изменение энергии Гиббса при реакции равно  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Как видно, в случае  $\Delta S > 0$  увеличение температуры уменьшает значение  $\Delta G$ , и это приводит к смещению термодинамического равновесия в желаемую сторону.

Поток солнечной радиации затрачивается на нагрев термохимической системы с температуры  $T_0$  до  $T$  ( $Q_{men}$ ) и на химическую реакцию при  $T$  ( $Q(T)$ ) [33].

Поэтому суммарный к. п. д. термохимического преобразования солнечной энергии ( $\eta$ ) определяется эффективностью преобразования тепловой энергии в химическую при температуре  $T$  ( $\eta_1$ ) и эффективностью преобразования солнечной энергии в тепловую с температурой  $T$  ( $\eta_2$ ).

$$\eta = \eta_1 \cdot \eta_2. \quad (1.38)$$

За  $\eta_1$  можно принять отношение запасенной свободной энергии  $\Delta G(T_0)$  к затраченному количеству  $Q(T)$  тепловой энергии, отбираемой при температуре  $T$ ,

$$\eta_1 = \frac{\Delta G(T_0)}{Q(T)}. \quad (1.39)$$

Из потока солнечной радиации, поступающей на поверхность приемника с системой, характерной для данной местности ( $Q_{(c)}$ ), полезно используется тепловая энергия ( $Q(T_0T)$ ), поглощенная химической системой при нагреве ее от  $T_0$  до  $T$  и при  $T$  в ходе реакции со скоростью  $V_T$ ,

$$\eta_2 = \frac{Q(T_0T) \cdot V_T}{Q_{(c)}}. \quad (1.40)$$

Подставив в формулу (1.40) значения  $\eta_1$  и  $\eta_2$  из (1.39) и (1.40), получим:

$$\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 = \frac{\Delta G(T_0)}{Q(T)} \cdot \frac{Q(T_0T) \cdot V_T}{Q_{(c)}}. \quad (1.41)$$

Затраты тепловой энергии на нагревание исходных реагентов от  $T_0$  до  $T$  ( $Q_{men}$ ) можно не учитывать при расчете эффективности термохимических преобразователей (эти затраты можно в значительной степени рекуперировать при ох-

лаждении продуктов реакции), т. е.  $Q(T) \approx Q(T_0T)$ . Тогда формула (1.43) примет вид [33]

$$\eta = \frac{\Delta G(T_0)V_T}{Q_{(C)}} = \frac{[\Delta H(T_0) - T_0\Delta S(T_0)]V_T}{Q_{(C)}}. \quad (1.42)$$

Химические реагенты и реакции для химического аккумулятора теплоты должны удовлетворять следующим требованиям:

- дешевизна и доступность;
- высокая объемная плотность запасаемой энергии;
- по возможности протекание реакции без применения катализатора;
- быть химически инертными по отношению к конструкционным материалам теплового аккумулятора;
- легкость в осуществлении управления за ходом химической реакции с помощью температуры или давления;
- большое количество термохимических циклов;
- иметь большую и развитую внешнюю поверхность для интенсификации протекания химической реакции.

Большое значение имеет поиск новых энергоемких термохимических теплоаккумулирующих материалов. Литературный анализ [123, 145, 166, 321] показывает широкие возможности их применения.

Термодинамические характеристики возможных систем аккумуляирования за счет фотохимических реакций диссоциации приведены в [166]. Некоторые системы аккумуляирования энергии в замкнутых системах в виде продуктов диссоциации возбужденных светом веществ приведены в таблице П.Б.5 Приложения Б.

Более высокопотенциальное тепло можно получить в замкнутых термохимических циклах, использующих процессы каталитических диссоциации и конверсии (см. таблицу П.Б.6 Приложения Б) [166]. Такие процессы широко обсуждаются в связи с проблемами преобразования тепловой энергии от атомных энергоустановок [166].

К высокотемпературному аккумуляированию, в принципе, можно причислить любые химические реакции, в результате которых образуются горючие газо-

образные продукты – водород и окись углерода. Поэтому сюда следует отнести и все разрабатываемые термохимические циклы получения водорода из воды, ее фотокаталитическое разложение, а также процессы переработки природного топлива и быстро выращиваемых растений с помощью сконцентрированного солнечного излучения.

Не исключено, что переработка (облагораживание) природного топлива может стать одним из основных направлений в солнечной энергетике. Это связано с тем, что в настоящее время огромные количества природного газа и каменного угля перерабатываются для получения водорода, причем нагрев в этих процессах осуществляется за счет сжигания того же топлива. Использование солнечной энергии в этих процессах не только обеспечит экономию топлива, но и позволит аккумулировать солнечную энергию в продуктах переработки в виде высокопотенциального тепла. В общем случае можно констатировать, что при переработке топлива с помощью солнечной энергии происходит значительное повышение теплоты сгорания исходного топлива [19]. В таблице П.Б.7 Приложения Б приведены данные расчетов, подтверждающих целесообразность такой переработки [19].

**Процессы на основе использования воды и газов атмосферы.** Как указано выше, в долгосрочной перспективе наиболее заманчивым представляется использование для химического преобразования солнечной энергии процессов на основе применения воды и газов. Возможные реакции этого типа перечислены в таблице П.Б.8 Приложения Б [166].

Важным достоинством всех этих процессов является высокая энергоемкость получающегося топлива (пары химических соединений горючее - окислитель (кислород)). Многие из веществ, образующихся в этих реакциях, являются также ценными химическими продуктами ( $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_3$ , спирты,  $CH_2O$ ).

Следует иметь в виду, что осуществить термохимические реакции под действием солнечного света весьма непросто, поскольку температура, необходимая для заметного смещения равновесия в сторону продуктов реакции, составляет тысячи градусов. Для достижения таких температур необходимы значительно более

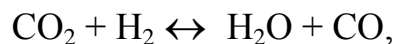
сложные и дорогие гелиотехнические устройства, чем обычные концентраторы. Среди такого типа реакций наибольшее внимание привлекает процесс разложения воды на водород и кислород, который рассмотрен в [166].

Высокотемпературное аккумулирование осуществляется с помощью обратимых экзо- и эндотермических реакций.

Наиболее изучен из этих процессов цикл “Ева - Адам” [166], разрабатываемый в ФРГ (см. таблицу П.Б.6 Приложения Б).

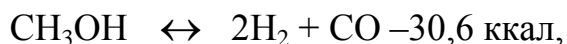
Химический цикл конверсии – метанирование (см таблицу П.Б.6 Приложения Б) – позволяет проводить транспорт солнечной энергии на солнечных электрических станциях. При этом как конвертируемые газы, так и синтез-газ могут транспортироваться по трубопроводам при условиях, близких к условиям окружающей среды.

Этот цикл обладает целым рядом достоинств: относительно низкая токсичность реагентов, сравнительно невысокие требования к температуре и давлению в процессах конверсии и метанирования, отсутствие проблемы коррозии при температурах солнечного приемника, низкая стоимость реагентов. Однако в этом цикле есть и свои сложности. Так, процессу конверсии метана сопутствует реакция

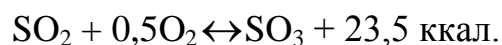


которая приводит к нежелательному сдвигу равновесия. Кроме того, имеют место и другие побочные реакции, нарушающие работу цикла.

Для аккумулирования может использоваться и реакция разложения метилового спирта [166, 211]:



а также каталитический процесс окисления сернистого ангидрида, широко применяемый в промышленности для производства серной кислоты:



Как видно, описанные процессы протекают с изменением объемов, что создает определенные трудности при их реализации.

Для среднетемпературного аккумулирования исследуют также процесс обратимого дегидрирования циклогексана:



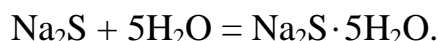
Процесс осуществляют в присутствии селективных катализаторов, которые обеспечивают полную обратимость реакции.

Для низкотемпературного термохимического аккумулирования можно использовать также обратимые реакции гидратации и сольватации солей и кислот [19].

Наиболее интересны системы  $MgCl_2 - H_2O$ ,  $CaCl_2 - CH_3OH$ ,  $CaCl_2 - NH_3$ ,  $H_2SO_4 - H_2O$ .

Работа таких типов термохимических аккумуляторов аналогична системе  $Na_2S - H_2O$  [76, 166].

Всего в этом процессе после абсорбции водяных паров выделится 74,7 ккал/моль. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



Использование в процессах аккумулирования реакций гидратации оксидов отличается целым рядом достоинств. Это высокая плотность запасаемой энергии, простое долгосрочное аккумулирование при температуре окружающей среды, компактность твердого энергоаккумулирующего продукта, низкая стоимость материала, относительная простота химических реакций, получение достаточно высокопотенциального тепла на стадии гидратации.

Однако при дегидратации гидроксидов встречаются трудности, обусловленные низкой теплопроводностью этих веществ. Поэтому необходимо разработать специальные реакторы, в которых нагрев осуществлялся бы солнечным излучением не через стенку реактора, а внутри объема за счет передачи тепла циркулирующим теплоносителем.

Весьма перспективны для среднетемпературного аккумулирования гидраты оксидов щелочноземельных металлов [19, 76, 166]. Из них предпочтение надо отдать  $Mg(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$ . Работа таких аккумуляторов основана на использовании

теплоты гидратации оксидов этих металлов в процессах разрядки аккумулятора и его зарядки во время дегидратации гидроксидов.

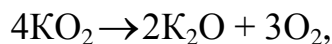
Теплота гидратации CaO составляет 16 ккал/моль, теплота гидратации MgO – 9 ккал/моль [77]. Однако температура процесса дегидратации Ca(OH)<sub>2</sub> выше, чем температура дегидратации Mg(OH)<sub>2</sub>, – 510<sup>0</sup>С и 350<sup>0</sup>С соответственно. Теплота гидратации оксидов в несколько раз выше теплоты плавления солей.

Эффективность процесса аккумуляирования для системы CaO-H<sub>2</sub>O без отвода тепла, выделяющегося при конденсации водяного пара, определяется коэффициентом аккумуляции  $K_{ак}^l$  и составляет 0,45. При утилизации теплоты конденсации коэффициент аккумуляции повышается и составляет  $K_{ак}^n = 0,78$ .

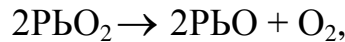
Скорость гидратации MgO сильно зависит от степени перегрева: с повышением температуры теплопередающей стенки скорость гидратации падает и уменьшается скорость выделения запасенной энергии. Такое явление отсутствует при гидратации CaO. С этой точки зрения гидратация CaO для процесса выделения аккумуляированной солнечной энергии более предпочтительна. Другим преимуществом оксида кальция является то, что он обеспечивает более высокую плотность аккумуляирования энергии и выделение более высокопотенциального тепла, чем оксид магния. Температура гидратации MgO 200<sup>0</sup>С, в то время как температура гидратации CaO – 500<sup>0</sup>С.

При хранении CaO и Ca(OH)<sub>2</sub> необходимо исключить присутствие влаги и углекислого газа. Наличие влаги может привести к медленной разрядке аккумулятора, а углекислый газ реагирует с Ca(OH)<sub>2</sub> с образованием углекислого кальция.

Применение для аккумуляирования энергии термического разложения оксидов металлов рассматривается в [362]. Преимущество таких реакций заключается в том, что выделяющийся кислород можно использовать для других целей или выбросить, а для обратных реакций использовать атмосферный кислород. Приведем примеры разложения двух веществ: надпероксида калия



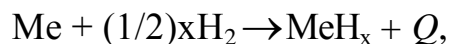
происходящего при температуре от 300 до 800 °С с теплотой разложения 2,1 МДж/кг, и окиси свинца



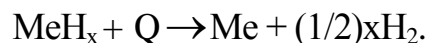
происходящего при температуре от 300 до 350 °С с теплотой разложения 0,26 МДж/кг. Практическое использование этих реакций связано с множеством проблем.

Известно большое количество аммонизированных солей, которые диссоциируют с образованием аммиака при различных температурах, в том числе и достаточно высоких [269]. Преимуществами реакций типа твердая фаза–газ являются большой тепловой эффект, высокие плотности энергии и высокие удельные мощности. Однако они не лишены и множества недостатков. Это и плохой тепло- и массоперенос, и проблемы, связанные с усадкой и набуханием твердых материалов, которые снижают общую емкость системы хранения энергии.

Металлгидридные системы в первую очередь рассматриваются в качестве хранилищ водорода, а значит и тепла. В любом случае, тепловые процессы являются неотъемлемой частью закачивания водорода в гидрид и извлечения его оттуда. Образование гидрида  $\text{MeH}_x$  обычно представляет собой самопроизвольную экзотермическую реакцию [148]:



легко идущую в другую сторону при добавлении в систему нужного количества теплоты  $Q$ :



Система замкнутого цикла, в которой водород не потребляется, а перекачивается между отдельными гидридными блоками, может быть использована в качестве хранилища энергии. Высокотемпературные гидриды, такие как  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_2$  и  $\text{TiH}_2$ , благодаря большим значениям своих тепловых эффектов образования (например, у  $\text{MgH}_2$   $\Delta H \geq 80$  кДж на моль  $\text{H}_2$ ; у  $\text{TiH}_2$   $\Delta H \geq 160$  кДж на моль  $\text{H}_2$ ), обладают плотностями хранимой энергии до 3 МДж/кг или 6 ГДж/м<sup>3</sup> в температурном диапазоне от 100 °С до 600 °С (см. Buchner, 1980) [148].



Намного облегчает поиск энергоемких химических реакций для термохимического аккумулирования разработанная программа описания термохимического взаимодействия [82], которая позволяет идентифицировать термохимические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах независимо от компонентности и в зависимости от температуры. Программа определяет температуру, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом, а также позволяет определять объемные изменения при плавлении МКС.

### **1.6 Сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла, актуальность, перспективные направления новых разработок для аккумулирования тепловой энергии**

Разработка аккумуляторов тепла (АТ) для ЭУ ВИЭ должна производиться в зависимости от их назначения. При этом должны учитываться факторы, определяющие выбор метода и способа аккумулирования энергии.

Выбор метода и способа аккумулирования тепла зависит от типа ЭУ, ее назначения и режимных условий работы, от технологических характеристик и стоимостных показателей теплоаккумулирующей системы (ТАС).

Стоимость ТАС зависит от:

- капитальных затрат на АТ и ТАМ, используемые для накопления энергии, на оборудование, обеспечивающее подвод и отвод тепла от АТ (в том числе теплообменники, насосы, трубопроводы, арматура, контрольно-измерительная аппаратура и автоматические устройства, а также другие приспособления, обслуживающие и обеспечивающие работу ТАС);
- значений потерь энергии (саморазряда);
- температуры теплопотребителя;
- схемы соединения АТ (через теплообменник или напрямую, при котором ТАМ является и теплоносителем);

- вида технологии накопления (за счет теплоемкости, фазовых переходов или обратимых химических реакций);

- режима работы АТ – в режиме постоянной нагрузки (в базисе графика нагрузки) или при переменной нагрузке (в пиковом режиме).

Общая стоимость ТАС в солнечных энергетических установках (СЭУ) по ряду проектов составляет от 5 до 15–20% от капиталовложений в СЭУ [93, 311].

Важной характеристикой ТАС является удельная энергоемкость, которая зависит от свойств ТАМ. При высокой удельной энергоемкости уменьшается емкость АТ, а при несложной технологии его изготовления дешевле обходится и сооружение ТАС.

На сегодняшний день известно большое многообразие видов и конструкций АТ, обусловленное широким спектром задач и областей их применения [85, 137, 303]. Множество методов и способов аккумуляирования приводят к различным техническим и конструктивным решениям [76, 85, 194, 237, 270, 311].

Можно выделить следующие основные виды АТ [85, 194, 270]:

- жидкостные АТ;
- АТ с твердым ТАМ;
- АТ с жидким и твердым ТАМ (гравийный с маслом и т.п.);
- паровые АТ;
- АТ с электронагревательным элементом;
- подземные тепловые аккумуляторы (ПТА);
- АТ с плавящимся ТАМ;
- термохимические аккумуляторы тепла (ТХАТ).

Наиболее отработанными из известных тепловых аккумуляторов являются АТ за счет теплоемкости – баки с водой и с твердым ТАМ (см. рисунок 1.4) [76, 85, 194, 270, 311].

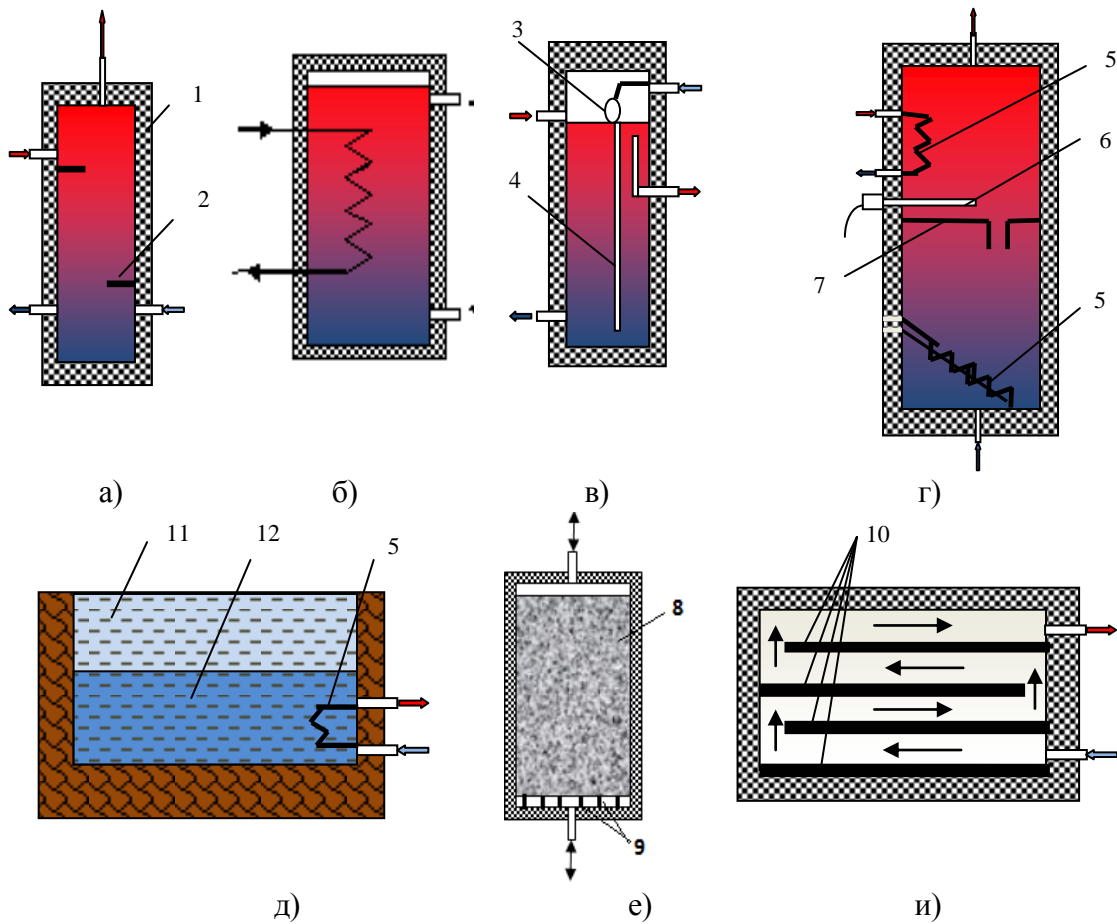


Рисунок 1.4 – Баки – аккумуляторы и типы АТ емкостного типа: а – бак с подводом холодной воды снизу и внутренними перегородками; б – бак с подводом теплоты через теплообменник; в – бак с поплавковым клапаном и трубой для подвода холодной воды в нижнюю часть бака; г – секционированный бак с электронагревателем; д – солнечный пруд; е – бак с твердым ТАМ; и – каналный; 1 – теплоизолированный корпус; 2 – перегородка; 3 – поплавковый клапан; 4 – опускная труба; 5 – теплообменники; 6 – электронагреватель; 7 – перегородка секционная; 8 – твердый ТАМ (гравий, щебень и т. д.); 9 – опоры; 10 – ТАМ; 11 – вода с увеличивающейся к низу концентрацией; 12 – слой горячего раствора

Как правило, используется стальной вертикальный бак высотой в 3 – 5 раз больше его диаметра для обеспечения температурного расслоения воды. Для снижения тепловых потерь бака применяется теплоизоляция из стекловаты. Внутренняя поверхность бака, контактирующая с водопроводной водой, защищена от коррозии. В баке могут быть предусмотрены горизонтальные перегородки (рисунок 1.4, а и г), которые разделяют бак на секции с различными уровнями температуры воды по высоте. Это повышает эффективность аккумуляции теплоты и

циркуляции теплоносителя. Установка может содержать поплавковый клапан для подвода холодной воды (рисунок 1.4, в) и трубу для ее поступления в нижнюю часть бака, теплообменник в двухконтурной системе для подвода теплоты (рисунок 1.4, б и г), электронагреватель и теплообменник для отвода теплоты в систему отопления (рисунок 1.4, г).

В крупномасштабных системах аккумулирования теплоты достаточно успешно используют железобетонные и стальные резервуары вместимостью до 100 тыс. м<sup>3</sup>, в которых горячая вода может сохранять при температуре 80 – 95<sup>0</sup>С до 8 тыс. ГДж теплоты [311], и так называемые «солнечные пруды», например, в Майамисбурге (штат Огайо), с градиентом концентрации NaCl от 0% наверху до 18,5% на глубине 1,5 м [269] (см. рисунок 1.4, д). Они достаточно просты в эксплуатации, но требуют больших капиталовложений. Целесообразно их использование совместно с тепловыми насосами, в этом случае их теплоаккумулирующая способность может удвоиться за счет более глубокого (до 5<sup>0</sup>С) охлаждения воды.

Часто в АТ с твердым ТАМ используют гравий, щебень, феолит (железная руда), морская галька и т.д. (рисунок 1.4, е). Эти материалы, в основном, состоят из окиси кремния, удельная теплоемкость которого несколько превышает 1 кДж/(кг·К). Такие аккумуляторы могут применяться до температур в несколько сот градусов; в качестве теплоносителя служит воздух, масло или инертные газы. В процессе зарядки горячий воздух продувается через слой аккумулирующего материала, нагревая его, а в процессе разрядки воздух или другой газ прокачивается в обратном направлении и отбирает эту теплоту. Достоинством таких аккумуляторов также являются их простота и дешевизна [137, 214, 311].

В АТ с жидкими или твердыми ТАМ могут быть использованы электронагревательные элементы (рисунок 1.4, г). Широко применяются в системах электро-теплоснабжения каналные АТ (см. рисунок 1.11, и) [6, 18, 88, 194, 270, 364 – 370]. Теплоаккумулирующий материал (шамот, огнеупорный кирпич и т.п.) нагревается в периоды минимального потребления электроэнергии. Пропуская холодный воздух че-

рез ТАМ, можно производить обогрев помещений. Аккумуляторы данного типа производятся за рубежом серийно для индивидуальных и малосемейных домов [270].

Особым типом канального АТ с твердым ТАМ являются тепловые графитовые аккумуляторы, используемые в качестве источника энергии в автономных энергоустановках [270]. Температура их нагрева может достигать 3500 К, что обеспечивает хорошие массогабаритные характеристики установки.

В пассивных системах солнечного теплоснабжения в качестве АТ используются сами материалы ограждающих конструкций и замкнутые пространства пристроек, чердаков и подвалов с ТАМ – воздухом или гравием.

Тепловые аккумуляторы с жидким и твердым ТАМ – это АТ с двухагентным принципом аккумулирования, где используется, например, песчано-гравийная смесь совместно с кремнийорганическим маслом [369].

В паровых АТ применение воды или других жидких материалов при более высоких температурах требует использования сосудов под давлением, что существенно усложняет и удорожает конструкцию [270].

Для сезонного аккумулирования теплоты перспективно использование подземных водоемов, грунта, скальной породы и других природных образований.

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

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

Примерами таких сезонных хранилищ теплоты, использующих теплоемкость грунта (глина, галечно-песчаная смесь), представляющих собой системы горизонтальных или вертикальных каналов в грунте, выполненных из металлических или пластмассовых труб (см. рисунок 1.5, а, б, в), являются системы, действующие в Нидерландах (Гроненген), Швеции (Санклей, Куллавик), Швейцарии (Вальруз), Ав-

стрии (Крансбиттен). Себестоимость энергии в них составляет 0,03 – 0,08 долл. США/кВт·ч [2, 270].

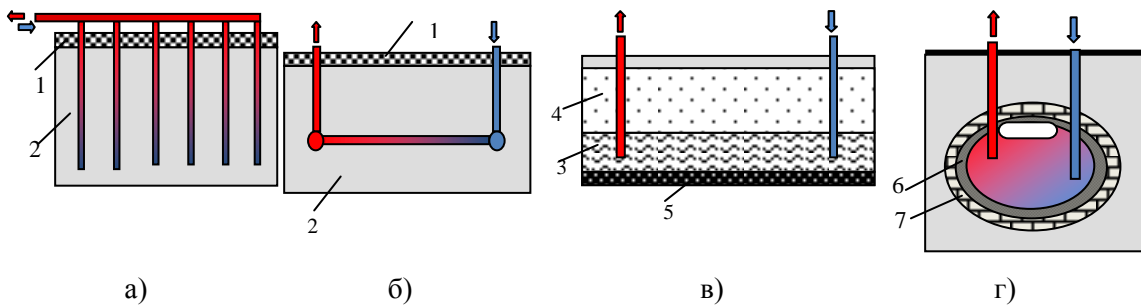


Рисунок 1.5 – Подземные АТ. а, б – подземный с вертикальными и горизонтальными каналами; в – в водоносном горизонте; г – использование подземных пустот; 1 – теплоизоляция; 2 – ТАМ; 3 – индуктор; 4 – водоносный слой; 5 – водонепроницаемый слой; 6 – теплоизоляция; 6 – кирпичная кладка

Сезонный ПТА емкостью 100 тыс. м<sup>3</sup>, построенный на глубине 30 м в Швеции, имеет кольцевую форму, его высота 30 м, наружный и внутренний диаметры, соответственно, 75 и 35 м. Общая поверхность коллекторов 4,2 тыс. м<sup>2</sup>. Летом и осенью в ПТА поступает нагретая вода до 90 °С, а забирается из него с температурой 65 – 70 °С. Среднегодовой КПД составил 30% [369]. Стоимость тепла от данного ПТА была эквивалентна стоимости тепла от теплосети. В этой стране разрабатывается проект ПТА объемом 700 тыс. м<sup>3</sup>[369].

При использовании горных выработок или полостей в качестве ПТА должны быть изучены вопросы воздействия теплоносителя в зависимости от давления и температуры на приконтурные зоны, экологии, выявлены условия возникновения разрушения слагающих массивов, потери устойчивости при термоциклировании.

Необходимо изыскивать новые решения создания эффективных ПТА. Одним из таких решений является ПТА, выполненный в виде подземной полости, облицованной кирпичной кладкой, в которую помещается резервуар из резины или из пластмассы (рисунок 1.5, г). Между ними и стенками полости образуется пространство, заполняемое пенопластом для теплоизоляции [369].

В последние годы интенсивно ведутся работы во многих странах мира по разработке технологии аккумулирования энергии на основе фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ), которая рассматривается как перспективное направление создания эффективных ТАС. При данном способе аккумулирования используется скрытая теплота плавления, поэтому увеличивается энергоемкость АТ [6, 122, 136, 154, 200, 201].

В США, Японии, Франции проведены многочисленные исследования АТ для обоснования технологических и экономических условий их эксплуатации [369]. Экспериментальные установки включают двухступенчатый с горячим, паровым и холодным баками, одно- и двухагентный принципы аккумулирования, а в качестве ТАМ использованы кремнийорганическое масло, песчано-гравийная смесь совместно с маслом, масло с расплавом соли ( $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$ ), жидкий Na, вода под давлением с расплавом соли, расплавы солей KCl-LiCl и KF-LiF. Диапазон рабочих температур в них составляет от 210 °С до 827 °С [369]. Полученный по итогам экспериментальных исследований материал может быть использован при разработке ТАС в ряде ЭУ на основе ВИЭ.

В настоящее время исследован широкий спектр веществ, обеспечивающих температуру аккумуляции от 0 до 1400 °С (см. выше) [102, 104, 164, 187, 208, 222, 223].

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

При рабочих температурах от 500 °С до 1600 °С применяются, как правило, соединения и сплавы щелочных и щелочноземельных металлов [88, 194, 222, 223, 270, 351]. Существенным недостатком применения соединений металлов принято считать низкий ко-

эффицент теплопроводности, коррозионную активность, изменение объема при плавлении.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве плавящих ФТАМ органические вещества, которые менее коррозионно-активные, не разрушают корпуса, обеспечивают высокую энергоемкость АТ, имеют хорошие технико-экономические показатели. К недостаткам органических ФТАМ следует отнести то, что в процессе работы происходит снижение теплоты плавления, а при сравнительно низком коэффициенте теплопроводности органических ФТАМ требуется создание и применение развитых поверхностей теплообмена [76, 311].

Для реализации плавящихся ФТАМ разработаны устройства, в которых исключены частично перечисленные недостатки [88, 137, 194, 270, 303]. Основными типами АТ с ФТАМ являются: капсульный; кожухотрубный; со скребковым удалением ФТАМ; с ультразвуковым удалением ФТАМ; с прямым контактом и прокачкой ФТАМ; с испарительно-конвективным переносом тепла [270].

Размещение ФТАМ в капсулах [270] обеспечивает высокую надежность конструкции, позволяет создавать развитую поверхность теплообмена, компенсировать (при использовании гибких капсул из эластичного материала) изменение объема в процессе фазовых переходов. Однако вследствие низкой теплопроводности ФТАМ необходимо большое число капсул малого размера, что приводит к большой трудоемкости изготовления АТ, недостаточно рациональному использованию объема (для цилиндрических капсул), малой жесткости конструкции (для плоских капсул). Из-за этого целесообразно применение капсульных АТ в случаях теплосъема малых тепловых потоков с теплообменной поверхности [270, 354].

Размещение ФТАМ в межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника обеспечивает рациональное использование внутреннего объема АТ и применение традиционных технологий изготовления теплообменных аппаратов. Однако при такой конструкции затруднено обеспечение свободного расширения ФТАМ, вследствие чего понижена надежность аккумулятора в целом [270, 302, 338].



Лучшим вариантом теплообменной поверхности является ее полное отсутствие, т.е. непосредственный контакт теплоаккумулирующего материала и теплоносителя [302]. Очевидно, что в этом случае необходимо подбирать как теплоаккумулирующие материалы, так и теплоносители по признакам, обеспечивающим работоспособность конструкций.

В ряде отечественных и зарубежных работ [98, 180, 318, 324, 371] для повышения теплопроводности предложены высокотемпературные инклюзивы (ВИ) разных форм, которые снижают время фазовых переходов, а, значит, увеличивают плотность теплового потока и сокращают время зарядки и разрядки тепловых аккумуляторов [318].

Особенно перспективны АТ, совмещенные с теплоутилизатором на основе тепловых труб [270, 302, 303, 338]. Их отличает в конструктивном отношении простота. Они включают резервуар (подземный или надземный), заполненный зернистой массой. Равномерно в массиве аккумулятора распределены бесфитильные тепловые трубы. Часть тепловых труб (конденсаторы) помещены в коллектор с нагреваемой средой, а другая часть (испарители) – в газоход (рисунок 1.6) [270].

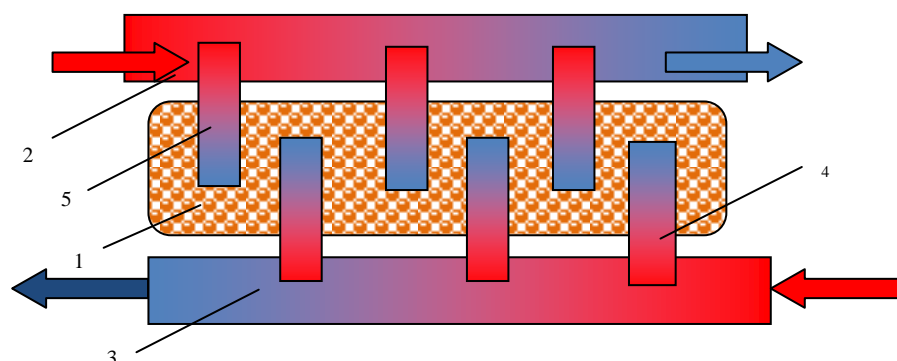


Рисунок 1.6 – Конструкция теплового аккумулятора с тепловыми трубами: 1 – ТА с зернистой матрицей; 2 – коллектор с нагреваемой средой; 3 – коллектор-газоход с греющей средой; 4, 5 – соответственно, подводящие и отводящие теплоту тепловые трубы

Однако в связи с широким диапазоном температурного потенциала тепла, потребляемого в разных производствах, возникает дальнейшая необходимость в подборе соответствующих ФТАМ. Несмотря на большое многообразие химических соединений и смесей, обладающих скрытой теплотой фазового перехода, большая часть из них исключается по соображениям безопасности с точки зрения

токсичности, коррозионности, а также пожаро- и взрывоопасности, экономичности и из-за несоответствия физических, химических и тепловых свойств.

Поэтому ведутся поиски и создание новых композиций солевых смесей с целью возможности их использования в качестве ФТАМ в ТАС.

Уделяется большое внимание в последние годы на термохимические аккумуляторы теплоты (ТХАТ).

Использование ТХАТ основывается на принципе использования теплового эффекта, возникающего в результате обратимой химической реакции в неравновесном состоянии [164, 165]. Термохимические циклы дают принципиальную возможность превратить в химический потенциал и обратно тепловую, механическую, световую или электрическую виды энергии [192].

Важным преимуществом химических способов аккумуляции тепловой энергии по сравнению с обычными является то, что запасенная энергия может храниться достаточно длительное время без применения тепловой изоляции, облегчены проблемы транспорта энергии на значительные расстояния без тепловых потерь в окружающую среду. Это делает перспективными химические методы аккумуляции тепловой энергии [164, 165, 192, 270, 280, 335].

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

Важнейшим направлением в области теплового аккумулярования является изучение и проектирование ТХАТ с зернистым теплоаккумулирующим материалом [154, 164, 187, 270].

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

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

**Перспективные направления создания методов и устройств для аккумуляции тепловой энергии.** Анализ состояния развития ТАС в составе ЭУ определил не только область их применения, но и пути их совершенствования. ТАС обладают относительно высоким КПД (70% для непрямых систем и более 90% для прямых, когда ТАМ одновременно является и теплоносителем и отсутствует теплообменник в контуре ТАС) [369].

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

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

Успешно разрабатываются АТ на базе солей. Их достоинства: недороги, обладают высокой плотностью запасаемой энергии и работают при достаточно высоких температурах. Компания Martin Marietta разрабатывает ТАС на основе расплава нитратов, причем горячая соль (566 °С) хранится в облицованном огнеупорным материалом баке с внутренней теплоизоляцией, а холодная соль (288 °С) – в баке из углеродистой стали, которая также защищена внутренней теплоизоляцией. Внутренняя облицовка выполнена из непроницаемых для жидкости вафельных мембран, аналогичных используемым для хранения сжиженного природного газа [369].

При этом необходимо иметь в виду, что сочетание жидкого расплава с гравиом исключает деградацию солевой системы при длительной совместной работе и дает хорошие результаты [369].

Компании Boeing и Sanders Assoc. (США) завершили разработку АТ с использованием пористой керамической матрицы в качестве ТАМ, через которую для отвода и подвода тепла прокачивается воздух. ТАМ удерживается в пористой керамической матрице за счет капиллярных сил. Эксперименты подтверждают, что в таких матрицах при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  удерживается до 65% расплава солей (щелочных карбонатов). Керамический материал (оксид алюминия или магния) хранится в баке под давлением и нагревается до  $816^{\circ}\text{C}$  [369].

Для параболических концентраторов разрабатываются АТ с ФТАМ, расположенным внутри стенок теплоприемника, действующие по принципу накопления скрытой теплоты с последующим ее использованием в двигателях с циклами Ренкина, Брайтона, Стирлинга, которые монтируются совместно с АТ на концентраторах и выполняются в виде интегральной конструкции приемник – аккумулятор [369].

Теплообменники в АТ с ФТАМ выполняются из дорогих сплавов для защиты их от высокотемпературной коррозии, поэтому для ЭУ на основе ВИЭ необходимо изыскивать новые виды теплообменников.

Под научным руководством NASA в США разрабатывается и исследуется высокотемпературный теплообменник с прямым контактом между ТАМ и теплоносителем (рисунок 1.7).

В ней тугоплавкие шарики из сложных оксидов (40%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{MgO}$ , 35%  $\text{CaO}$  и 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подают в солнечный теплоприемник, где они плавятся и затем перекачиваются в емкость АТ. При отборе тепла расплав подается в теплообменник высокого давления. В нем расплав распыляется в поток рабочего газа под высоким давлением и отдает ему тепло, а сам затвердевает. Нагретый газ поступает в турбину, а твердый расплав в виде шариков остается на дне теплообменника.

Эта система экономически обоснована, но некоторые ее базовые принципы еще нуждаются в проработке и подтверждении работоспособности.

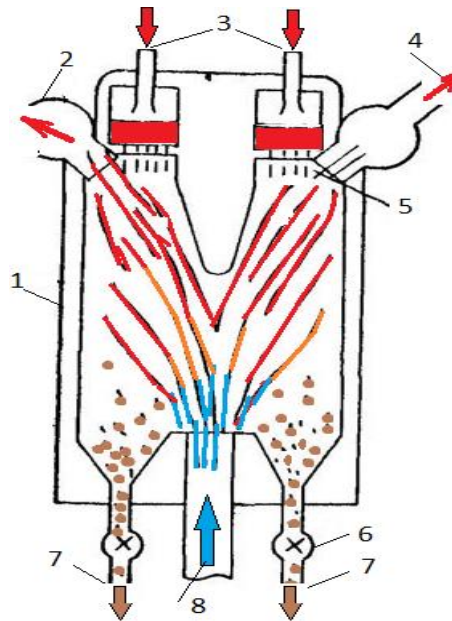


Рисунок 1.7 – Высокотемпературный теплообменник с прямым контактом: 1 – теплоизолированная стенка; 2 – канал горячего газа; 3 – подача расплава под давлением; 4 – выход горячего газа; 5 – перегородка с форсунками; 6 – дроссель давления; 7 – выход твердых шариков в дополнительную емкость; 8 – вход холодного газа

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

При рассмотрении различных типов аккумуляторов энергии должны приниматься во внимание многие их характеристики. В этом случае очень важным оказывается суммарный КПД процесса аккумулирования, а затем выдачи энергии в той или иной удобной форме. Наконец, особенно для крупных аккумуляторов, существенное значение имеет удельная стоимость, включающая как стоимость активного вещества, так и конструктивных элементов, вспомогательных механизмов и т. п. Конечно, важны и эксплуатационные характеристики – температура,

давление, магнитные и электрические поля, безопасность, простота обслуживания и многое другое.

На рисунке 1.8 показаны сравнительные характеристики удельной теплоаккумулирующей способности  $1 \text{ м}^3$  воды при его возможном использовании в разных типах АТ. При аккумулировании в виде механической энергии, например, на ГАЭС при поднятии на 100 м, энергоаккумулирующая способность составляет  $1 \text{ МДж/м}^3$ . При аккумулировании за счет теплоемкости (при повышении температуры на  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) –  $4,2 \text{ МДж/м}^3$ , за счет фазового перехода «твердый-жидкий» –  $332,4 \text{ МДж/м}^3$  и за счет фазового перехода «жидкий-газообразный» удельная теплота аккумулирования составляет  $2257 \text{ МДж/м}^3$ .



Рисунок 1.8 – Сравнение количества аккумулируемой теплоты водой в разных типах АТ

Как видно, лучшие удельные показатели имеют технологии, предусматривающие вовлечение в процесс аккумулирования более мелких структурных частиц материала. Это говорит об актуальности и перспективности разработки технологий и устройств аккумулирования тепла за счет фазовых переходов материалов и химических реакций [20].

В последние годы активно ведутся также исследования по изучению процессов и тепловых эффектов обратимых химических реакций и возможности создания термохимических АТ.

Анализ применяемых способов аккумулирования в энергоустановках на основе возобновляемых источников энергии [76, 143, 200, 201, 204, 213, 214, 269,

282] показывает, что в основном в настоящее время используются для аккумуляции баки с водой, и поиск эффективных способов аккумуляции с протеканием химических процессов в многокомпонентных солевых системах может дать хорошие результаты.

Таким образом, для аккумуляции электрической энергии более эффективными являются электрохимические (кислотные и щелочные) аккумуляторы, а для аккумуляции тепловой энергии более эффективным способом аккумуляции энергии от возобновляемых источников энергии является использование ФТАМ и ТХАТ [36].

С учетом сказанного, в настоящей диссертационной работе поставлены и решены задачи совершенствования системы промышленного аккумуляции энергии.

## **ВЫВОДЫ по главе 1**

- 1.1. Современная энергетика характеризуется рядом принципиальных недостатков, которые вынуждают предпринимать глобальные усилия по изменению стратегии ее развития в направлении максимально широкого использования имеющихся на любых территориях экологически чистых возобновляемых источников энергии – солнечного излучения, ветра, течений рек и других потенциалов энергии водных масс планеты, биомассы, геотермальных источников.
- 1.2. Существенным недостатком двух основных по ресурсам источников ВИЭ – энергии солнца и энергии ветра является их стохастический характер, не совпадающий с характером потребления энергии, откуда следует необходимость аккумуляции. Несомненный рост в настоящем и обозримом будущем преобразования энергии солнца, ветра и некоторых других возобновляемых источников предполагает значительные потреб-

ности в аккумулировании энергии, все более приближающейся к промышленным масштабам.

- 1.3. Обеспечение аккумулирования энергии, вырабатываемой возобновляемыми источниками энергии, является одной из важнейших проблем энергетики, для решения которой необходимы разработка соответствующих материалов, методов и создание экономичных и эффективных устройств.
- 1.4. Наиболее энергоемкими тепловыми аккумуляторами являются аккумуляторы с фазовыми переходами первого рода. Внедрение новых энергоемких материалов повысит надежность и стабильность энергоснабжения потребителей от ВИЭ. Разработка таких аккумуляторов является одной из основных задач настоящей диссертации.



## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1 Задачи исследований и выбор объектов исследования

Тепловое аккумулирование с использованием теплоты фазовых переходов I рода неорганических соединений и эвтектических композиций – в настоящее время одно из самых перспективных способов энергосбережения.

Многокомпонентные системы (МКС) являются химико-технологической базой для создания композиций с регламентируемыми свойствами.

Исходя из намеченных целей, были поставлены следующие задачи исследования:

- выявление основных закономерностей зависимости энтальпии плавления МКС от характеристик исходных компонентов и фазовых диаграмм для более точного прогноза энергоемкости эвтектических составов;

- выявление и исследование наиболее перспективных областей полиэдра составов для разработки ТАМ;

- исследование теплофизических свойств выявленных эвтектических составов.

Выбор объекта исследования – пятерной взаимной системы Li, Na, Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub> обусловлен рядом факторов:

- наличие солей, имеющих высокие значения энтальпии плавления: фториды Li, Na, Ca, Ba;

- наличие широко распространенных солей как в природе, так и среди техногенных продуктов;

- реакции обмена взаимных пар солей в энтальпии плавления эвтектических смесей МКС в системе характеризуются весьма высокими значениями энтальпии реакции обмена.

Расплавы галогенидов лития – эффективные растворители, значительно понижающие температуры плавления смесей. Ценные физико-химические свойства – высокие значения энтальпий плавления и электропроводности – обусловили их применение в качестве электролитов химических источников тока [149, 312], ТАМ и др.

Таким образом, выбор системы Li, Na, Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub> обусловлен перспективностью входящих в нее солей для практического использования.

## **2.2 Методологическое и инструментальное обеспечение исследований**

В основе поиска солевых систем с заданными свойствами лежит теория и практика физико-химического анализа (ФХА) многокомпонентных систем (МКС) [241].

Исследования многокомпонентных систем конверсионным и проекционно-термографическим методами требуют получения информации по температурам всех фазовых переходов и подтверждения фазового состава продуктов химического взаимодействия. Поэтому дифференциальный термический анализ (ДТА) в сочетании с визуально-политермическим (ВПА) являются основными методами физико-химического анализа и поиска энергоемких эвтектических составов. Выявленные наиболее энергоемкие составы эвтектик на основе МКС можно использовать как фазопереходные теплоаккумулирующие материалы. Количество теплоты фазового перехода для невариантного состава определяется методом количественного ДТА.

### **2.2.1 Дифференциально-термический анализ**

При ДТА для записи кривых охлаждения (нагрева) применяется установка на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 [90, 308].

Для усиления термо э.д.с. дифференциальной термопары используется компаратор напряжений Р 3003. Чувствительность дифференциальной записи варьи-

руется магазином сопротивлений МСР-63, а смещение нулевой линии дифференциальной кривой осуществляется источником регулируемого напряжения ИРЕН-64. Скорость диаграммной ленты обычно устанавливается 600 мм/ч. Исследования проводятся в тиглях с использованием термопар. В качестве эталонного вещества применяется тугоплавкое вещество, например, оксид алюминия.

Метод позволяет определить процентное соотношение компонентов МКС в эвтектике. Полученный эвтектический состав можно использовать для аккумуляции энергии.

### **2.2.2 Визуально-политермический анализ**

ВПА [90, 308] проводится в шахтных печах.

В качестве измерительного прибора применяется потенциометр КСП-2. Холодные спаи термопары термостатируются при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. ВПА используется, в основном, для уточнения температур первичных кристаллизаций плохо кристаллизующихся расплавов, а также для подтверждения данных ДТА по нонвариантным составам.

### **2.2.3 Количественный дифференциально-термический анализ**

Оценка количества теплоты фазового перехода выявленных эвтектических составов и выбор наиболее энергоемкого для использования в качестве фазопереходного теплоаккумулирующего материала проводится методом количественного ДТА [240]. Для расчета количества выделившегося тепла эвтектические смеси определенной массы, помещенные в фарфоровые тигли, погружаются в предварительно нагретую на 30 – 40°С выше температуры кристаллизации эвтектической смеси шахтную печь. После погружения в исследуемое вещество на строго определенную глубину термопары печь равномерно охлаждается. В качестве эталона необходимо брать солевые смеси с известными значениями теплот фазовых переходов и с близкими значениями температур плавления, которые также погружа-

ются в предварительно нагретую печь и охлаждаются с такой же скоростью. Термомпары погружаются в вещества на одинаковую глубину.

Расчет теплоты плавления эвтектической смеси производится по формуле:

$$\Delta H_{обр.} = \frac{\Delta H_{эт}}{S_{эт}} S_{обр.} x, \quad (2.1)$$

где  $S_{эм}$  и  $S_{обр.}$  – площади пиков дифференциальной записи термограмм эталона и образца, соответственно;  $\Delta H_{эм.}$  и  $\Delta H_{обр.}$  – тепловые эффекты эталона и образца, соответственно;

$$x = 1 + 0,00052 \Delta T, \quad (2.2)$$

$\Delta T$  – разность температур плавления образца и эталона.

Диаграммы плавкости строятся по температурам плавления первых кристаллов при постоянном перемешивании расплавов [120].

Расчет навесок производится по упрощенной формуле, предложенной [90, 240]

$$m_a = \mathcal{E}_a / \mathcal{E}_e, \quad (2.3)$$

где  $m_a$  – навеска исходного компонента;  $\mathcal{E}_a$  – эквивалентный вес исходного компонента;  $\mathcal{E}_e$  – эквивалентный вес добавляемого компонента.

Навеска, соответствующая определенному проценту содержания добавляемого компонента, определяется по добавочным таблицам добавляемого компонента.

Исходная смесь для разрезов в тройных системах определяется по формуле

$$m_a + m_e = \frac{\mathcal{E}_a x}{100 \mathcal{E}_c} + \frac{\mathcal{E}_b (100 - x)}{100 \mathcal{E}_c}, \quad (2.4)$$

где  $x$  – эквивалентные проценты;  $m_a, m_e$ ,  $\mathcal{E}_a$ ,  $\mathcal{E}_b$  – навеска и эквивалентные веса исходных компонентов;  $\mathcal{E}_c$  – третий компонент добавляется по таблицам добавляемого компонента.

### 2.2.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ [301] исходных солей и фаз различных составов проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,154\text{нм}$ , никелевый фильтр). Образцы для РФА отжигались 18-20 часов, затем проводилась закалка погружением тигля с образцом в тающий лёд. Пределы измерения -  $2 \cdot 10^8$  имп/с, постоянная времени 2,  $J=15\text{мА}$ ,  $U=30\text{кВ}$ . Идентификация фазовых составов проводилась по таблицам Гиллера и картотеки ASTM [135, 199, 219]. Точность рентгенофазовых исследований 0,1 масс. %.

### 2.3 Дифференциация многокомпонентной системы Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>

Экспериментальные исследования систем, входящих в данную систему Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>, проводились при работе в лаборатории «Ионные расплавы и твердые электролиты» в Дагестанском государственном педагогическом университете под руководством д.х.н., профессора Гасаналиева А. М.

С целью поиска энергоёмких фазопереходных ТАМ проведен литературный обзор на изученность ограничивающих элементов пятерной взаимной системы Li,Na,K Mg //F,Cl,NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>. Автор совместно с Магомедовым М. М. принимал участие в исследовании систем MgF<sub>2</sub>- Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiF [125] и MgF<sub>2</sub>- Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiCl [126].

Критический анализ, обзор литературы по состоянию изученности системы Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub> и дополнительные исследования с учетом обзора по элементам ограничения приведены в [108].

Диаграмма составов пятикомпонентной системы Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub> изображается четырехмерным восьмивершинным политопом – тетраэдрическим гексаэдром. Восемь вершин политопа отображают чистые соли, 16 ребер – двухкомпонентные системы, 8 треугольников – трехкомпонентные системы, 6 квадратных граней – трехкомпонентные взаимные системы, 2 тетраэдра – четырехкомпонентные системы и 4 призмы – четырехкомпонентные взаимные системы.

Характеристики исходных солей системы Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub> приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных солей системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub> [186, 284 –288].

Исходные соли	Квалификация	T <sub>пл</sub> , К	H(0) кДж/моль	$\Delta G^0_{298}$ кДж/моль	$\Delta H^0_{298}$ кДж/моль	$\Delta H_{пл}$ кДж/моль
LiF	х.ч.	1122	615,73	586,4	618,3	27,08
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	х.ч.	975	-	1488,04	1526,83	49,14
NaF	х.ч.	1269	574,21	572,84	576,6	34,25
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	х.ч.	961	-	1433,1	1474,62	22,51
CaF <sub>2</sub>	ос.ч.	1691	1225,08	1168,5	1228,00	30,00
CaMoO <sub>4</sub>	ч.д.а.	1722	-	1533,4	1548,96	-
BaF <sub>2</sub>	ч.д.а.	1641	1192,7	1160,6	1194,00	17,8
BaMoO <sub>4</sub>	ч.д.а.	1730	-	1527,58	1537,032	-

*Примечание:* х.ч. – химически чистый; ос.ч. – особо чистый; ч.д.а – чистый для анализа.

Дифференциация пятерной взаимной системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub> проводилась с использованием термодинамического и геометрического аспектов. Секундные элементы определялись исходными компонентами и соединениями между ними, а во взаимных системах и на основании теплового эффекта реакций между компонентами на стабильных диагоналях [49]. Для этого на основе разбиения элементов низшей размерности была составлена матрица смежностей системы (таблица 2.2).

Элементами матрицы служили «0» и «1». Если индекс, поставленный на пересечении строки и столбца какой-либо пары солей, равен «1», то соли являются смежными на диаграмме составов, если «0» - несмежными. Затем была составлена рациональная матрица, для чего в вертикальных столбцах и в горизонтальных строках в одинаковой последовательности расположили ингредиенты системы так, чтобы наименее связанные вершины полиэдра составов расположились в верхних строках (сумма иерархии числа «0») [49]. Это максимально сокращает число сомножителей в логическом уравнении, которое представляет собой произведение сумм несмежных пар символов вершин.

Таблица 2.2 – Матрица смежности системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12
X1–Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1
X2–Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		-1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0
X3–Li <sub>2</sub> F <sub>2</sub>			-1	1	1	1	0	1	1	1	1	1
X4–Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>				-1	0	1	0	1	0	1	0	0
X5–CaF <sub>2</sub>					-1	1	1	1	0	0	1	1
X6–CaMoO <sub>4</sub>						-1	0	1	1	1	1	0
X7–BaF <sub>2</sub>							-1	1	0	0	0	1
X8–BaMoO <sub>4</sub>								-1	1	1	1	1
X9–D9									-1	1	0	0
X10 – D10										-1	0	0
X11–D11											-1	0
X12–D12												-1

Примечание: D9 – Li<sub>2</sub>Na<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>; D10 –LiNa<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; D11 – Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>; D12 – LiBaF<sub>3</sub>.

Решив логическое уравнение на основе теории графов, с использованием закона поглощения булевой алгебры, выявили набор графов нестабильных комплексов [49]:

1. X<sub>2</sub> X<sub>3</sub> X<sub>4</sub> X<sub>6</sub> X<sub>9</sub> X<sub>10</sub> X<sub>11</sub>
2. X<sub>2</sub> X<sub>4</sub> X<sub>6</sub> X<sub>7</sub> X<sub>9</sub> X<sub>10</sub> X<sub>11</sub>
3. X<sub>2</sub> X<sub>4</sub> X<sub>6</sub> X<sub>7</sub> X<sub>9</sub> X<sub>10</sub> X<sub>12</sub>
4. X<sub>1</sub> X<sub>2</sub> X<sub>4</sub> X<sub>7</sub> X<sub>9</sub> X<sub>10</sub> X<sub>12</sub>
5. X<sub>1</sub> X<sub>4</sub> X<sub>5</sub> X<sub>7</sub> X<sub>9</sub> X<sub>10</sub> X<sub>12</sub>
6. X<sub>1</sub> X<sub>4</sub> X<sub>5</sub> X<sub>7</sub> X<sub>10</sub> X<sub>11</sub>X<sub>12</sub>
7. X<sub>1</sub> X<sub>2</sub> X<sub>4</sub> X<sub>5</sub> X<sub>7</sub> X<sub>11</sub>X<sub>12</sub>
8. X<sub>1</sub> X<sub>2</sub> X<sub>5</sub> X<sub>7</sub> X<sub>9</sub> X<sub>11</sub>X<sub>12</sub>

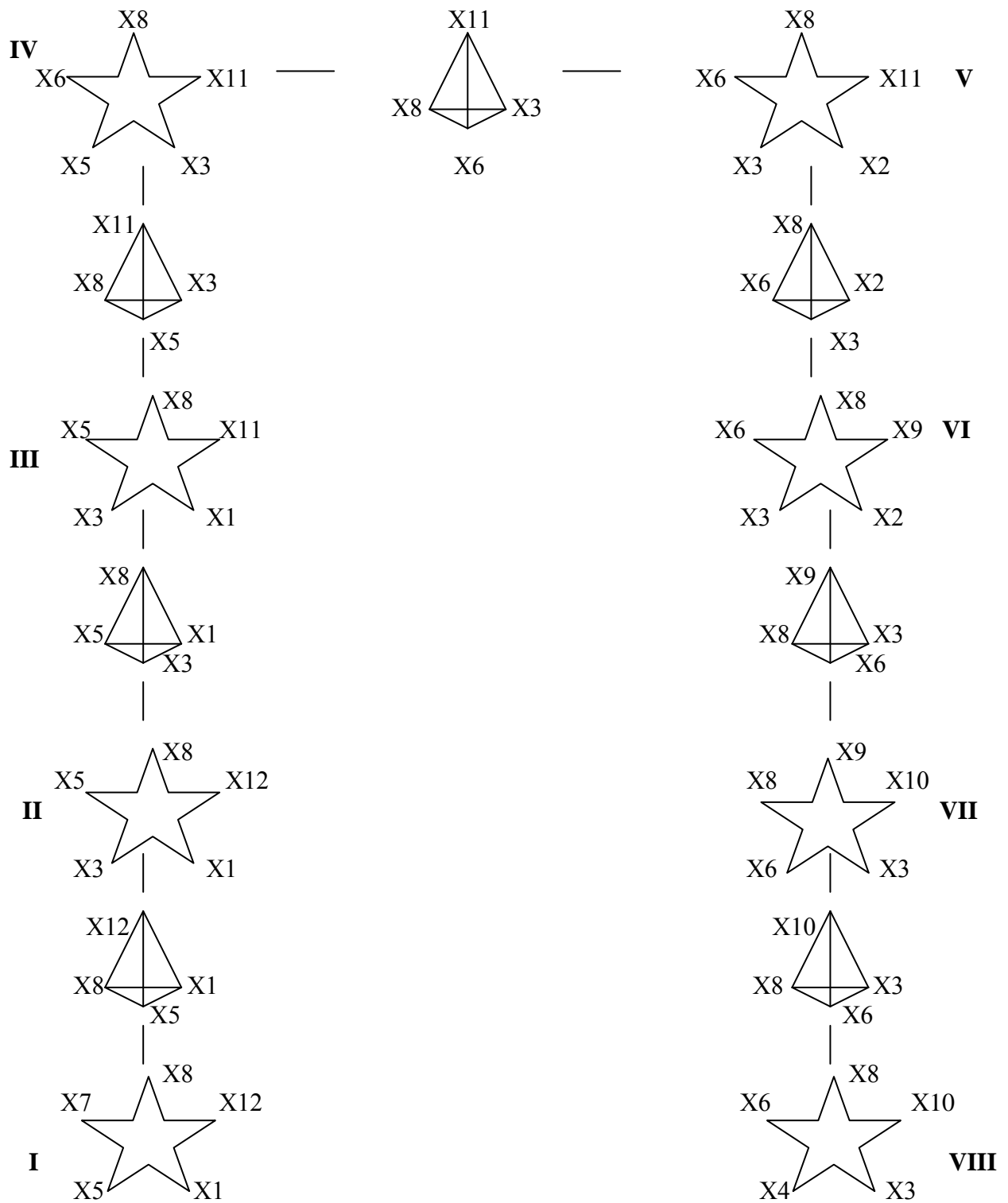


Рисунок 2.1 – Древо фаз пятерной взаимной системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>



Выписав из каждого графа недостающие вершины, получили совокупность фазовых единичных блоков (ФЕБов) пятерной взаимной системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>:

- I.  $x_1 x_5 x_7 x_8 x_{12}$  Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-LiBaF<sub>3</sub>;
  - II.  $x_1 x_3 x_5 x_8 x_{12}$  Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-LiBaF<sub>3</sub>;
  - III.  $x_1 x_3 x_5 x_8 x_{11}$  Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>- Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>;
  - IV.  $x_3 x_5 x_6 x_8 x_{11}$  Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>;
  - V.  $x_2 x_3 x_6 x_8 x_{11}$  Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>;
  - VI.  $x_2 x_3 x_6 x_8 x_9$  Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>- CaMoO<sub>4</sub>- BaMoO<sub>4</sub>- Li<sub>2</sub>Na<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>;
  - VII.  $x_3 x_6 x_8 x_9 x_{10}$  Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>- CaMoO<sub>4</sub>- BaMoO<sub>4</sub>- Li<sub>2</sub>Na<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>- LiNa<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;
  - VIII.  $x_3 x_4 x_6 x_8 x_{10}$  Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>- Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- CaMoO<sub>4</sub>- BaMoO<sub>4</sub>- LiNa<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,
- (где X<sub>9</sub> – Li<sub>2</sub>Na<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>; X<sub>10</sub> – LiNa<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; X<sub>11</sub> – Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>; X<sub>12</sub> – LiBaF<sub>3</sub>).

Совокупность ФЕБов использовали для составления древа фаз (рисунок 2.1).

Стабильный характер ФЕБов подтвержден рентгенофазовым анализом составов, принадлежащих стабильным секущим тетраэдрам [49].

С целью определения характеристик неинвариантных фазовых равновесий нами впервые экспериментально изучены системы, входящие в Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>.

Экспериментальные исследования проводились с привлечением комплекса методов физико-химического анализа.

Квалификация исходных солей не ниже “х.ч.”. Все составы выражены в экв. процентах.

## **2.4 Исследование тройных, тройных взаимных, четверных, четверных взаимных и пятерных систем, входящих в систему Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>**

**Тройная система Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>** [61]. Данная система, которая является стабильным сечением четверной взаимной системы

Li,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>, изучена нами с целью поиска нового фазопереходного теплоаккумулирующего материала как наиболее энергоемкое сечение.

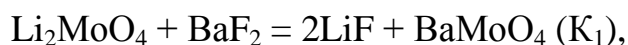
Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>. Нами исследована стабильная диагональ взаимной системы из фторидов и молибдатов лития и бария с перевальной эвтектической точкой при 770°C и 17,5% молибдата бария.

Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> [274]. Эвтектика при 766°C и 34% фторида кальция.

CaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub> [128]. Стабильная диагональ взаимной системы из фторидов и молибдатов кальция и бария с перевальной эвтектикой при 1060°C и 30% молибдата бария.

Цель исследования стабильных сечений четверных взаимных систем - выявление и подтверждение реакций химического взаимодействия солей во взаимной системе и определение параметров равновесных состояний в изучаемом сечении. Согласно конверсионному методу [247], сущность обменных процессов во взаимных системах отражают те геометрические элементы диаграмм составов, которые принадлежат как стабильному, так и метастабильному комплексам. Таким элементом в данном случае является линия K<sub>1</sub>-K<sub>2</sub> (линия полной конверсии), по которой в призме составов системы Li,Ca,Ba //F,MoO<sub>4</sub> пересекаются части стабильного Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub> и метастабильного Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> треугольников (рисунок 2.2).

K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> являются точками полной конверсии тройных взаимных систем Li, Ba // F, MoO<sub>4</sub> и Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub> соответственно. В них протекают реакции:



CaMoO<sub>4</sub> + BaF<sub>2</sub> = CaF<sub>2</sub> + BaMoO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>), что подтверждаются РФА (рисунки 2.3а, б).

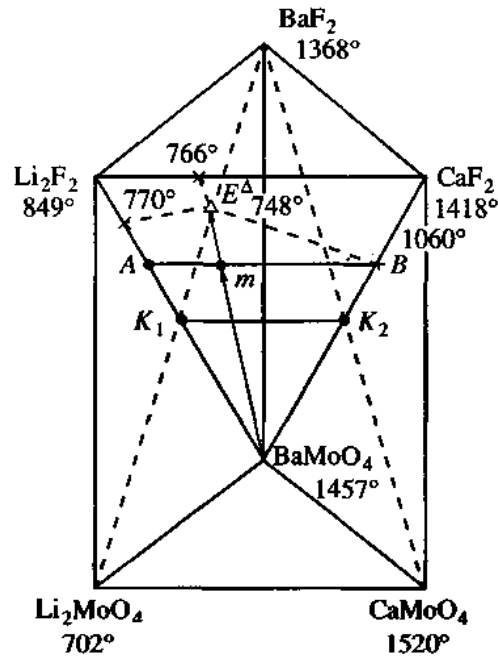


Рисунок 2.2 – Политермические разрезы А–В,  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow m \rightarrow E^\Delta$

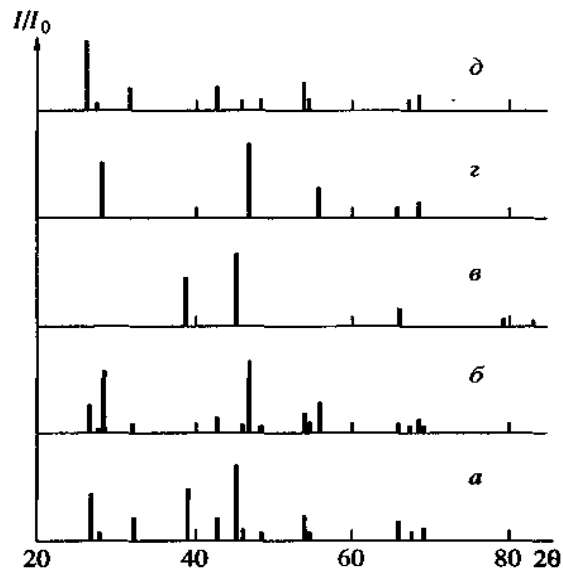


Рисунок 2.3 – Штрихрентгенограммы точек полной конверсии  $K_1$  (а),  $K_2$  (б) и фаз: LiF (в),  $\text{CaF}_2$  (з),  $\text{BaMoO}_4$  (д)

Хотя с позиций конверсионного метода для выявления химических взаимодействий во взаимных системах экспериментально необходимо изучить фигуру полной конверсии, в стабильном сечении  $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-CaF}_2\text{-BaMoO}_4$  рациональным является изучение политермического разреза А–В (А–70% LiF + 30%  $\text{BaMoO}_4$ , В–70%  $\text{CaF}_2$  + 30%  $\text{BaMoO}_4$ ), расположенного в сравнительно легкоплавкой области параллельно линии полной конверсии  $K_1\text{-}K_2$  (рисунок 2.2). Вследствие того, что линии  $K_1\text{-}K_2$  и А–В находятся в поле кристаллизации молибдата бария, их диаграм-

мы состояния будут нести одну и ту же информацию о фазовых переходах, за исключением температуры первичной кристаллизации, которая на разрезе А–В будет значительно ниже.

Диаграмма состояния политермического разреза А–В, построенная по данным ДТА, приведена на рисунок 2.4а.

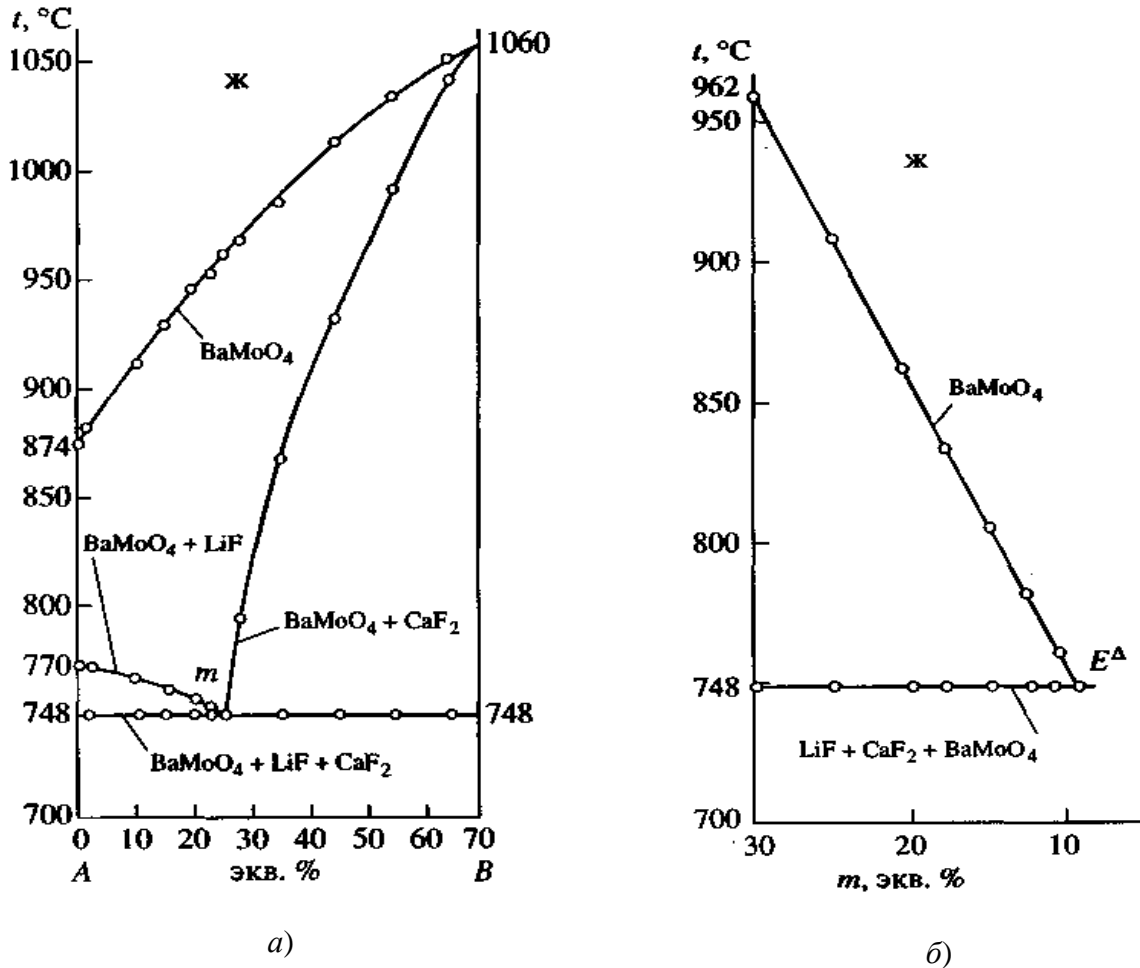
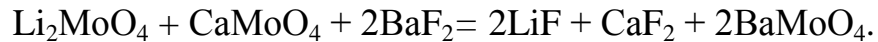


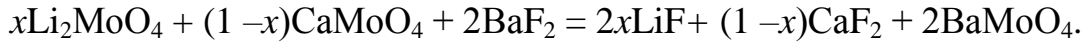
Рисунок 2.4 – Диаграммы состояний политермических разрезов А–В (а) и  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow m \rightarrow E^\Delta$  (б)

На диаграмме состояния первично из жидкой фазы кристаллизуется молибдат бария, в поле которого расположены линия полной конверсии  $K_1$ – $K_2$  и разрез А–В. Ветви вторичной кристаллизации сходятся в точке  $m$  на горизонтальной эвтектической линии при  $748^\circ\text{C}$ . Точке  $m$  соответствует также наибольшее значение термоэффекта третичной кристаллизации.

По данным диаграммы состояния разреза А–В, центральной точке линии полной конверсии  $K_1$ – $K_2$  отвечает реакция:



Для любых других точек линии  $K_1$ – $K_2$  можно написать в общем виде следующее уравнение реакции:



Важной особенностью политермического разреза А–В является то, что его диаграмма состояния позволяет выявлять не только конверсионные процессы, но и состав тройной эвтектики исследуемого сечения. Для этого необходимо дополнительно изучить политермический разрез, проведенный из вершины молибдата бария через точку  $m$  на сторону  $\text{Li}_2\text{F}_2$ – $\text{CaF}_2$  (рисунок 2.2). Диаграмма состояния указанного разреза характеризуется пересечением ветви первичной кристаллизации молибдата бария с горизонтальной эвтектической линией в искомой точке невариантного равновесия (рисунок 2.4б).

Найденный таким образом состав тройной эвтектики ( $E^A$ ) содержит 57%  $\text{LiF}$ , 33%  $\text{CaF}_2$ , 10%  $\text{BaMoO}_4$  и плавится при  $748^\circ\text{C}$ .

Энтальпия плавления данного эвтектического состава, определенная количественным ДТА, составляет 624,5 Дж/г. Температура  $748^\circ\text{C}$  уточнена

**Тройная взаимная система  $\text{Li, Ba//F, MoO}_4$**  [64]. Характеристики невариантных составов определяли ПТГМ, ДТА и ВПА. По энтальпиям образования исходных солей (таблица 2.1) рассчитан тепловой эффект реакции взаимного обмена, протекающего в тройной взаимной системе  $\text{Li, Ba//F, MoO}_4$ :



Исходя из этого, квазибинарная система  $\text{Li}_2\text{F}_2 + \text{BaMoO}_4$  является стабильной. Стабильная диагональ  $\text{Li}_2\text{F}_2 + \text{BaMoO}_4$  и имеющееся соединение  $\text{LiBaF}_3$  триангулирует квадрат составов системы  $\text{Li, Ba//F, MoO}_4$  на три ФЭБ (рисунок 2.5):



(III)  $\text{BaF}_2$  -  $\text{BaMoO}_4$  -  $\text{LiBaF}_3$ .

В результате исследования составов, лежащих на стабильной диагонали  $\text{Li}_2\text{F}_2 + \text{BaMoO}_4$ , определены состав и температура плавления перевальной точки (e).

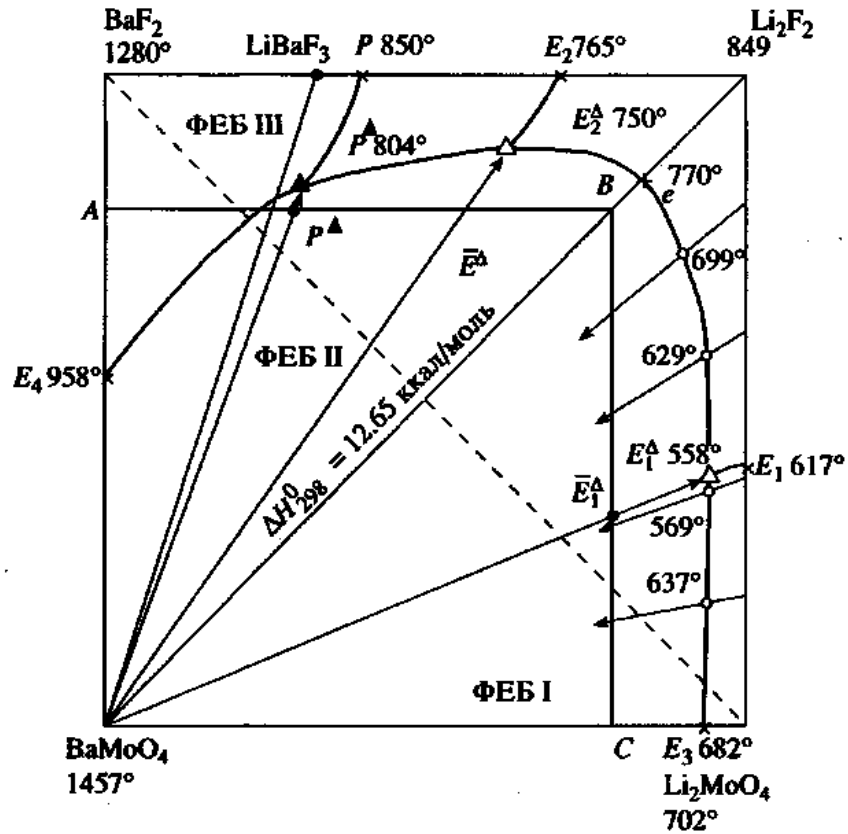


Рисунок 2.5 – Диаграмма составов системы  $\text{Li, Ba/F, MoO}_4$  и расположение политермических сечений  $\text{A-B}$ ,  $\text{B-C}$ ,  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{E}_1^\Delta \rightarrow E_1^A$ ;  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{E}_2^\Delta \rightarrow E_2^A$ ;  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{P}^\Delta \rightarrow P^A$

Для определения состава инвариантной точки в  $\Phi\text{EB I}$  в преобладающем поле кристаллизации молибдата бария выбран одномерный политермический разрез  $\text{B-C}$ , где  $\text{B} - 20\% \text{BaMoO}_4 + 80\% \text{LiF}$ ;  $\text{C} - 20\% \text{BaMoO}_4 + 80\% \text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Изучение составов, расположенных на этом разрезе, позволило найти точку  $\bar{E}_1^\Delta$ , являющуюся проекцией эвтектики на данный разрез с вершины молибдата бария. В результате исследования сечения  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{E}_1^\Delta \rightarrow E_1^A$  до наступления инвариантного процесса (рисунок 2.5) определен состав эвтектики ( $E_1^A$ ).

Для проведения линии моновариантного равновесия визуально-политермическим методом изучены серии разрезов, проведенных из вершины  $\text{BaMoO}_4$  на сторону  $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  через 20% (рисунок 2.5).

Эвтектический и перитектический составы в ФЕБ II определены аналогичным образом исследованием методом ДТА разрезов: А–В (А – 20%  $\text{BaMoO}_4$  + 80%  $\text{BaF}_2$ );  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{E}_2^\Delta \rightarrow E_2^\Delta$ ;  $\text{BaMoO}_4 \rightarrow \bar{P}^\Delta \rightarrow P^\Delta$  (рисунок 2.5).

**Четверная система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{CaMoO}_4$  -  $\text{BaMoO}_4$** [65]. С целью выявления взаимной растворимости молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов с применением ПТГМ изучена четверная система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{CaMoO}_4$  -  $\text{BaMoO}_4$ , являющаяся частью более сложной пятерной взаимной системы  $\text{Li, Na, Ca, Ba} \parallel \text{F, MoO}_4$ .

Обзор литературы по диаграммам состояний, соответствующих двойных и тройных систем, их критический анализ дан в [108].

Система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  [154]. Координаты эвтектической точки –  $460^\circ\text{C}$  и 51% молибдата лития. В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  образуются два соединения:  $\text{Li}_2\text{Na}_{12}(\text{MoO}_4)_7$  и  $\text{LiNa}_3(\text{MoO}_4)_2$  по перитектическим точкам отвечают состояниям  $580, 484^\circ\text{C}$ , 18%, 40% молибдата лития соответственно.

Система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-CaMoO}_4$  [132]. Эвтектика при  $688^\circ\text{C}$  и 3% молибдата кальция.

Система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaMoO}_4$  [294]. Эвтектика при  $632^\circ\text{C}$  и 9% молибдата бария.

Система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-BaMoO}_4$  [300]. Ограниченные твердые растворы на основе молибдата натрия с максимумом при  $694^\circ\text{C}$  и 4% молибдата бария. Эвтектика при  $678^\circ\text{C}$  и 9,7% молибдата бария.

Система  $\text{CaMoO}_4\text{-BaMoO}_4$  [295]. Ограниченные твердые растворы на основе молибдата бария с предельной концентрацией около 8,5% молибдата кальция при  $1000^\circ\text{C}$ . Эвтектика при  $1230^\circ\text{C}$  и 50 % молибдата кальция.

Система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ca MoO}_4$  [235]. Ограниченные твердые растворы на основе молибдата натрия с максимумом при  $712^\circ\text{C}$  и 7,5 % молибдата кальция, распадающиеся с образованием  $709^\circ\text{C}$  и 9,5% молибдата кальция.

Данные по неинвариантным точкам тройных систем, ограничивающих четверную  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ca MoO}_4\text{-Ba MoO}_4$ , приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика неинвариантных точек систем, ограничивающих четверную систему  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Ca MoO}_4 - \text{Ba MoO}_4$

Система	Точка	t, °C	Состав, % экв.				Литература
			$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{CaMoO}_4$	$\text{BaMoO}_4$	
$\text{Na,Ca,Ba  MoO}_4$	R	695	-	82,5	8	9,5	[129]
$\text{Li,Na,Ba  MoO}_4$	$E_1^\Delta$	432	51,2	41,8	-	7	[106*]
	$P_1^\wedge$	450	44	48	-	8	
	$P_3^\wedge$	570	16	75	-	9	
$\text{Li,Ca,Ba  MoO}_4$	$E_3^\Delta$	622	91	-	2	7	[106*]
$\text{Li,Na,Ca  MoO}_4$	$E_2^\Delta$	442	53	43	4	-	[60*]
	$P_2^\wedge$	476	41	55	4	-	
	$P_4^\wedge$	570	17	78	5	-	

Примечание: R,  $E_i^\Delta$ ,  $P_j^\wedge$  – неинвариантные точки систем (точка выклинивания, эвтектики, перитектические, соответственно); \* – системы, исследованные нами.

Для определения характеристик неинвариантных точек системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Ca MoO}_4 - \text{Ba MoO}_4$  ПТГ- методом в тетраэдрической диаграмме, изображающей состав четверных систем [13], первоначально выбрано двухмерное политермическое сечение ABC (рисунки 2.6, 2.7), вершинам которого соответствуют составы: A – 15%  $\text{CaMoO}_4$  + 85%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; B – 15%  $\text{CaMoO}_4$  + 85%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; C – 15%  $\text{CaMoO}_4$  + 85%  $\text{BaMoO}_4$ .



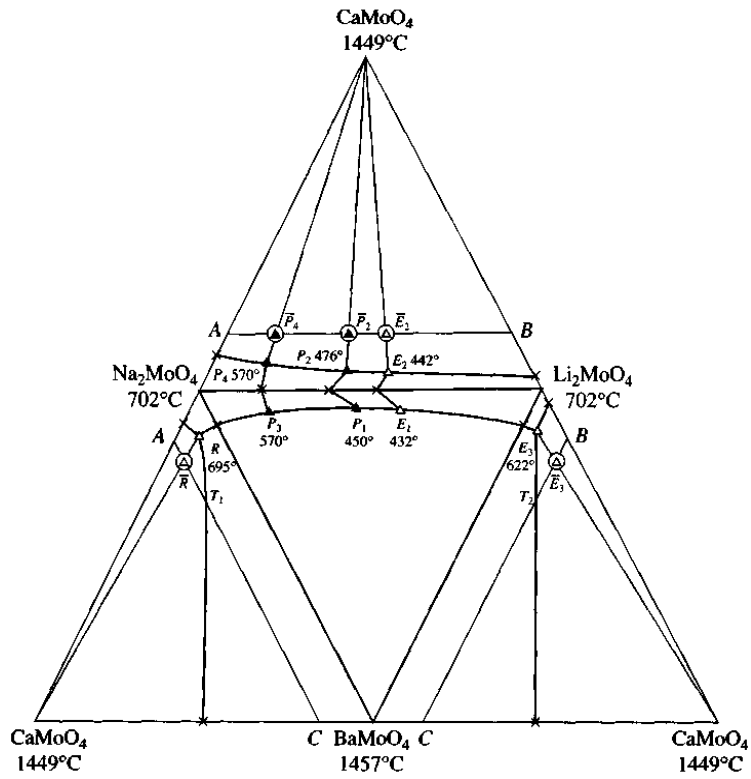


Рисунок 2.6 – Ограничивающие элементы системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Ca MoO}_4$  -  $\text{Ba MoO}_4$

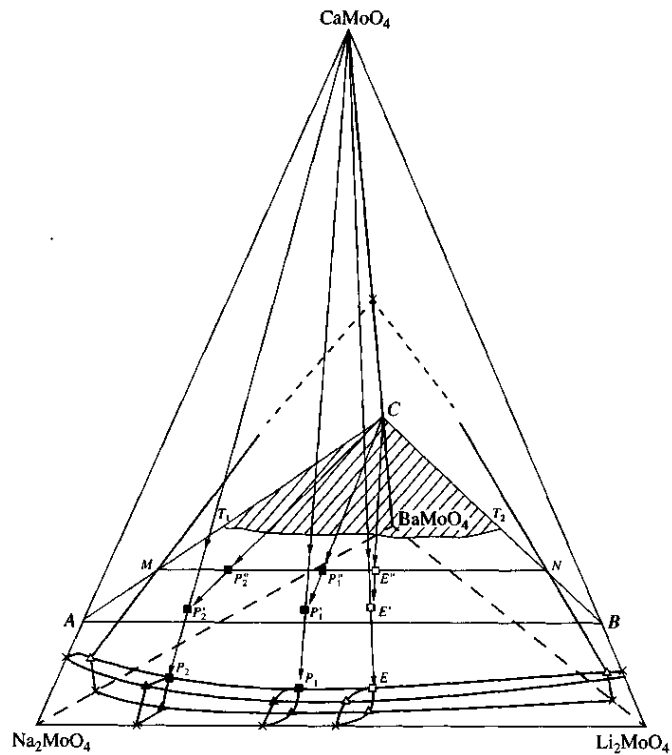


Рисунок 2.7 – Эскиз объемов кристаллизации и расположение политермических сечений:  $ABC$ ,  $MN$ ,  $C \rightarrow P''_1 \rightarrow P'_1$ ,  $C \rightarrow P''_2 \rightarrow P'_2$ ,  $C \rightarrow E'' \rightarrow E'$ ,  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow P'_1 \rightarrow P_1$ ,  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow P'_2 \rightarrow P_2$ ,  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow E' \rightarrow E$  в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Ca MoO}_4$  -  $\text{Ba MoO}_4$

Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации молибдата кальция и по линии  $T_1 - T_2$  граничит с объемом кристаллизации молибдата бария (рисунок 2.7).

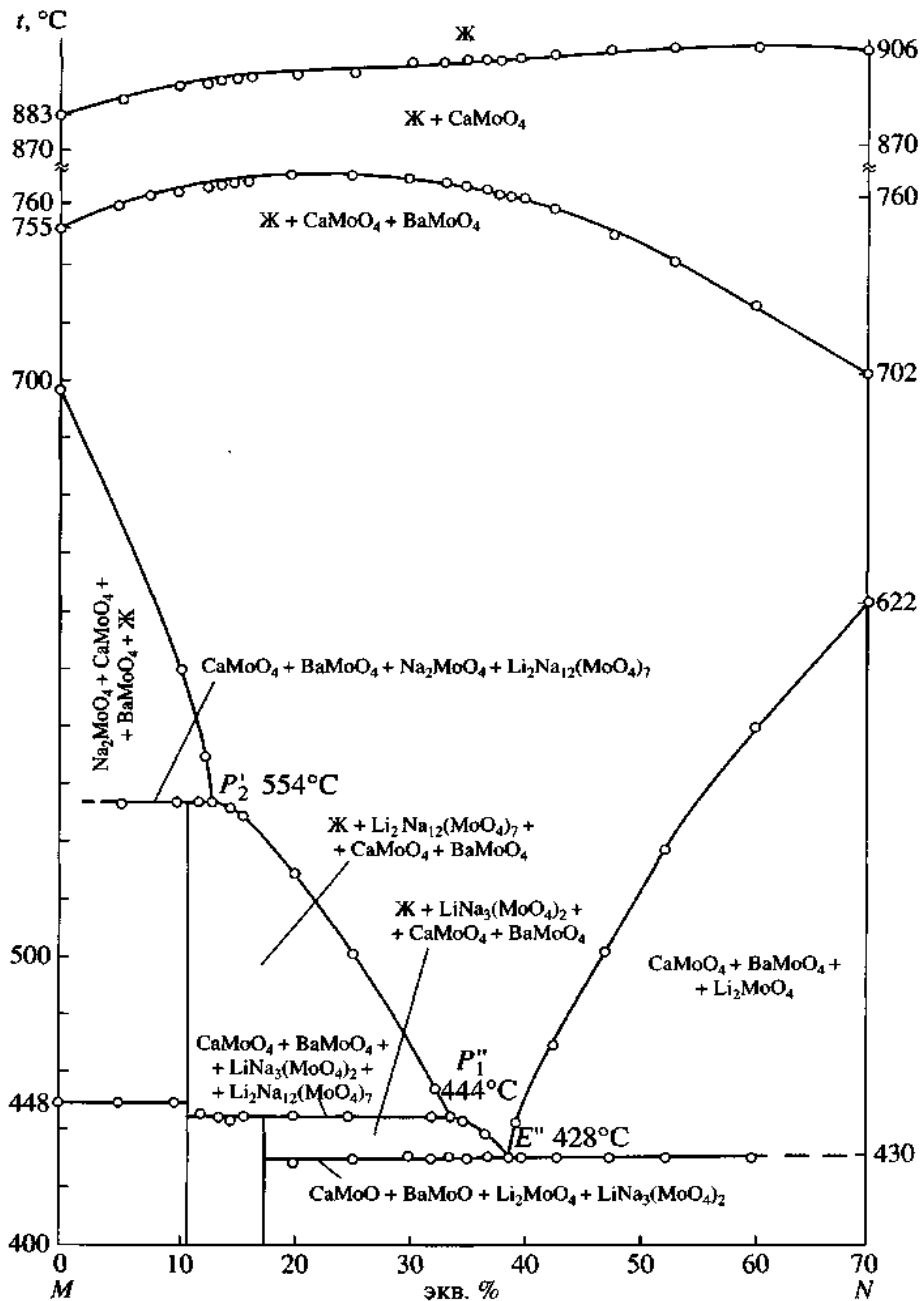


Рисунок 2.8 – Диаграмма состояния политермического разреза MN системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Ca MoO}_4 - \text{Ba MoO}_4$

Это не противоречит основным правилам проекционно-термографического метода (ПТГМ), согласно которым сечение должно лежать в объеме кристаллизации одного компонента, так как центральные проекции тройных нонвариантных

точек нанесены на стороны сечения ABC из вершин  $\text{CaMoO}_4$  (рисунок 2.6) и одномерный политермический разрез MN (M – 85% A + 15% C, N – 85% B + 15% C), выбранный для экспериментального исследования, лежит в объеме кристаллизации  $\text{CaMoO}_4$  (рисунок 2.7).

ДТА составов, лежащих на разрезе MN, выявлены проекции неинвариантных точек четверной системы на данное сечение:  $E''$ ,  $P_1''$ ,  $P_2''$  (эвтектики, перитектической 1, перитектической 2 соответственно) (рисунок 2.8).

Проекции неинвариантных точек четверной системы на сечение ABC ( $E'$ ,  $P'_1$ ,  $P'_2$ ) найдены при изучении разрезов, проходящих через вершину C и проекции неинвариантных точек на сечении MN:  $C \rightarrow E'' \rightarrow E'$ ;  $C \rightarrow P''_1 \rightarrow P'_1$ ;  $C \rightarrow P''_2 \rightarrow P'_2$  (рисунок 2.7).

Составы четверных неинвариантных точек E,  $P_1$ ,  $P_2$  определены ДТА трех разрезов, опущенных из вершины  $\text{CaMoO}_4$  и проходящих через проекции на сечении ABC:  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow E' \rightarrow E$ ;  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow P'_1 \rightarrow P_1$ ;  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow P'_2 \rightarrow P_2$ , до наступления неинвариантных процессов.

Данные по этим точкам (таблица 2.4) уточнены ВИА.

Таблица 2.4 – Неинвариантные точки системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{Ca MoO}_4$  -  $\text{Ba MoO}_4$

Точка	$t^0, \text{C}$	Состав, экв. %			
		$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Na}_2 \text{MoO}_4$	$\text{CaMoO}_4$	$\text{BaMoO}_4$
E	428	49	41	4	6
$P_1$	444	43	47	4	6
$P_2$	554	16	71	5	8

*Примечание:* E – эвтектика, P – перитектическая

**Четверная взаимная (между компонентами которых протекает реакция) система Li,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>.** Призма составов данной системы дифференцирована на три ФЕБа [49]:  $\text{LiF}_2$ - $\text{Li}_2\text{M}_0\text{O}_4$ - $\text{Ca M}_0\text{O}_4$  -  $\text{BaM}_0\text{O}_4$ ;  $\text{LiF}$ -  $\text{CaF}_2$ - $\text{Ca M}_0\text{O}_4$ -

$BaMoO_4$ ;  $LiF$ -  $CaF_2$ -  $BaF_2$ -  $BaWO_4$ . Из совокупности ФЕБов, полученных в результате дифференциации построено древо фаз [49].

**$LiF_2$ - $Li_2M_0O_4$ - $Ca M_0O_4$  -  $BaM_0O_4$**  – ФЕБ I. Для определения концентраций исходных компонентов в нонвариантной точке выбрано двухмерное политермическое сечение  $ABC$ , находящееся в поле кристаллизации молибдата бария, где  $A$  – 30%  $BaM_0O_4$  + 70%  $Li_2M_0O_4$ ,  $B$  – 30%  $BaM_0O_4$  + 70%  $Li_2F_2$ ,  $C$  – 30%  $BaM_0O_4$  + 70%  $CaM_0O_4$  (рисунок 2.9).

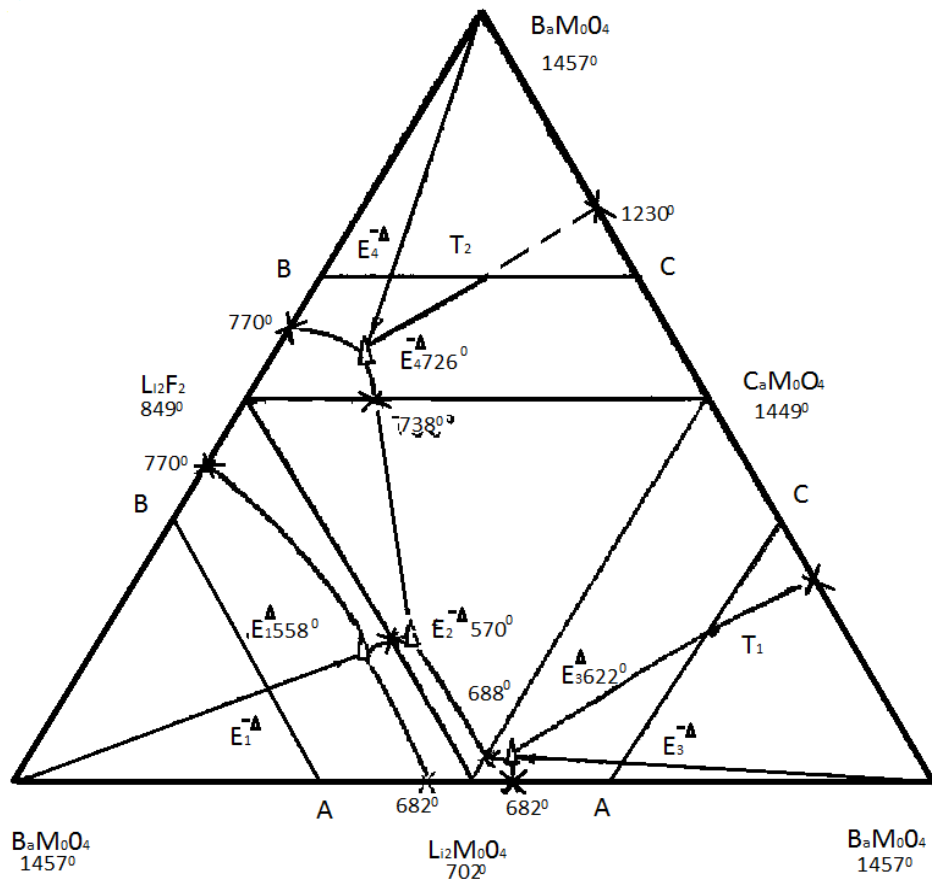


Рисунок 2.9 – Ограничающие элементы стабильного тетраэдра  $LiF_2$ - $Li_2M_0O_4$ - $Ca M_0O_4$  -  $BaM_0O_4$  и расположение в ней сечения  $ABC$

Кривая  $T_1$ - $T_2$  граничит с полем кристаллизации молибдата кальция. Из вершины молибдата бария на стороны сечения  $ABC$  нанесены точки  $\overline{E_1^A}$ ,  $\overline{E_3^A}$  и  $\overline{E_4^A}$ , являющиеся центральными проекциями соответствующих эвтектик. Рассматривая данное сечение как псевдотрехкомпонентную систему, на нем для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез  $MN$  ( $M$  –

30%  $BaMoO_4$  + 10%  $CaMoO_4$  + 60%  $Li_2MoO_4$ , N – 30%  $BaMoO_4$  + 10%  $CaMoO_4$  + 60%  $Li_2F_2$  (рисунок 2.10а).

Диаграмма состояния разреза MN, построенная по данным ДТА, представлена на рисунок 2.10б.

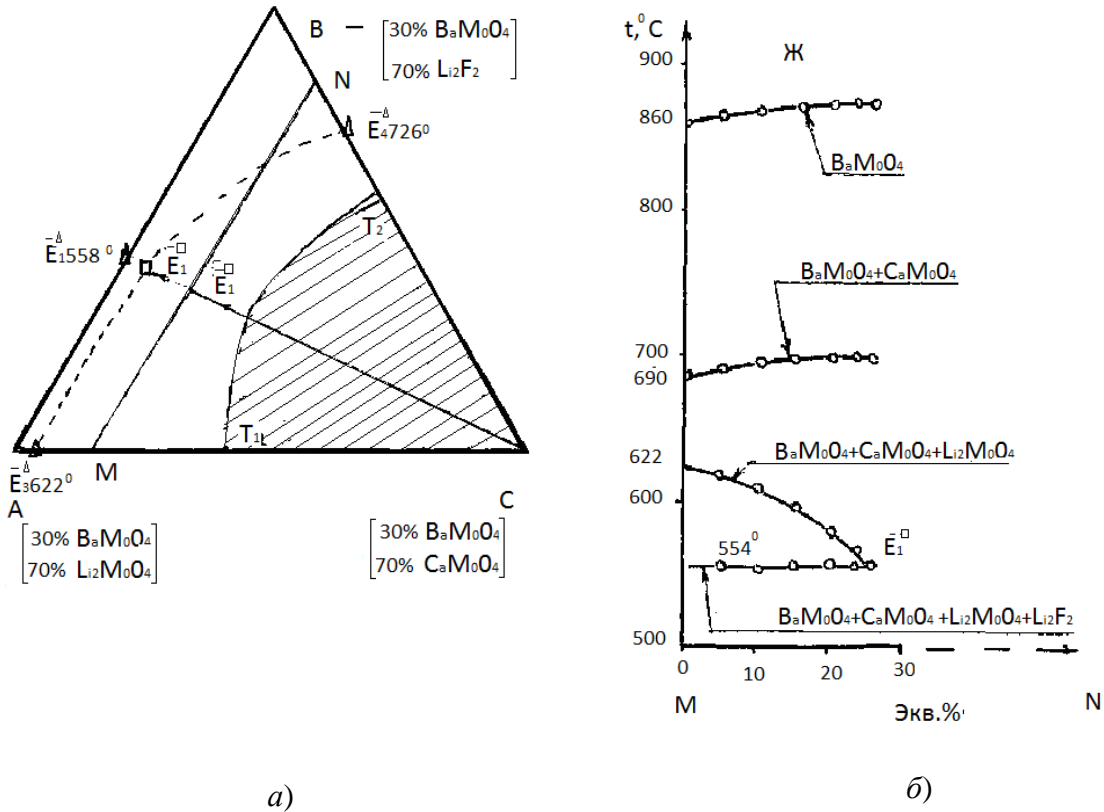
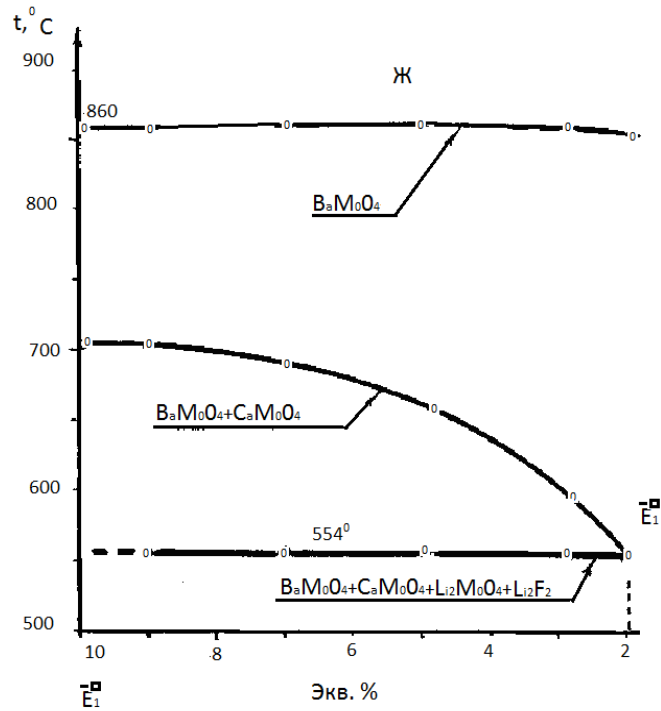
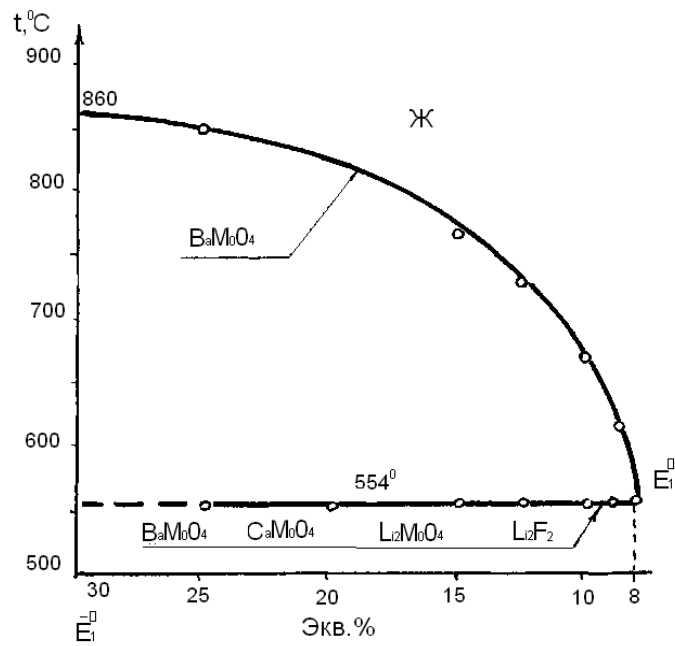


Рисунок 2.10 – Расположение политермического разреза MN в сечении ABC стабильного тетраэдра (а) и диаграмма состояния политермического разреза MN (б)

Первоначально из жидкой фазы кристаллизуется молибдат бария, в объеме кристаллизации которого расположено сечение MN, вторично – молибдат бария и молибдат кальция. Ветви третичной кристаллизации пересекаются в точке  $\bar{E}_1$  (a square symbol) на горизонтальной линии, проходящей при температуре четырехкомпонентной эвтектики. Следует отметить, что точка  $\bar{E}_1$  (a square symbol) на диаграмме состояния показывает соотношение фторида и молибдата лития в эвтектике. Изучением ДТА политермического разреза  $C \rightarrow \bar{E}_1$  (a square symbol)  $\rightarrow \bar{E}_1$  (a square symbol) выявлена точка  $\bar{E}_1$  (a square symbol) (рисунок 2.11а).



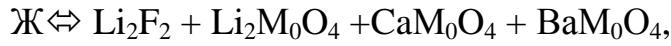
а)



б)

Рисунок 2.11 – Диаграммы состояний разрезов  $\bar{E}_1^\square \rightarrow \bar{E}_1^\square$  (а) и  $\bar{E}_1^\square \rightarrow E_1^\square$  (б)

Для состава  $\bar{E}_1^\square$  на диаграмме состояния политермического разреза  $\bar{E}_1^\square \rightarrow \bar{E}_1^\square$  вслед за первичной кристаллизацией молибдата бария наступает неинвариантный процесс,



показывающий уже соотношение фторида лития, молибдатов лития и кальция в четырехкомпонентной эвтектике.

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации молибдата бария без изменения соотношений фторида лития, молибдатов лития и кальция по разрезу  $\text{BaM}_0\text{O}_4 \rightarrow \bar{E}_1 \square \rightarrow E_1 \square$ , опущенному из вершины молибдата бария через точку  $\bar{E}_1 \square$  на основание  $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{Li}_2\text{M}_0\text{O}_4 - \text{CaM}_0\text{O}_4$  (рисунок 2.11б). Диаграмма состояния разреза  $\bar{E}_1 \square \rightarrow E_1 \square$  характеризуется пересечением кривой первичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке  $E_1 \square$ , соответствующей четырехкомпонентной эвтектике. (39%  $\text{Li}_2\text{F}_2 + 51\% \text{Li}_2\text{M}_0\text{O}_4 + 2\% \text{CaM}_0\text{O}_4 + 8\% \text{BaM}_0\text{O}_4$  при  $554^\circ\text{C}$ ).

**$\text{Li}_2\text{F}_2\text{-CaF}_2\text{-CaM}_0\text{O}_4\text{-BaM}_0\text{O}_4$  – ФЕБ II.** Для изучения стабильного тетраэдра  $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-CaF}_2\text{-CaM}_0\text{O}_4\text{-BaM}_0\text{O}_4$  выбрано двухмерное политермическое сечение RST, расположенное в объеме кристаллизации фторида кальция параллельно трехкомпонентной системе ограничения  $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-CaM}_0\text{O}_4\text{-BaM}_0\text{O}_4$  (рисунок 2.12), где каждая из вершин содержит 60%  $\text{CaF}_2$  и по 40% остальных компонентов.

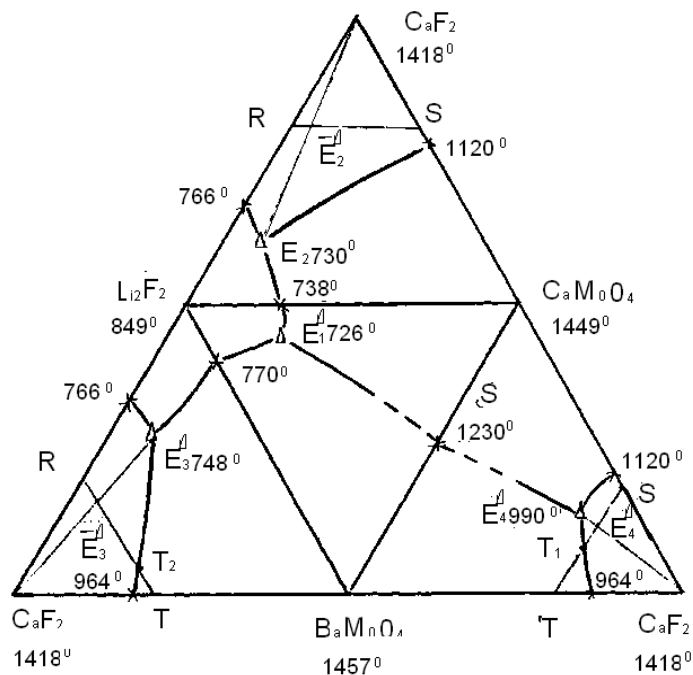


Рисунок 2.12 – Ограничающие элементы стабильного тетраэдра  $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-CaF}_2\text{-CaM}_0\text{O}_4\text{-BaM}_0\text{O}_4$  и расположение в ней сечения RST

Наиболее рациональным для экспериментального изучения в данном случае является политермический разрез F–H, который находится в объеме кристаллизации фторида кальция ( $F - 60\% \text{CaF}_2 + 20\% \text{BaM}_0\text{O}_4 + 20\% \text{CaM}_0\text{O}_4$ ,  $H - 60\% \text{CaF}_2 + 20\% \text{BaM}_0\text{O}_4 + 20\% \text{Li}_2\text{F}_2$ ) (рисунок 2.13).

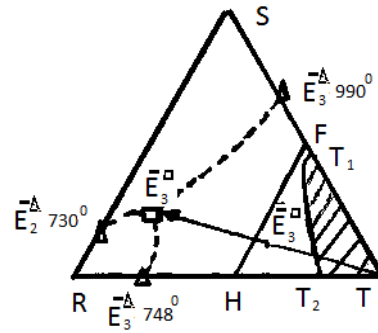


Рисунок 2.13 – Расположение политермического разреза H–F в сечении RST стабильного тетраэдра

Аналогично, изучением диаграммы состояния политермического разреза H–F выявлена центральная проекция невариантной точки  $\bar{\bar{E}}_3^{\square}$ . Центральная проекция четырехкомпонентной эвтектики  $\bar{E}_3^{\square}$  на сечение RST определялась изучением вторичного «нвариантного» разреза  $T \rightarrow \bar{\bar{E}}_3^{\square} \rightarrow \bar{E}_3^{\square}$ . А затем изучением «нвариантного» разреза  $\text{CaF}_2 \rightarrow \bar{E}_3^{\square} \rightarrow E_3^{\square}$  установлен состав четырехкомпонентной эвтектической точки:  $E_3^{\square}$  при  $720^{\circ}$  и 7%  $\text{CaF}_2$ , 25%  $\text{CaM}_0\text{O}_4$ , 9%  $\text{BaM}_0\text{O}_4$ , 59%  $\text{Li}_2\text{F}_2$  (см. рисунки 2.14, 2.15а, б).



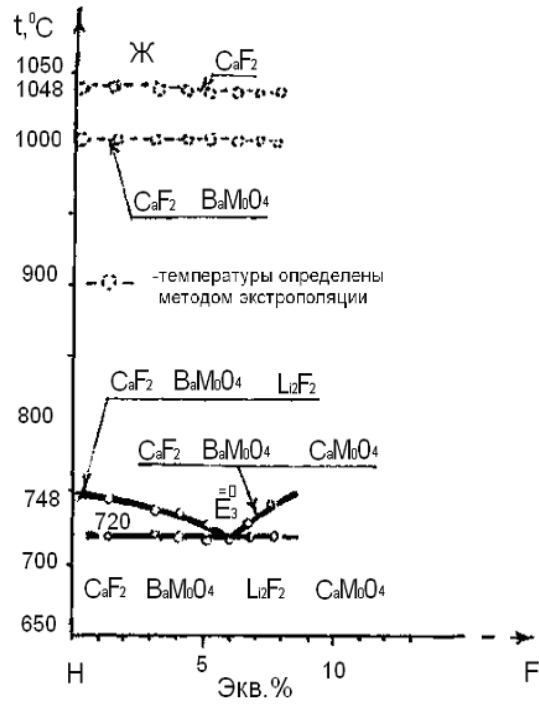
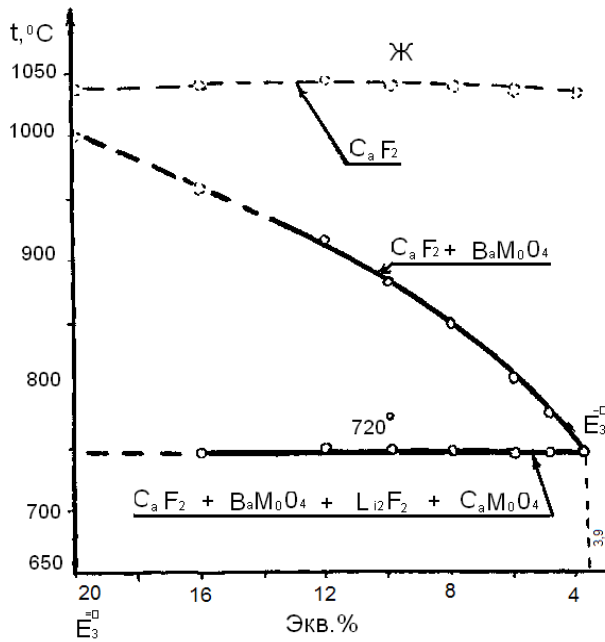
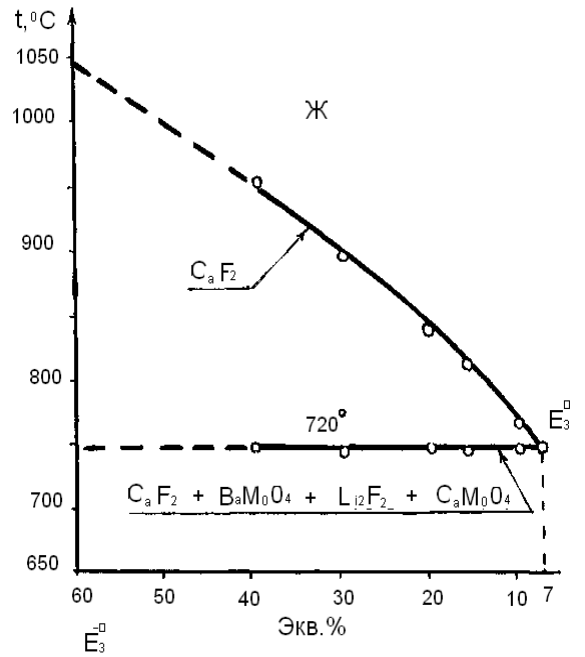


Рисунок 2.14 – Диаграмма состояния политермического разреза Н–F



а)



б)

Рисунок 2.15 – Диаграммы состояний политермических разрезов  $\bar{E}_3 \square \rightarrow \bar{E}_3 \square$  (а) и  $\bar{E}_3 \square \rightarrow E_3 \square$  (б)

**Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>- BaF<sub>2</sub>- BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub> [80]** – ФЕБЫ III и IV. Стабильный тетраэдр Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> - BaF<sub>2</sub>- BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub> состоит из двух подсистем ФЕБ III – Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub> – D<sub>12</sub> и ФЕБ IV CaF<sub>2</sub>- BaF<sub>2</sub>- BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub> –D<sub>12</sub> с общей гранью Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub> – D<sub>12</sub>. Совместное изучение указанных тетраэдров методом ПТГМ предполагает выбор такого политермического сечения, которое пересекало бы объем кристаллизации одного из компонентов в обоих смежных тетраэдрах параллельно трехкомпонентной системе ограничения. Этим требованиям отвечает сечение KLM, расположенное в объеме кристаллизации молибдата бария, и по линиям T<sub>3</sub>-T<sub>4</sub>-T<sub>5</sub>-T<sub>6</sub> пересекает объемы кристаллизации фторидов бария и кальция, соответственно (рисунок 2.16).

Однако, это не противоречит основным правилам ПТГМ, так как центральные проекции трехкомпонентных нонвариантных точек  $\bar{E}_1^{\Delta}$ ,  $\bar{E}_2^{\Delta}$ ,  $\bar{E}_3^{\Delta}$ ,  $\bar{P}^{\Delta}$  и T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>6</sub> – точки пересечения сторон KM, KL, LM с моновариантными кривыми систем ограничения спроектированы на сечение KLM из вершины молибдата бария.

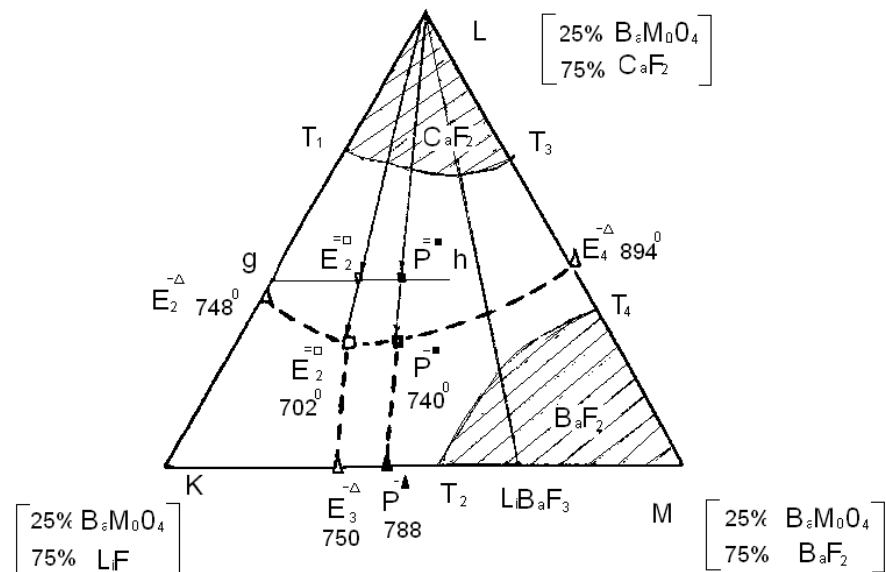


Рисунок 2.16 – Расположение политермического разреза  $g-h$  в сечении KLM стабильного тетраэдра Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>- BaF<sub>2</sub>- BaM<sub>0</sub>O<sub>4</sub>

Изучением ДТА составов, лежащих на политермическом разрезе  $g-h$  (рисунок 2.17), расположенном в объеме кристаллизации молибдата бария, выявлены  $\bar{E}_2^{\square}$  и  $\bar{P}^{\square}$ , являющиеся проекциями четырехкомпонентных эвтектики и перитек-

тики на данный разрез  $g-h$ .  $\bar{\bar{E}}_2^\square$ ,  $\bar{\bar{P}}^\square$  показывает соотношение фторидов лития и бария в четырехкомпонентных инвариантных точках  $E_2^\square$  и  $P^\square$ . Точки  $\bar{\bar{E}}_2^\square$  и  $\bar{\bar{P}}^\square$ , являющиеся проекциями четырехкомпонентных эвтектики и перитектики на сечение KLM с вершины  $BaMoO_4$ , показывающие соотношения между фторидами лития, бария и кальция в четырехкомпонентных инвариантных точках  $E_2^\square$  и  $P^\square$ , выявлены изучением ДТА разрезов  $L \rightarrow \bar{\bar{E}}_2^\square \rightarrow \bar{E}_2^\square$ , и  $L \rightarrow \bar{\bar{P}}^\square \rightarrow \bar{P}^\square$ . Составы инвариантных точек  $E_2^\square$ ,  $P^\square$  определялись постепенным уменьшением концентрации молибдата бария при постоянном сохранении ранее выявленных компонентов до пересечения линий первичной и четвертичной кристаллизаций, т. е. изучением разрезов  $BaMoO_4 \rightarrow \bar{E}_2^\square \rightarrow E_2^\square$  и  $BaMoO_4 \rightarrow \bar{P}^\square \rightarrow P^\square$ .

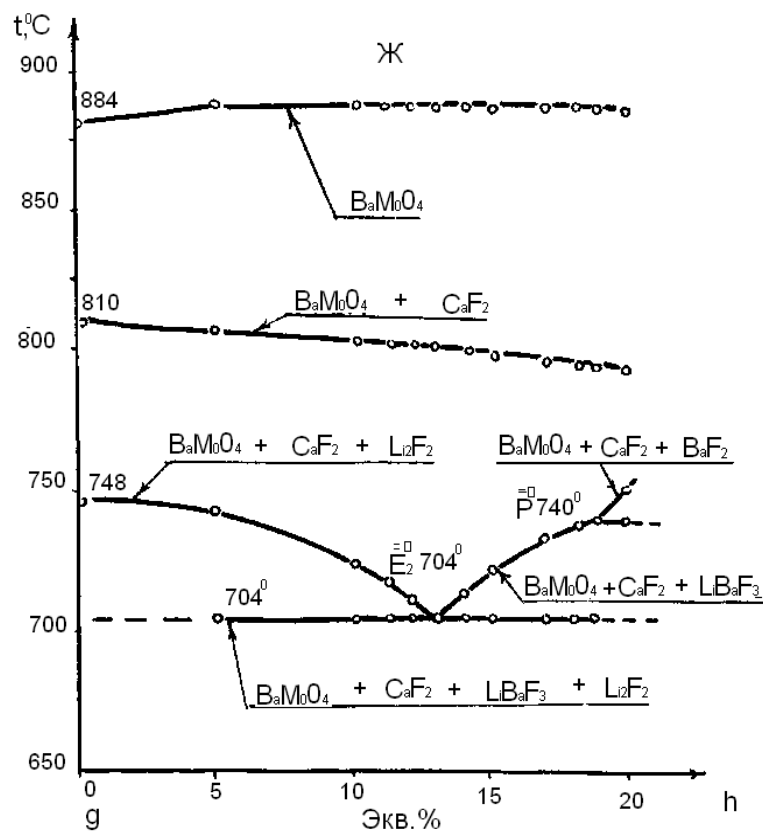


Рисунок 2.17 – Диаграмма состояния политермического разреза  $g-h$

Концентрации исходных компонентов по неинвариантным точкам, уточненные ВПА, приведены в таблице 2.14.

**Пятерная система  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$**  [71, 80]. С целью разработки нового энергоемкого фазопереходного теплоаккумулирующего материала изучена пятикомпонентная система, состоящая из фторидов лития, натрия, кальция, бария и молибдата бария  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$ .

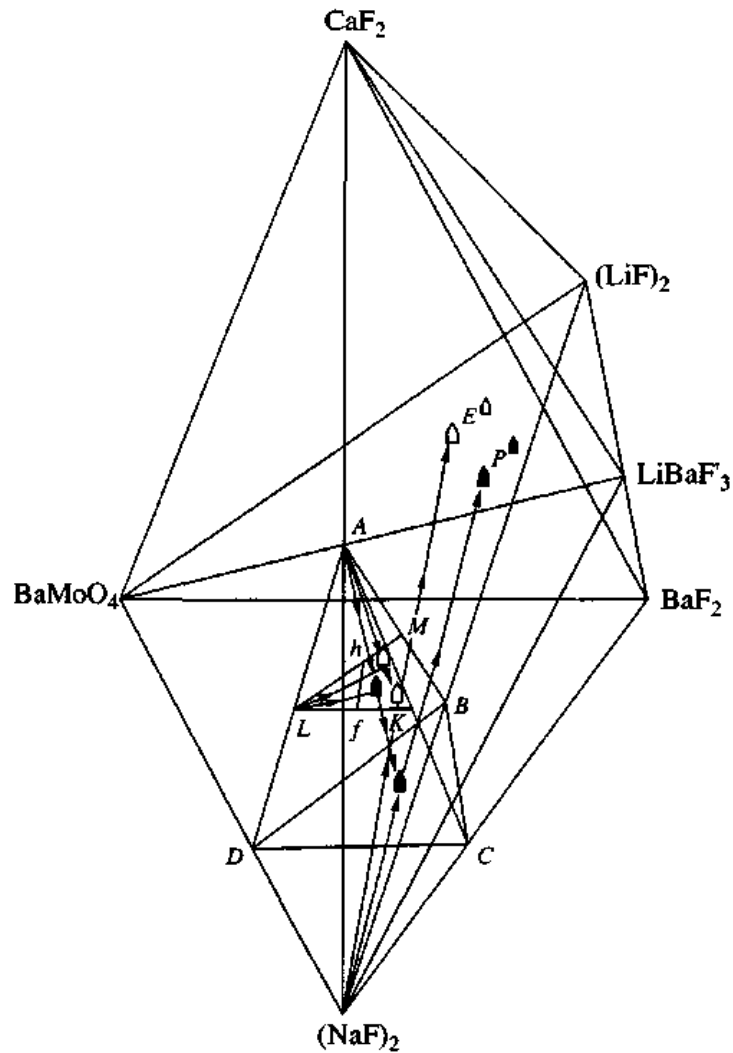


Рисунок 2.18 – Пентатопы  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$ ,  $(\text{NaF})_2 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$  и расположение политермических сечений ABCD, KLM, f-h в них

Значение теплоты фазового перехода выявленного эвтектического состава оценивалось с использованием методики количественного ДТА [240]. Погрешность измерения энтальпии плавления, установленная путем статистической обработки экспериментальных данных, составляла 9 %. Навески образцов со-

ставляли 0,4 при ВПА и 0,2 г при ДТА. Все составы приведены в эквивалентных процентах.

Концентрации исходных ингредиентов в неинвариантной точке определяли методами, описанными выше.

Два пентатопа  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$  и  $(\text{NaF})_2 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$ , выявленные в процессе дифференциации пятикомпонентной взаимной системы Li, Na, Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub> [49], для удобства проведения расчетов исследований объединены в одну пятикомпонентную систему - пентатоп  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$  (рисунок 2.18).

Анализ ограничивающих элементов пентатопа [49, 274] (рисунок 2.19) показывает, что наибольшую информацию о природе кристаллизующихся фаз дает трехмерное сечение ABCD, выбранное в гиперобъеме кристаллизации фторида натрия параллельное четырехкомпонентной системе ограничения  $(\text{LiF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$ , где каждая из вершин содержит 50% фторида натрия и по 50% остальных компонентов, соответственно (рисунки 2.18, 2.19).

На стороны сечения ABCD из вершины фторида натрия нанесены проекции трех-, а на плоскость - четырехкомпонентные неинвариантные точки (рисунок 2.20а). Рассматривая тетраэдр ABCD как псевдочетырёхкомпонентную систему, в нем для экспериментального изучения выбрано двухмерное политермическое сечение (рисунок 2.18) KLM (где K –  $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 27\%\text{BaF}_2$ , L –  $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 27\%\text{BaMoO}_4$ , M –  $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 27\%(\text{LiF})_2$ , на стороны которого из вершины тетраэдра ( $\text{CaF}_2$ ), спроецированы четырехкомпонентные неинвариантные точки (рисунок 2.20б). В нем для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез h-f (где h –  $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 10,8\text{BaMoO}_4 + 16,2(\text{LiF})_2$ , f –  $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 10,8\text{BaMoO}_4 + 16,2\text{BaF}_2$  (рисунок 2.20б).

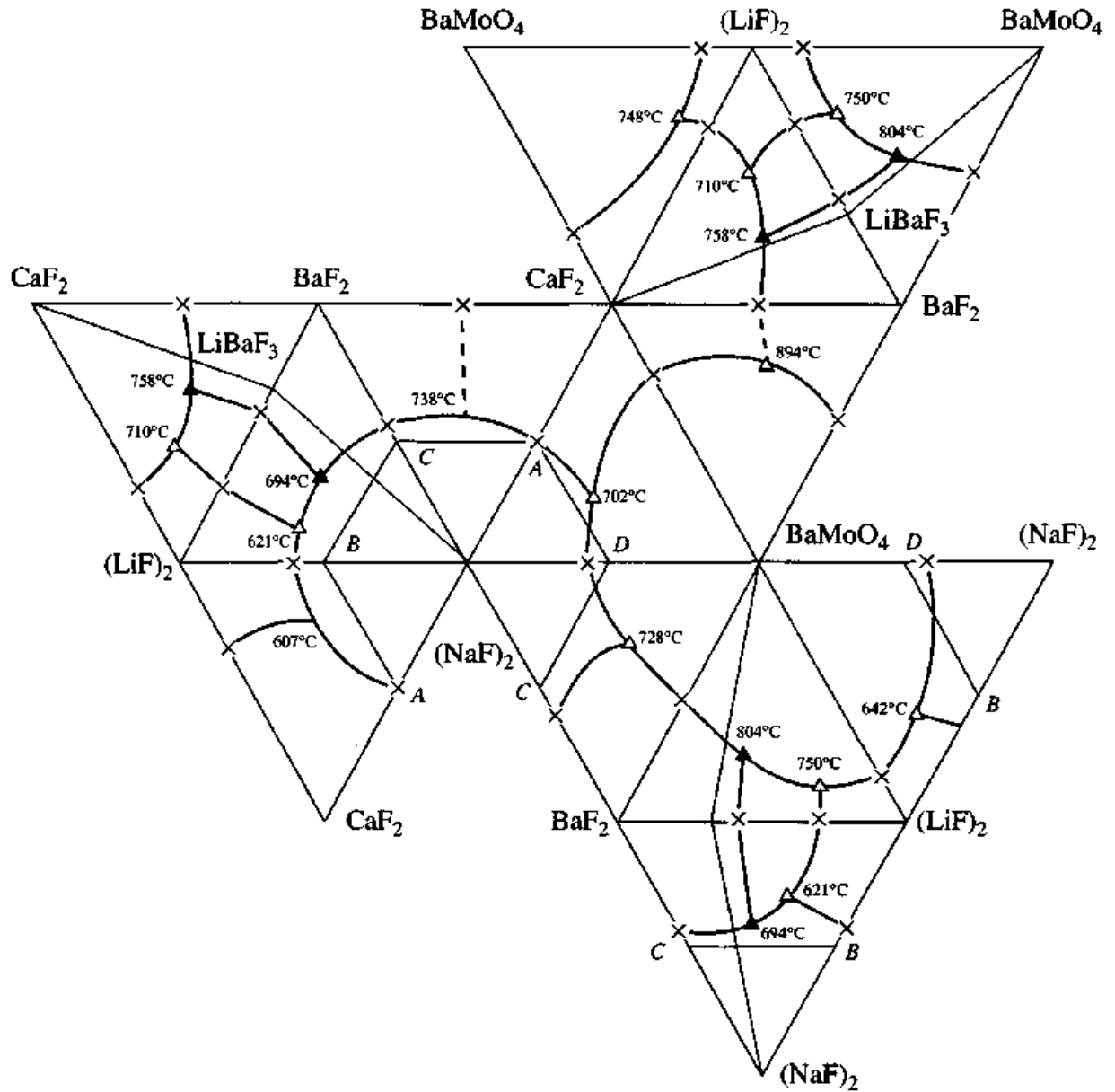


Рисунок 2.19 – Ограничающие элементы пентатопы  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$

Диаграмма состояния политермического разреза h–f характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и пересечением ветвей: четвертичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке, показывающей соотношение двух компонентов в пятикомпонентной эвтектике  $\overset{\equiv}{E}^\diamond$  (рисунок 2.21a) и четвертичной кристаллизации с перитектической прямой в точке, показывающей соотношение двух компонентов в пятикомпонентной перитектике  $\overset{\equiv}{P}^\diamond$  (рисунок 2.21a).

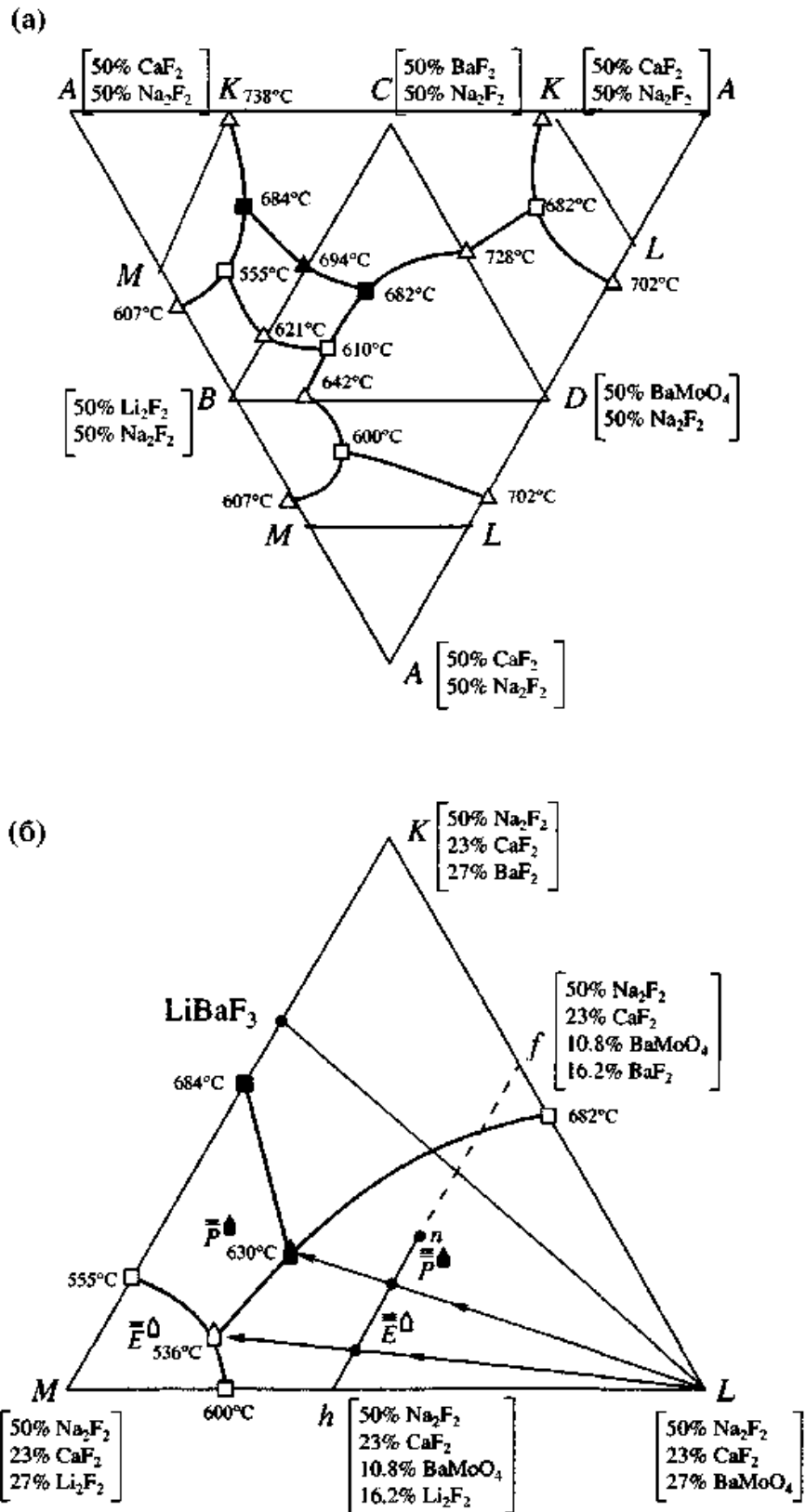


Рисунок 2.20 – Трехмерное ABCD (а) и двухмерное KLM (б) политермические сечения системы  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$

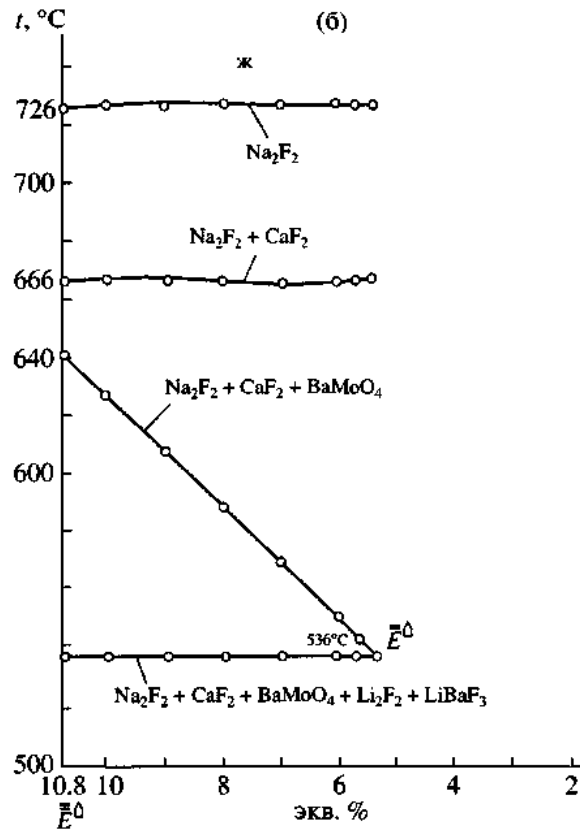
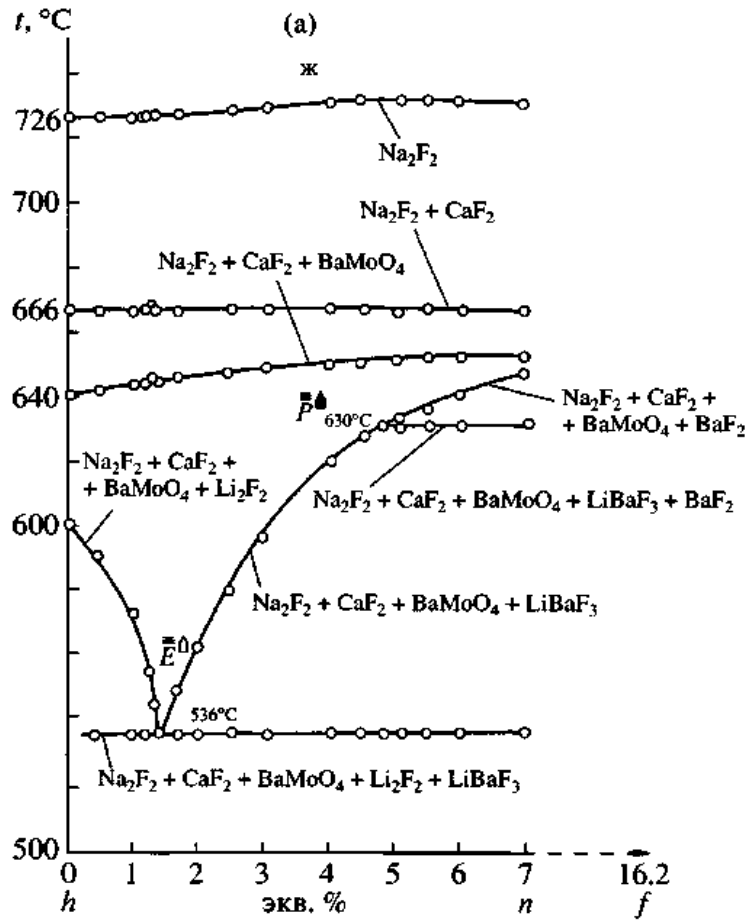


Рисунок 2.21 – Диаграммы состояний политермических разрезов  $h-f$  (а) и  $\bar{E}^\Delta \rightarrow \bar{E}^\Delta$  (б)



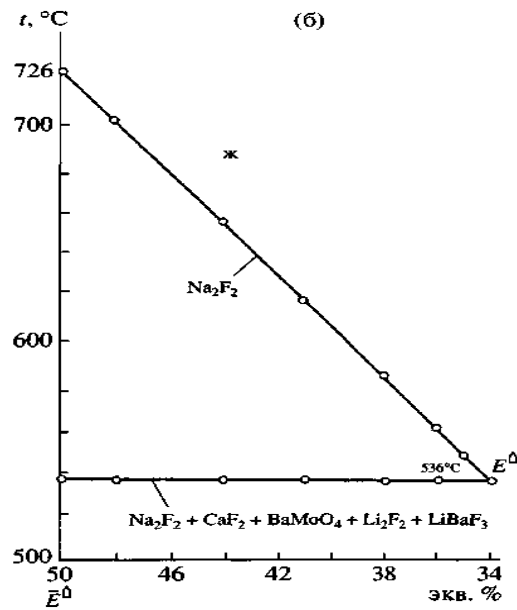
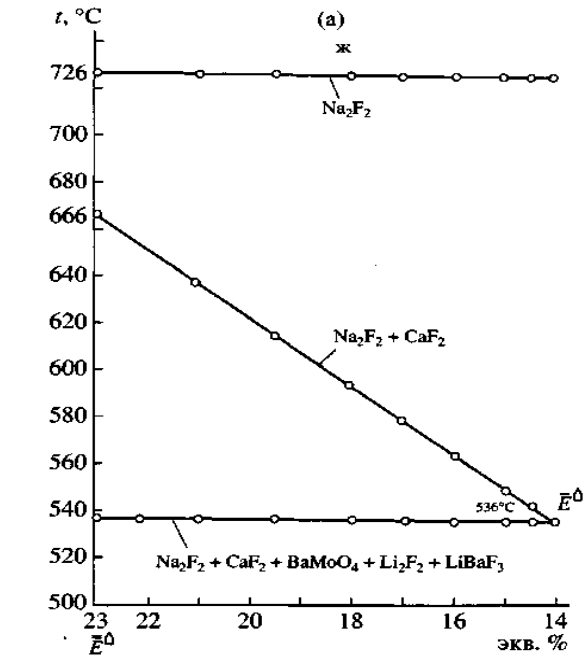


Рисунок 2.22 – Диаграммы состояний политермических разрезов  $\bar{E}^{\Delta} \rightarrow \bar{E}^{\Delta}$  (а) и  $\bar{E}^{\Delta} \rightarrow E^{\Delta}$  (б)

Содержание молибдата бария, фторидов кальция и натрия в эвтектике определено последовательным изучением одномерных политермических разрезов  $\bar{E}^{\Delta} \rightarrow \bar{E}^{\Delta}$  (рисунок 2.21б),  $\bar{E}^{\Delta} \rightarrow \bar{E}^{\Delta}$  (рисунок 2.22а), и  $\bar{E}^{\Delta} \rightarrow E^{\Delta}$  (рисунок 2.22б).

Выявленная таким образом пятикомпонентная эвтектика Е плавится при 536°C, содержит экв.‰: (LiF)<sub>2</sub> – 36,1; (NaF)<sub>2</sub> – 34; CaF<sub>2</sub> – 18,5; BaF<sub>2</sub> – 3,3; BaMoO<sub>4</sub> – 8,1.

Аналогично, последовательным изучением одномерных политермических разрезов, выявлен состав и температура пятикомпонентной перитектики. Он составляет:  $(\text{LiF})_2$  – 25,3%;  $(\text{NaF})_2$  – 36%;  $\text{CaF}_2$  – 21,8%;  $\text{BaF}_2$  – 7,6%;  $\text{BaMoO}_4$  – 9,3% и плавится при температуре 630°C.

Энтальпия плавления, данного пятикомпонентного эвтектического состава, определенная количественным ДТА, составляет 653 кДж/кг.

Выявленный эвтектический состав можно считать перспективным для использования в качестве фазопереходного теплоаккумулирующего материала [145, 149].

Аналогично с привлечением комплекса методов физико-химического анализа нами впервые экспериментально изучены и другие системы, входящие в  $\text{Li,Na,Ca,Ba}/\text{F,MoO}_4$ . Полученные данные, перспективные для практического применения, приведены в таблице 2.5.

На основе экспериментальных и теоретических данных получен комплексный чертеж общей компактной развертки ограничивающих элементов системы  $\text{Li,Na,Ca,Ba}/\text{F,MoO}_4$  и подтверждена матрица смежности системы (таблица 2.2), которая, в свою очередь, является основой для выявления химических реакций протекающих в данной МКС.

Все методы расчёта теплоёмкости жидкой фазы эвтектических составов обеспечивают вполне удовлетворительную точность – 7,5 – 9 % [223].

Таким образом, при отсутствии экспериментальных данных существует ряд расчетных формул, способных с достаточной точностью оценить теплоемкости как твердой, так и жидкой фаз, что позволяет приблизительно описывать теплобаланс ТА практически для любого соединения, используемого в качестве ТАМ (см. раздел 1.5.2).

Теплоемкости составов, приведенных в таблице 2.5, определяли по правилу аддитивности с использованием весовых долей компонентов.

Составы эвтектик проверялись на цикличность – нагревая и охлаждая до температур  $T_{\text{пл}} \pm 50$  °С 25 – 30 раз. При этом пики диаграмм на ДТА не изменялись.

Выявленные эвтектические составы (таблица 2.5), согласно [45, 149], можно считать перспективными для использования в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица 2.5 – Составы эвтектик МКС, входящих в Li, Na, Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub>, и их термодинамические свойства

Компоненты системы	Состав эвтектики, соответ- ственно, в эквивалентных %					Состав эвтектики, соответ- ственно, в весовых %					t <sub>плавления</sub> , °C	ΔH <sub>пл</sub> кДж/кг, (получе- ны экспе- римен- тально)	C <sub>p</sub> , кДж/кг·К, (рас- четные данные)	
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			Твердая фаза, t = 298°С	Жидкая фаза, t =t <sub>плавления</sub>
(LiF) <sub>2</sub> - CaMoO <sub>4</sub>	72	28	-	-	-	40	60	-	-	-	738	770	1,06	1,45
(LiF) <sub>2</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	82,5	17,5	-	-	-	45,1	54,9	-	-	-	770	782	0,99	1,40
(LiF) <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	15	85	-	-	-	4,3	95,7	-	-	-	558	462	0,73	0,98
(LiF) <sub>2</sub> - CaMoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	68	22	10	-	-	32,4	40,4	27,2	-	-	726	655	0,93	1,25
(LiF) <sub>2</sub> - CaF <sub>2</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	57	33	10	-	-	34,8	30,3	34,9	-	-	748	625	0,98	1,42
(LiF) <sub>2</sub> - Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	40	52	8	-	-	15,4	67	17,6	-	-	558	430	0,95	1,18
(LiF) <sub>2</sub> - BaF <sub>2</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	61	28	11	-	-	28	43,2	28,8	-	-	750	604	0,76	1,10
(LiF) <sub>2</sub> - Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - CaMoO <sub>4</sub>	40	58	2	-	-	16,5	80,3	3,2	-	-	570	320	1,03	1,28
(LiF) <sub>2</sub> - CaF <sub>2</sub> - CaMoO <sub>4</sub>	68	12	20	-	-	41,7	11,1	47,2	-	-	730	694	1,09	1,53
(LiF) <sub>2</sub> - Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	5	52	43	-	-	1,4	49,8	48,8	-	-	424	420	0,82	1,01
(LiF) <sub>2</sub> - (NaF) <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	4	11	85	-	-	1,1	5,0	93,9	-	-	550	410	0,72	0,97
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - CaMoO <sub>4</sub>	53	43	4	-	-	48,8	47	4,2	-	-	442	189	0,80	0,98
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	51,2	41,8	7	-	-	45,4	43,9	10,7	-	-	432	199	0,77	0,94
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - CaMoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	91	2	7	-	-	86,4	2,2	11,4	-	-	622	236	0,86	1,00
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - CaMoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	49	41	4	6	-	43,6	43,2	4,1	9,1	-	428	203	0,77	0,94
(LiF) <sub>2</sub> - Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - CaMoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	39	51	2	8	-	14,8	64,9	2,9	17,4	-	554	333	0,94	1,17
(LiF) <sub>2</sub> - CaF <sub>2</sub> - BaF <sub>2</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	49	25	23	3	-	27	20,7	42,8	9,5	-	704	528	0,83	1,23
(LiF) <sub>2</sub> - CaF <sub>2</sub> - CaMoO <sub>4</sub> - BaMoO <sub>4</sub>	59	7	25	9	-	27,1	4,9	44,3	23,7	-	724	609	0,89	1,20
(LiF) <sub>2</sub> - (NaF) <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> - BaF <sub>2</sub> - Ba- MoO <sub>4</sub>	36,1	34	18,5	3,3	8,1	20,4	31,2	15,8	6,3	26,3	536	655	0,96	1,40

## 2.5 Экспериментальное исследование системы NaF-NaCl-NaNO<sub>3</sub>

Дополнительно с целью поиска энергоемких фазопереходных ТАМ впервые нами исследована тройная система NaF- NaCl- NaNO<sub>3</sub> [39].

**NaF- NaCl- NaNO<sub>3</sub>** [39]. Концентрации исходных ингредиентов в нонвариантной точке определяли методами, описанными выше.

С целью разработки нового фазопереходного теплоаккумулирующего материала изучена данная тройная система, состоящая из фторида, хлорида и нитрата натрия.

В качестве исходных веществ использовали NaF, NaCl, NaNO<sub>3</sub> марки «х.ч.» с температурами плавления 996, 800 и 307<sup>0</sup>С, соответственно. При этом обеспечивали линейный нагрев со скоростью 15 град/мин.

Погрешность измерения энтальпии плавления, установленная путем статистической обработки экспериментальных данных, составляла 9%. Навески образцов составляли 0,4 при ВПА и 0,2 г при ДТА.

Огранивающие двойные системы: NaF- NaCl [274] – эвтектика при 675<sup>0</sup>С и 33,5% NaF; NaCl- NaNO<sub>3</sub> [274] –эвтектика при 304<sup>0</sup>С и 11,78% NaCl; NaF- NaNO<sub>3</sub> [274] – эвтектика при 304<sup>0</sup>С и 3,5%NaF (рисунок 2.23).

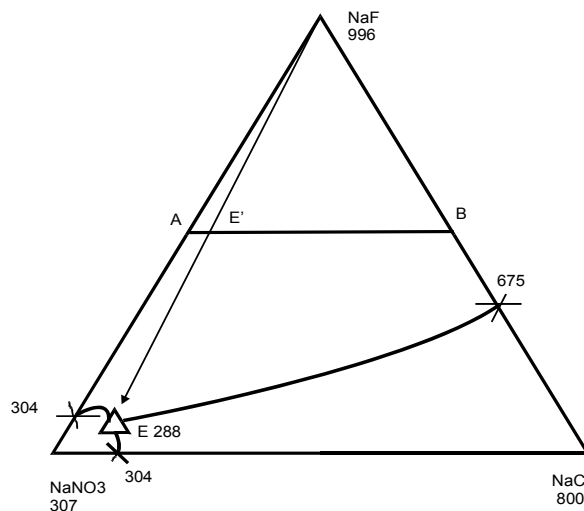


Рисунок 2.23 – Диаграмма состояния системы NaF - NaCl - NaNO<sub>3</sub>

Топологический анализ огранивающих элементов данных систем позволяет предположить, что она относится к системам эвтектического типа. Поэтому, для

определения состава невариантной точки выбран одномерный политермический разрез АВ (рисунок 2.23) (где А – 50% NaF + 50%NaNO<sub>3</sub>; В – 50%NaF + 50% NaCl).

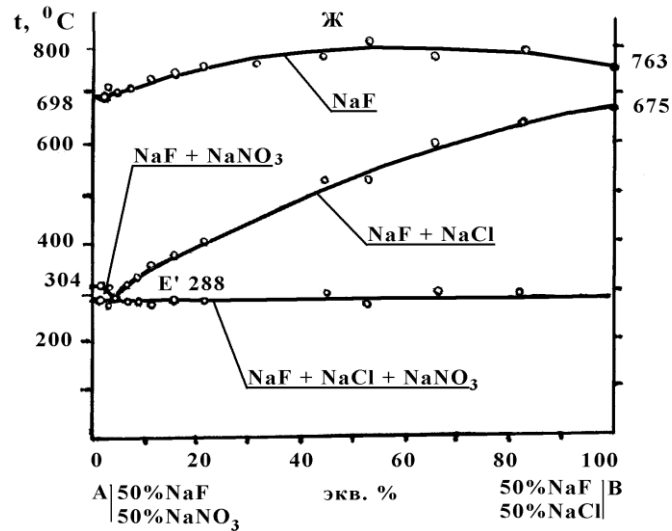


Рисунок 2.24 – Диаграмма состояния политермического разреза А–В

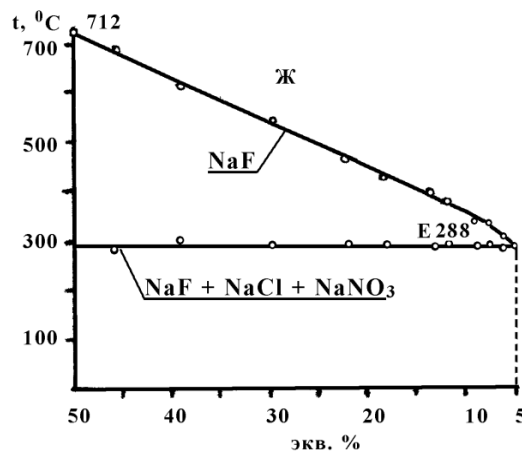


Рисунок 2.25 – Диаграмма состояния политермического разреза E' – E

Последовательно изучив методом ДТА составы, расположенные на разрезе АВ, выявили точку E' (рисунок 2.24), являющуюся проекцией эвтектики из полюса кристаллизации NaF. Изучением невариантного разреза, проведенного из полюсакристаллизации NaF через точку E' (рисунки 2.23, 2.25), определили состав невариантной точки E (3% NaF; 91%NaNO<sub>3</sub>; 6%NaCl) и температуру плавления 288°C.

Теплота фазового перехода данного состава – 224 кДж/кг.

## **2.6 Алгоритм и методика выявления термохимических реакций в многокомпонентных системах в зависимости от температуры и проверка их адекватности**

Литературный анализ [3, 103, 109, 119, 121, 124, 131, 170, 184, 231, 244 – 246, 248, 264, 265, 299] показывает, что ни один из приведенных алгоритмов не учитывает температурного влияния на направленность протекания реакций в МКС, не предусмотрены автоматизированные расчеты тепловых эффектов реакций в зависимости от температуры и объемных изменений при реакциях.

В связи с вышеизложенным возникла необходимость в разработке нового алгоритма описания химических и термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах с учетом перечисленных недостатков, и составления по нему программы, которая позволила бы оперативно выявлять возможные химические и термохимические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах с любым числом соединений и в зависимости от температуры.

Описание химических процессов в строительном производстве также имеет большое значение [254].

На рисунке 2.26 приведен новый алгоритм описания химических и термохимических реакций в МКС в зависимости от температуры, определения температуры, при которой тепловые эффекты реакций принимают максимальные значения, и оптимального способа получения химических соединений.

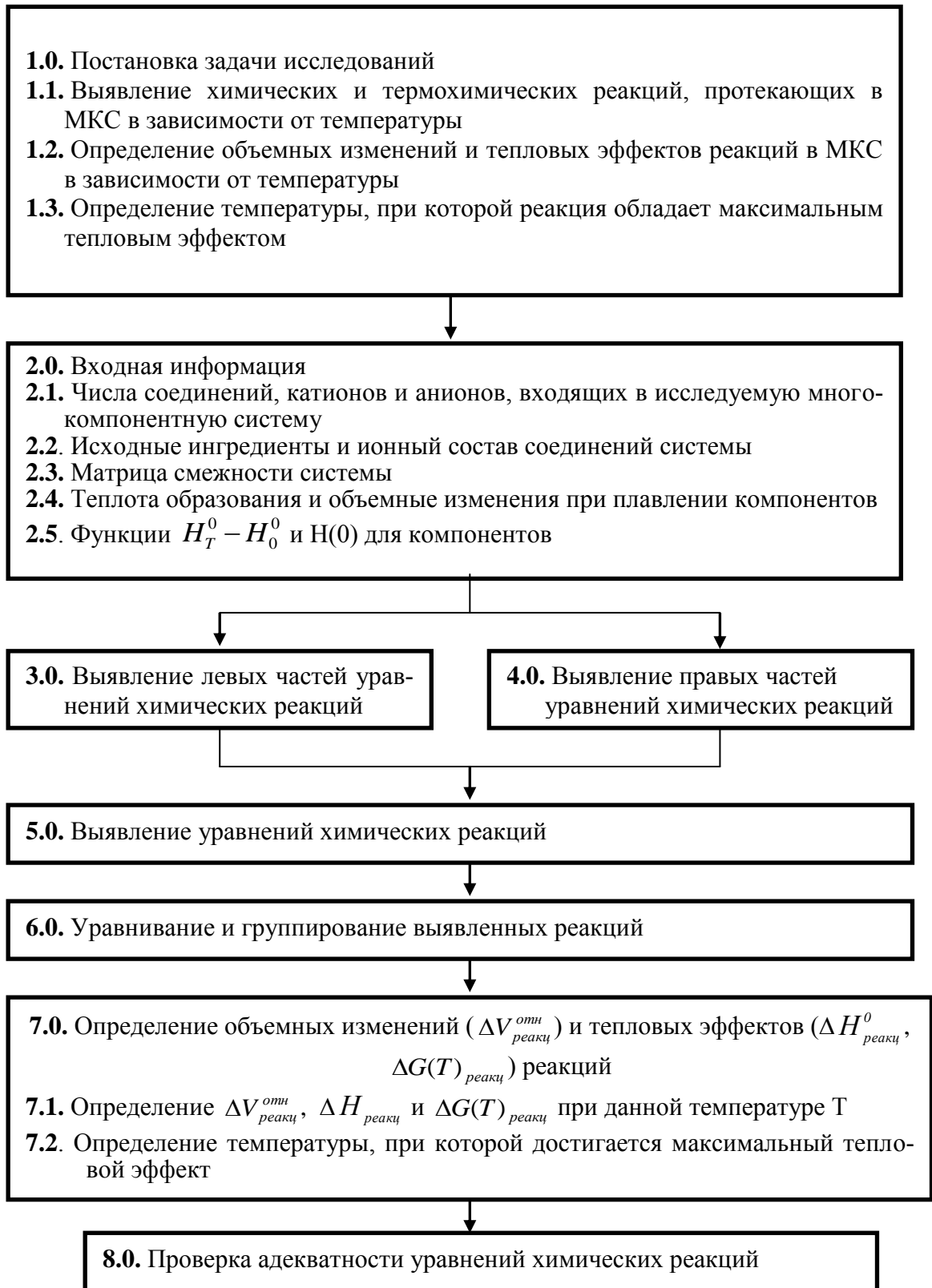


Рисунок 2.26 – Алгоритм описания химических и термохимических реакций в МКС в зависимости от температуры

**(1.0). Постановка задачи исследований.** Выявление химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры  $T$ . Определение направленности протекания реакций в МКС в зависимости от температуры. Определение температуры, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом, и объемных изменений при химических превращениях.

**(2.0). Входная информация.** Числа соединений, катионов и анионов, входящих в исследуемую многокомпонентную систему. Исходные ингредиенты и ионный состав соединений системы. Матрица смежности системы. Теплота образования компонентов. Температурная функция  $H_T^0 - H_0^0$ , определяющая изменение энтальпии при переходе от 0 К к температуре  $T$ .

**(3.0). Методика выявления левых частей уравнений химических реакций.** Левые части уравнений химических реакций  $n$ -компонентных взаимных систем выявляются в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по  $n - 1$ ,  $n - 2$  компонентов строки и столбцов, которым соответствуют индексы «0» в матрице инцидентий при наличии в формируемых сочетаниях всех ионов, составляющих  $n$ -компонентные взаимные системы. Допускается наличие связей, т.е. «1» в перебираемых сочетаниях в количестве до  $n - 2$ . Задают «маски» 0-1, 00-11, 01-11, и т.д.

Необходимым и достаточным условием принадлежности формируемых согласно данному правилу сочетаний к левым частям уравнений химических реакций  $n$ -компонентной взаимной системы является наличие всех ионов, входящих в данную  $n$ -компонентную взаимную систему.

**(4.0). Методика выявления правых частей уравнений.** Правые части уравнений химических реакций  $n$ -компонентных взаимных систем выявляются в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по  $n - 1$ ,  $n - 2$  компонентов строки и столбцов, которым соответствуют индексы «1» в матрице инцидентий при



наличии в формируемых сочетаниях всех ионов, составляющих  $n$ -компонентные взаимные системы.

Необходимым и достаточным условием принадлежности формируемых согласно данному правилу сочетаний к правым частям уравнений химических реакций  $n$ -компонентной взаимной системы является наличие всех ионов, входящих в данную  $n$ -компонентную взаимную систему.

**(5.0). Методика выявления уравнений химических реакций.** Выявление уравнений химических реакций осуществляется сопоставлением выявленных наборов левых и правых частей.

При сопоставлении выявленных наборов левых и правых частей уравнений химических реакций должны соблюдаться следующие условия:

1. наличие в обеих сопоставляемых частях одних и тех же ионов;
2. отсутствие в сопоставляемых левых и правых частях одинаковых фаз;
3. возможность уравнивания смоделированных реакций.

**(6.0). Уравнивание и группирование выявленных химических реакций.** Уравнивание описываемых реакций осуществляется решением систем математических уравнений с  $2(n - 1)$ ,  $2(n - 2)$  неизвестными – коэффициентами перед соединениями, составляющими левые и правые части уравнений.

Математические уравнения, из которых составляется система, составляются методом уравнивания ионного баланса исходных веществ и продуктов реакции [265]. Стехиометрические коэффициенты находятся решением систем линейных уравнений (СЛАУ) методом Жордана-Гаусса [327]. СЛАУ составляются по каждому катиону и аниону, принимая за неизвестные стехиометрические коэффициенты.

Если количество неизвестных больше ионов, участвующих в химической реакции, то система математических уравнений решается, придавая значения неизвестным коэффициентам, стоящим перед одним или двумя соединениями, до первого минимального значения, при котором система будет иметь целочисленное решение. Причем верхний предел придаваемых значений неизвестным коэф-

фициентам задается в компьютерной программе и ее можно увеличить до бесконечности, только при этом программа будет работать медленно.

Выявленные уравнения химических реакций группируются по числу компонентов, т. е. выдают отдельно реакции, протекающие в трех-, четырех-, пяти- и т. д. системах, входящих в данную  $n$ -компонентную систему.

Группирование уравнений производится по общей формуле:

$$K = N_{КАТ} + N_{АН} - 1, \quad (2.5)$$

где  $N_{КАТ}$  – число разных катионов в системе;  $N_{АН}$  – число разных анионов в системе.

Число возможных случаев определяется по решению уравнения (2.5), если принять  $N_{КАТ}$  и  $N_{АН}$  за неизвестные. Придавая сначала значения, начиная с 2 и выше  $N_{КАТ}$ , находят все возможные решения для  $N_{АН}$ . И наоборот, придавая значения  $N_{АН}$  начиная с 2 и выше, находят все возможные значения  $N_{КАТ}$ .

Для трехкомпонентных взаимных систем согласно (2.5) возможен только один случай – 2 разных катиона ( $N_{КАТ} = 2$ ) и 2 разных аниона ( $N_{АН} = 2$ ), так как уравнение имеет одно решение  $3 = 2 + 2 - 1$ ,

$$K//A - 2//2.$$

Для четырехкомпонентных взаимных систем уравнение (2.5) имеет два решения:  $4 = 3 + 2 - 1$ ;  $4 = 2 + 3 - 1$ .

$$K//A - 3//2, 2//3.$$

Для пятикомпонентных систем:  $5 = 4 + 2 - 1$ ;  $5 = 2 + 4 - 1$ ;  $5 = 3 + 3 - 1$ .  
 $K//A - 4//2, 2//4, 3//3$  и так далее для  $n$ -компонентных систем.

По формуле (2.5) компьютер при переборе соединений в сочетании «0» для левых частей уравнений химических реакций и с «1» для правых частей уравнений производит сортировку и выдачу уравнений по компонентности.

Предложенная методика и программа позволяет описывать всевозможные реакции полного обмена для любой точки диаграммы составов МКС по заданным левым или правым частям уравнений. Для этого в исходную информацию вводят любую левую часть, тогда программа находит всевозможные правые части для

нее. Или наоборот, вводят любой состав правой части, тогда программа находит всевозможные реакции полного обмена для данной правой части.

Например, для реакции  $BX + AY_2 = BY_2 + AX$  при необходимости поиска правой части уравнения по данной, например, левой  $0,7BX + 0,3AY_2 = \dots$  вводят исходную информацию в виде:

$B7X7, A3Y6, BY2, AX.$

А если надо найти левую часть уравнения для правой, например, следующего состава  $0,4 BY_2 + 0,6AX$ , вводят исходную информацию:

$BX, AY2, B4Y8, A6X6.$

Для расчета тепловых эффектов этих реакций (для данной левой или правой частей) значения вводимой теплоты образования компонентов умножают на соответствующие коэффициенты.

#### **(8.0). Проверка адекватности уравнений химических реакций.**

Адекватность уравнений проверяется экспериментальными исследованиями фазовых равновесий, РФА и значениями тепловых эффектов реакций, т. е. знаком  $\Delta G(T)$ .

### **2.7 Определение тепловых эффектов реакций в многокомпонентных системах в зависимости от температуры**

Тепловой эффект реакции при произвольной температуре может быть рассчитан по известным термодинамическим соотношениям, если для каждого компонента (как в продуктах, так и в исходных веществах – реагентах) заданы энтальпия образования  $\Delta_f H^0(0)$  при 0К и температурная функция  $H_T^0 - H_0^0$ . Для всех соединений, используемых в разработанной программе, обе эти величины можно принять по данным фундаментального справочника [287, 288] или из базы данных ИВТАНТЕРМО. Величина теплового эффекта вычисляется по формуле

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \left[ \sum_{i=1}^k X_i \Delta_f H^0(0)_i^{\text{прод}} + \sum_{i=1}^k X_i (H_T^0 - H_0^0)_i^{\text{прод}} \right] - \left[ \sum_{j=1}^n X_j \Delta_f H^0(0)_j^{\text{исх}} + \sum_{j=1}^n X_j (H_T^0 - H_0^0)_j^{\text{исх}} \right], \quad (2.6)$$

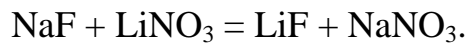
где  $X_i, X_j$  стехиометрические коэффициенты для продуктов и исходных компонентов в уравнении реакции. Температурную функцию  $H_T^0 - H_0^0$  удобно задавать в программе в виде полинома, использованного в базе данных (БД) ИВТАНТЕРМО

$$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = h_1 + h_2/x^2 + h_3/x + h_4 \times x + h_5 \times x^2 + h_6 \times x^3, x = 10^{-4} \times T \quad (2.7)$$

Поскольку теплота реакции, так же как энтальпии образования заданы в кДж/моль, а функция (2.7) в Дж/(моль·К), расчетная формула (2.6) записывается в виде

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \left[ \sum_{i=1}^k X_i \Delta_f H^0(0)_i^{\text{прод}} + \frac{T}{1000} \times \sum_{i=1}^k X_i \left( \frac{H_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i^{\text{прод}} \right] - \left[ \sum_{j=1}^n X_j \Delta_f H^0(0)_j^{\text{исх}} + \frac{T}{1000} \times \sum_{j=1}^n X_j \left( \frac{H_T^0 - H_0^0}{T} \right)_j^{\text{исх}} \right]. \quad (2.8)$$

Рассмотрим, например, расчет теплового эффекта для реакции:



Значение теплового эффекта реакции при  $T = 298,15$  К определяется по стандартным теплотам образования соединений, входящих в реакцию (при  $T = 298,15$  К), которые даны в [287].

$$-\Delta H_{\text{реакц}} = (618,3 + 467,7) - (576,6 + 482,7) = 26,7 \text{ кДж/моль}$$

Для расчета по формуле (2.8) берем из справочника:

$$-\Delta_f H^0(0)_{\text{NaF}} = 574,21 \text{ кДж/моль};$$

$$-\Delta_f H^0(0)_{\text{LiF}} = 615,73 \text{ кДж/моль};$$

$$-\Delta_f H^0(0)_{\text{NaNO}_3} = 461,11 \text{ кДж/моль};$$

$$-\Delta_f H^0(0)_{\text{LiNO}_3} = 473,51 \text{ кДж/моль}.$$

Полиномы, определяющие температурную зависимость функции  $H_T^0 - H_0^0$ , можно принять из БД ИВТАНТЕРМО:

<b>NaF(c)</b>					
[H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x <sup>2</sup> +h3/x+h4*x+h5*x <sup>2</sup> +h6*x <sup>3</sup> , x=T/10000 (J/mol)					
Tmin	298,15	1269			
Tmax	1269	3800			
h1	6,0378E+1	7,01E+1			
h2	9,155E-3	0,0E+0			
h3	-1,202378E+0	9,867132E-1			
h4	-8,1885E+1	0,0E+0			
h5	6,089E+2	0,0E+0			
h6	0,0E+0	0,0			
<b>LiF(c)</b>					
[H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x <sup>2</sup> +h3/x+h4*x+h5*x <sup>2</sup> +h6*x <sup>3</sup> , x=T/10000 (J/mol)					
Tmin	298,15	1122			
Tmax	1122	3500			
h1	4,4561E+1	6,38E+1			
h2	6,17E-3	0,0E+0			
h3	-9,497756E-1	5,863E-1			
h4	6,751E+1	0,0E+0			
h5	5,793333E+1	0,0E+0			
h6	0,0E+0	0,0E+0			
<b>NaNO3(c)</b>					
[H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x <sup>2</sup> +h3/x+h4*x+h5*x <sup>2</sup> +h6*x <sup>3</sup> , x=T/10000 (J/mol)					
Tmin	298,15	500	549	579,6	
Tmax	500	549	579,6	2500	
h1	-4,93991E+2	2,2289E+2	1,4E+2	1,41E+2	
h2	0,0E+0	0,0E+0	0,0E+0	0,0E+0	
h3	4,546174E+0	1,767056E-1	-2,724211E+0	-1,277171E+0	
h4	2,288608E+4	-7,2888E+3	0,0E+0	0,0E+0	
h5	-3,988288E+5	8,			
<b>LiNO3(c)</b>					
[H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x <sup>2</sup> +h3/x+h4*x+h5*x <sup>2</sup> +h6*x <sup>3</sup> , x=T/10000 (J/mol)					
Tmin	298,15	526			
Tmax	526	2000			
h1	8,7544E+1	1,49E+2			
h2	0,0E+0	0,0E+0			
h3	-1,228208E+0	-1,689909E+0			
h4	-3,92785E+2	0,0E+0			
h5	9,328767E+3	0,0E+0			
h6	0,0E+0	0,0E+0			

Введением данной исходной информации и матрицы инцидентий программа рассчитала тепловой эффект по формуле (2.8) при температуре 298,15К (для проверки погрешности). Он, согласно расчетам по программе, составляет 24,95 кДж/моль.

Погрешность составляет  $26,7 - 24,95 = 1,75$  кДж/моль. Погрешность в пределах допустимого, если учесть, что справочные данные по энтальпии в [287] и БД даются с погрешностью  $\pm 3,00$  кДж/моль.

Разработанная программа является универсальной, так как она определяет и объемные изменения систем при химических превращениях.

Разработанная программа является универсальной, так как она определяет и объемные изменения систем при химических превращениях.

**Объемные изменения** при химических реакциях определяются вводом информации по относительным мольным изменениям компонентов МКС  $\Delta V/V$ , в % по формуле:

$$\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{отн}} = \sum_{i=1}^k X_i \Delta V_{\text{прод.}}^{\text{отн.}} - \sum_{j=1}^n X_j \Delta V_{\text{исх.}}^{\text{отн.}} \quad (2.9)$$

## 2.8 Блок-схема и программа выявления термохимических реакций, протекающих в многокомпонентных системах в зависимости от температуры

По вышеописанной методике была составлена блок-схема [28] и программы [81 - 83].

В блок-схеме и написании программы приняты следующие условные обозначения:

$N$  – общее число соединений;

$K$  – число компонентов;

$M(i,j)$  – матрица инцидентий (смежности) вершин;

$KI$  – катион  $\Gamma^{\text{мьй}}$ ;

$AI$  – анион  $\Gamma^{\text{мьй}}$ ;

$iKI$  – индекс катиона  $\Gamma^{\text{мого}}$ ;

$iAI$  – индекс аниона  $\Gamma^{\text{мого}}$ ;

$S(I)$  – вектор соединения [в общем случае  $S = (K1, iK1, K2, iK2, A1, iA1, A2, iA2)$ ];

$NL_k$  – число левых частей  $k$ -компонентных уравнений;

$NP_k$  – число правых частей  $k$ -компонентных уравнений;

$I_i - i^{\text{мое}}$  соединение, входящее в систему;

$FL_k$  – функция, равная 0, если заданное сочетание соединений совместимо, и равная 1 – в противном случае;

$FP_k$  – функция, равная  $1$ , если заданное сочетание соединений совместимо, и равная  $0$  – в противном случае;

$NS$  – число соединений в левой или правой частях уравнений;

$N_{кат}$  – число катионов;

$N_{ан}$  – число анионов;

$SL_k$  – левая часть уравнения (символьная переменная);

$SP_k$  – правая часть уравнения (символьная переменная);

$MK(NL_k)$  – вектор, представляющий номера соединений, входящих в левую часть уравнения;

$MK(NP_k)$  – вектор, представляющий номера соединений, входящих в правую часть уравнения;

$IL$  – левые части уравнений;

$IP$  – правые части уравнений;

$ML_k(IL)$  – вектор, описывающий множество соединений, входящих в  $IL^{-i_0}$  левую часть;

$MP_k(IP)$  – вектор, описывающий множество соединений, входящих в  $IP^{-i_0}$  правую часть;

$UR_k(NUR_k)$  –  $k$ -компонентное уравнение с индексом  $NUR_k$ ;

$T$  – температура;

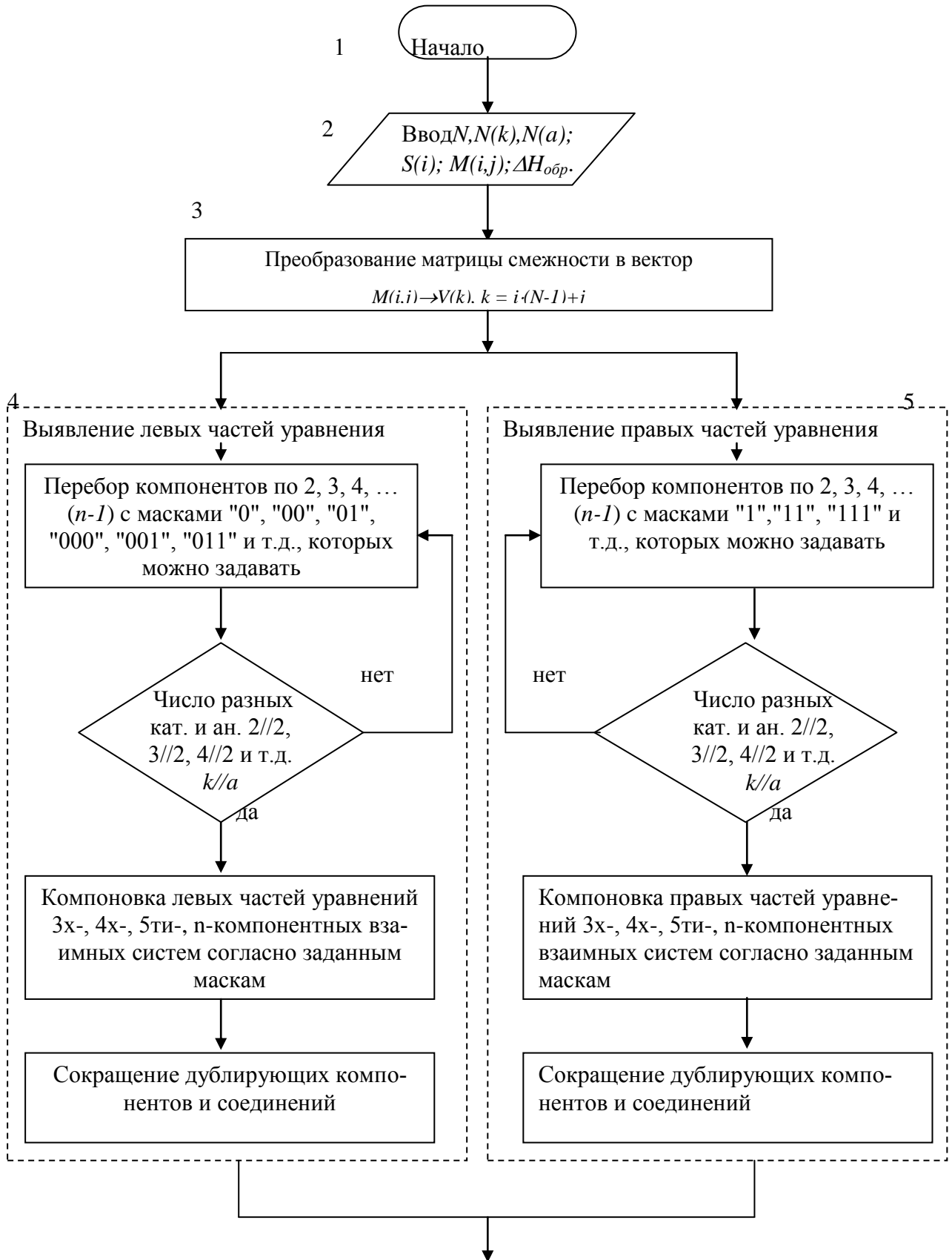
$\Delta H_{298}^0$  – энтальпия образования при  $T = 298,15K$ ;

$H(0)$  – энтальпия образования при  $T = 0 K$  из элементов в стандартных состояниях;

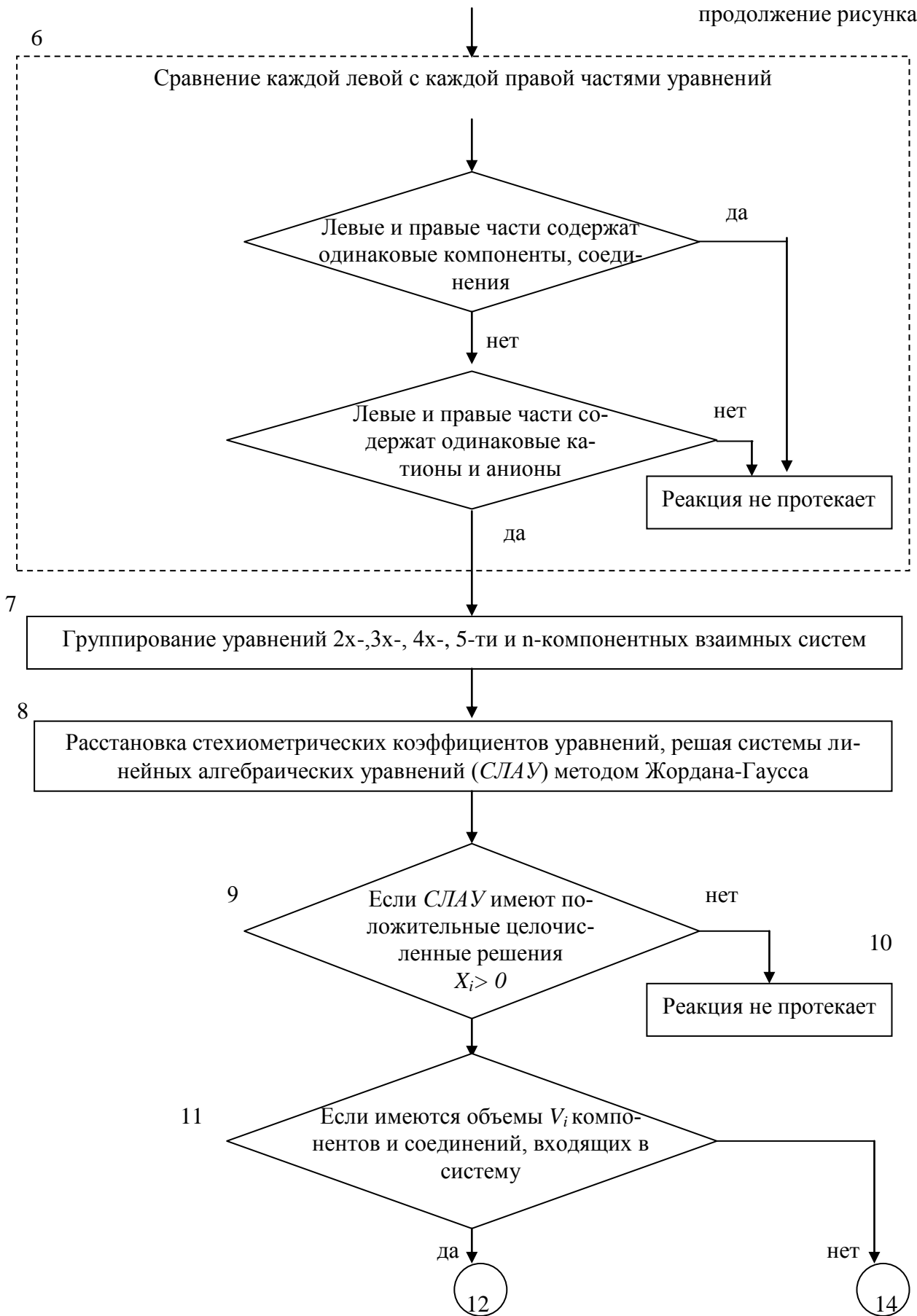
$H_T^0 - H_0^0$  – изменение энтальпии при переходе от  $0 K$  к температуре  $T$ .

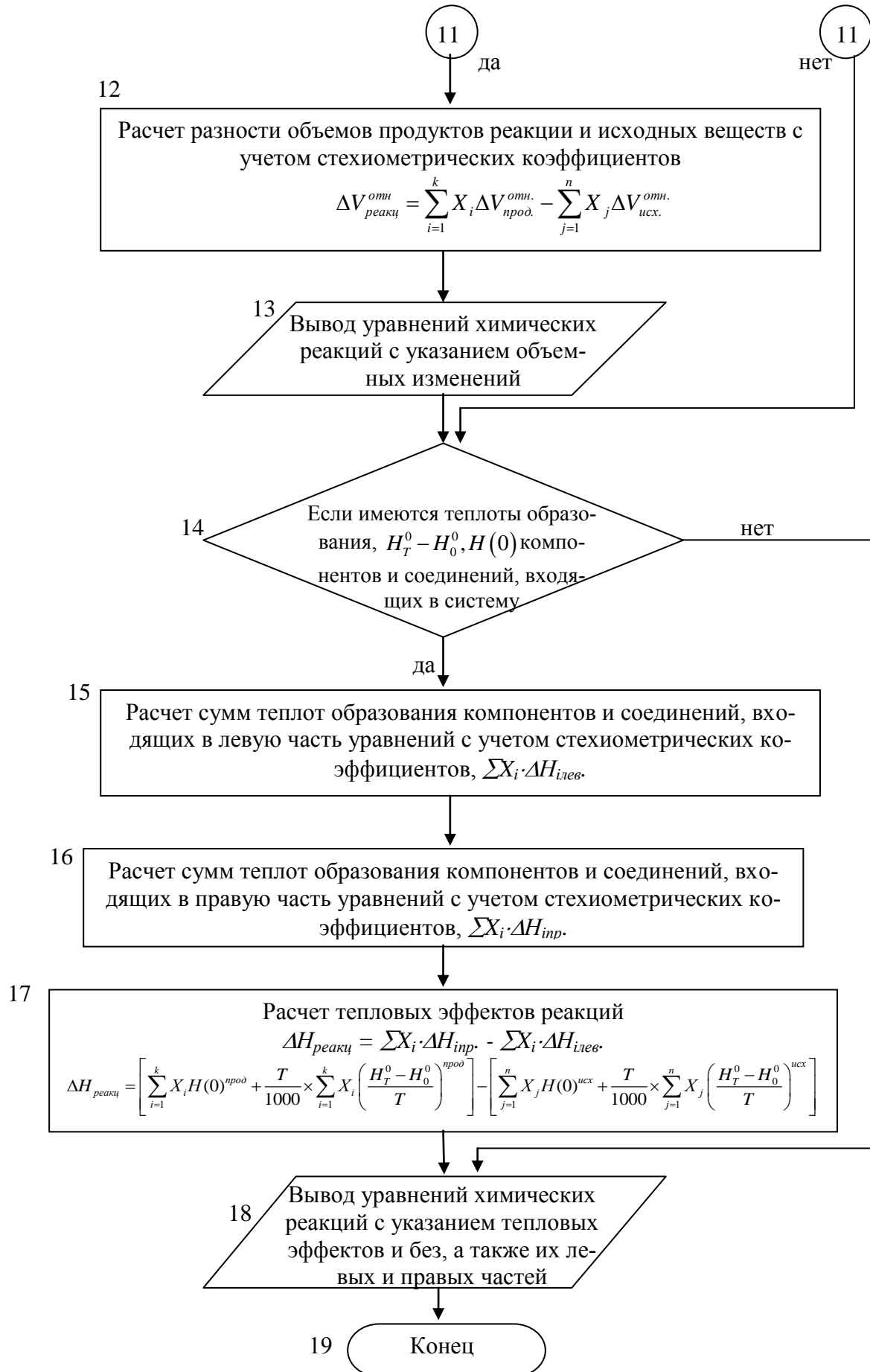
На рисунке 2.27 приведена блок-схема описания химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры и определения объемных изменений.

Рисунок 2.27 – Блок-схема описания химических реакций в многокомпонентных взаимных системах









На основе исходной информации по дифференциации, числу соединений, катионов, анионов и формул соединений (блок 2) компьютерная программа должна выдать весь набор химических реакций полного обмена, протекающих в ограничивающих элементах системы и в самой МКС в зависимости от температуры.

Осуществляется преобразование матрицы смежности с индексами «1» в стабильных и «0» в метастабильных диагоналях в вектор с группировкой «0» и «1» (блок 3),  $M(i,j) \rightarrow V(k), k = i \cdot (N-1) + j$ .

Левые части уравнений химических реакций в  $n$ -компонентных взаимных системах моделируются (блок 4) в соответствии с правилом выявления левых частей уравнения. Перебор можно осуществить по маскам «01», «001», «011» и т. д., которые можно генерировать или задавать. В задаваемых масках должен быть хотя бы один «0».

Правые части уравнений химических реакций в  $n$ -компонентных взаимных системах выявляются (блок 5) в соответствии с правилом выявления правых частей уравнения. Выявление уравнений химических реакций (блок 6) осуществляется сопоставлением выявленных наборов левых и правых частей. При этом должны соблюдаться следующие условия: наличие в обеих сопоставляемых частях одних и тех же ионов; отсутствие в сопоставляемых частях одинаковых фаз; возможность уравнивания смоделированных реакций.

Выявленные уравнения химических реакций группируются по числу компонентов (блок 7).

Возможность уравнивания смоделированных реакций проверяется расстановкой стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций.

Образование твердых растворов приводит к понижению мерности системы в соответствии с их кратностью, вне зависимости от числа компонентов, образующих твердый раствор. Поэтому при составлении матрицы смежности все соединения, образующие твердый раствор, считаются связанными между собой, и в матрице на их пересечении ставятся «1». Как следует из [264], в системах с выклинивающимися соединениями не проводятся секущие линии, то есть в матрице ставится «0», так как это соединение распадается выше линии солидуса.

Необходимо отметить, что для уменьшения трудозатрат при введении исходной информации нет необходимости выявлять рациональную матрицу (см. выше). Можно ввести матрицу, располагая соединения в произвольном виде, например, в порядке возрастания нумераций соединений. С той же целью можно в матрице заполнять одну ее половину выше диагонали, ниже диагонали можно поставить везде «0». Машина сама перенесет симметрично информацию, заложенную в верхней половине матрицы.

По алгоритму (рисунок 2.26) и блок-схеме (рисунок 2.27) составлена программа «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИЙ В МКС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ» [82] описания химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры и объемных изменений. Данная программа универсальна, так как она объединяет функции программы «РЕАКЦИОН» (выявление химизма МКС без расчета тепловых эффектов) [83] и «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ» (выявления химизма МКС с расчетом тепловых эффектов при стандартных условиях) [81] и выполняет дополнительные функции. Программа позволяет получать термохимические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах независимо от компонентности при разных значениях температуры, прогнозировать направления их протекания при данной температуре, определяет температуру, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом, кроме этого, программа позволяет осуществить поиск наиболее энергоемких уравнений реакций. Программа также позволяет организовать: просмотр и обработку промежуточных результатов (правых и левых частей уравнений), поиск уравнений реакций с заданными характеристикам.

При вводе исходной информации о вредных выбросах предприятий и организаций, их термодинамических характеристик, матрицы смежности, можно прогнозировать развитие экологической ситуации в регионе в зависимости от температуры [69].

А при вводе стоимостей солей, входящих в МКС [309] можно рассчитать «стоимости» реакций, т.е. определить оптимальный способ синтеза соединений.

Таким образом, разработанная программа позволяет выявить взаимодействия сообществ с абиотической средой обитания, в том числе созданной и измененной в результате строительной и хозяйственной деятельности и установить закономерности превращений вещества и энергии в процессах биотического круговорота, а также влияние условий среды обитания на человека [69].

Программа «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИЙ В МКС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ» [82] составлена в среде Borland Delphi 6. Она включает в себя 1 модуль для вычислений и обработки матрицы, 1 модуль для расчета функций зависимости теплового эффекта от температуры с общим объемом занимаемой памяти 560 Кбайт, и 1 файл вывода результатов выполнения программы (объем памяти при решении описанной задачи для взаимной системы Li,Na,K,Mg || F,Cl,Br,SO<sub>4</sub> составил 6300 Кбайт).

## **2.9 Выявление разработанной программой термохимических реакций полного обмена, протекающих в реальных системах**

**(1.0). Постановка задачи исследований.** Описание химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры. Определение направленности протекания реакций в МКС в зависимости от температуры. Определение температуры, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом и объемных изменений при химических реакциях.

Термодинамические параметры исходных компонентов, входящих во взаимные системы Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, приведены в таблицах П.В.1, П.В.2 Приложения В.

*Химические реакции полного обмена в Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>*

**(2.0). Входная информация.** Числа соединений, катионов и анионов, входящих в исследуемую многокомпонентную систему. Исходные ингредиенты и

ионный состав соединений системы. Матрица смежности системы. Теплоты образования, функции  $H_T^0 - H_0^0$  и  $H(0)$  для компонентов (таблицы П.Б.1, П.Б.2). Из-за отсутствия функций  $H_T^0 - H_0^0$  для молибдатов невозможно определять тепловые эффекты реакций в зависимости от температуры, поэтому принято при выполнении задачи программой  $H_T^0 - H_0^0 = x*0$ . Нет значений теплот образования комплексных соединений, образующихся в данной системе  $D9, D10, D11, D12$ . Поэтому для выявления термохимических реакций при  $T = 298,15$  К в данной системе без комплексообразования вводилась информация без соединений.

На основе входной информации для данной системы Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub> без соединений:

8,4,2;

Li,Na,Ca,Ba;

F,MoO<sub>4</sub>;

NaF, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, LiF, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaMoO<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub>, BaMoO<sub>4</sub>;

-1,0,1,0,1,0,1,1;

0,-1,1,0,0,1,0,1;

0,0,-1,1,1,1,0,1;

0,0,0,-1,0,1,0,1;

0,0,0,0,-1,1,1,1;

0,0,0,0,0,-1,0,1;

0,0,0,0,0,0,-1,1;

0,0,0,0,0,0,0,-1;

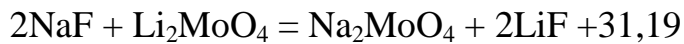
576,6:1474,62:618,3:1526,83:1228,00:1548,96:1194:1537,03;

x\*0;

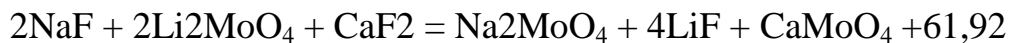
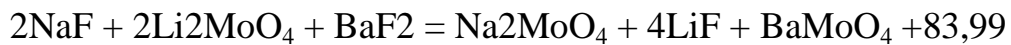
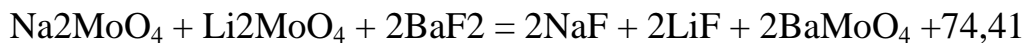
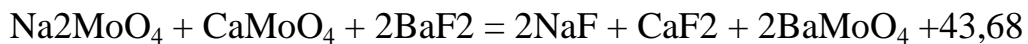
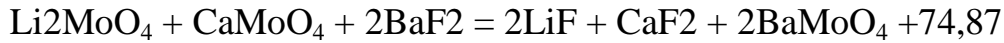
программа «Тепловой эффект в зависимости от  $T$ » [82] при  $T = 298,15$  К дают следующие термохимические реакции:

1) термохимические реакции, протекающие в тройных взаимных системах (2//2, маска 0-1) без соединений, входящих в Li, Na, Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub> при  $T = 298,15$ К:

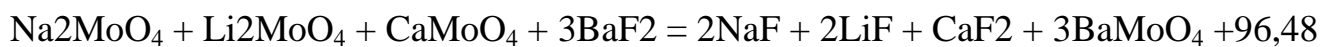




2) термохимические реакции, протекающие в четверных взаимных системах (3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11) без соединений, входящих в Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub> при  $T = 298,15 \text{ K}$ :



3) термохимические реакции, протекающие в пятерной взаимной системе Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub> без соединений при  $T = 298,15 \text{ K}$ :



Стехиометрические реакции, протекающие в системе Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub> с включением комплексных соединений D9 – Li<sub>2</sub>Na<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, D10 – LiNa<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, D11 – Na<sub>4</sub>F<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, D12 – LiBaF<sub>3</sub> полученные программой [82] на основе исходной информации (таблица 2.2) не отличаются от выявленных и подтвержденных РФА в [49].

*Химические реакции полного обмена в Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>*

**(2.0). Входная информация.** Нами для выявления термохимического взаимодействия выбрана данная система Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> как наиболее энергоемкая [204] с целью поиска энергоемких химических реакций для термохимического аккумулирования.

Исходной информацией ввода в компьютер для выявления термохимических реакций, протекающих во взаимных системах, входящих в систему Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO<sub>4</sub>, и определения температурной зависимости теплового эффекта по программе «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕ-

РАТУРЫ» являются экспериментальные исследования, выполненные в работах [204, 125, 126].

Надо отметить, что термохимические реакции в тройных взаимных системах, входящих в данную МКС, выявленные разработанной нами программой и описанных «вручную» при стандартных условиях в работе [204], не отличаются.

Входной информацией является матрица смежности системы Li, Na, K, Mg/F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, теплоты образования и функции  $[H_T^0 - H_0^0]/T$  компонентов системы (см. таблицу Приложения В, П.В.2.):

16,4,4;

Li,Na,K,Mg;

F,Cl,Br,SO<sub>4</sub>;

LiF, LiCl, LiBr, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF, NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KF, KCl, KBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>;

-1,1,1,1,1,1,0,1,1,1,0,1,0,0,0;

0,-1,1,1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,1,0,1;

0,0,-1,1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,1,1,1;

0,0,0,-1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,0,0,1;

0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1,1,0,0,0,0;

0,0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1,1,1,0,1;

0,0,0,0,0,0,-1,1,0,1,1,0,1,1,1,1;

0,0,0,0,0,0,0,-1,0,1,1,1,1,0,0,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0,0,0,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0,0,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1,1,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,0,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1;

614,67:408,36:351,04:1436,0:572,83:411,41:361,19:1387,9:566,1:436,56:393,48:1437,7:1124,2:644,3  
:526,00:1288,8;

4,4561E+1+6,17E-3/x^2-9,497756E-1/x+6,751E+1\*x+5,793333E+1\*x^2+0,0E+0\*x^3

4,5568E+1+2,987E-3/x^2-6,149898E-1/x+1,3027E+2\*x+0,0E+0\*x^2+0,0E+0\*x^3

4,0706E+1-1,205E-3/x^2-2,414366E-1/x+1,3027E+2\*x+0,0E+0\*x^2+0,0E+0\*x^3

-6,44732E+2-1,10716E-1/x^2+1,34355E+1/x+1,765899E+4\*x-1,869579E+5\*x^2+7,859968E+5\*x^3

6,0378E+1+9,155E-3/x^2-1,202378E+0/x-8,1885E+1\*x+6,089E+2\*x^2+0,0E+0\*x^3

4,7121E+1-2,09E-4/x^2-3,798445E-1/x+3,6095E+1\*x+3,718667E+2\*x^2+0,0E+0\*x^3

4,3845E+1-1,32E-3/x^2-1,94154E-1/x+1,01455E+2\*x+0,0E+0\*x^2+0,0E+0\*x^3

1,08829E+2+1,2098E-2/x^2-1,819377E+0/x+5,504E+2\*x+0,0E+0\*x^2+0,0E+0\*x^3

4,8273E+1+2,807E-3/x^2-5,911705E-1/x+6,498E+1\*x+0,0E+0\*x^2+0,0E+0\*x^3



$4,4008E+1+2,0E-6/x^2-2,952922E-1/x+1,65825E+2*x-1,1997E+3*x^2+5,7125E+3*x^3$   
 $4,3241E+1-2,607E-3/x^2-7,465048E-2/x+1,05585E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$   
 $9,6928E+1+4,049E-3/x^2-1,064908E+0/x+6,55495E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$   
 $7,781E+1+1,5495E-2/x^2-1,865608E+0/x+2,025E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$   
 $7,5655E+1+6,44E-3/x^2-1,138985E+0/x+4,9875E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$   
 $7,5868E+1+5,535E-3/x^2-9,509865E-1/x+6,0E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$

На основе этой информации программа дает термохимические реакции в тройных, четверных, пятерных, шестерных и в самой семерной взаимных системах Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>.

Программа также позволяет рассчитывать относительные изменения объемов  $\Delta V_{реакц}^{отн}$ , в % при химических превращениях, вводом исходной информации по относительным изменениям объемов компонентов МКС (см. Приложение Г), по формуле 2.9.

Термохимические реакции в системе Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO<sub>4</sub> без комплексобразования с указанием относительных объемных расширений в порядке убывания значений тепловых эффектов (с  $-\Delta H_{реакц} > 200$  кДж/моль) приводятся в Приложении Г.

Программа [82] находит также температуры, при которых термохимические реакции выделяют максимальное количество тепла,  $\Delta H_{реакц,мах}$ . В Приложении Д приведены некоторые реакции (с  $-\Delta H_{реакц} > 200$  кДж/моль) в зависимости от температуры в пределах  $298,15 < T < 540$  К (выполнимости функции  $H_T^0 - H_0^0$ ), протекающие во взаимных системах, входящих в систему Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO<sub>4</sub>, максимальные значения тепловых эффектов и температуры, при которых тепловые эффекты достигают максимальных значений.

По тепловым эффектам реакций в общих чертах можно предвидеть главнейшие процессы, совершающиеся во взаимных системах.

Анализируя выявленные термохимические реакции в системах Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и во многих других, получили, что сдвиги равновесий в них определенным образом связаны с местом расположения

элементов, входящих в соединения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Минимальный сдвиг равновесия наблюдается в литий-бариевых системах, максимальный – в калий-магниевых системах (см. таблицу 2.6).

Таблица 2.6 – Характер изменения сдвига равновесия во взаимных системах из солей щелочных и щелочноземельных металлов

Катионы	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Li <sup>+</sup>	a) -27,64 б) -62,62 в) -90,27		a) 3,66 б) 67,28 в) 70,94
Na <sup>+</sup>			
K <sup>+</sup>	a) 0,84 б) 90,92 в) 91,76		a) 32,14 б) 220,82 в) 252,96

*Примечание:* В таблице указаны тепловые эффекты реакций в кДж для систем: а) Cl, Br; б) F, Cl; в) F, Br.

**Проверка адекватности выявленных реакций.** Адекватность выявленных программой [82] химических реакций, протекающих в системах Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>, и Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, подтверждается экспериментальными исследованиями: в [49] для Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; в [204] для Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, знаком тепловых эффектов реакций, рассчитанных программой и РФА. Многие из выявленных программой реакций и стабильный характер ФЭБ подтверждены РФА в работах [49, 204, 291].

Таким образом, программа позволяет определять направленность протекания реакций в зависимости от температуры.

Поиск наиболее энергоемких фазопереходных составов и энергоемких термохимических реакций на основе взаимных систем Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl проведен согласно алгоритму [242] и данным экспериментальных исследований [204, 276, 291, 321] компьютерной программой [82].

Для выявления энергоемких термохимических реакций в системе Na, K, Ca, Ba//F, Cl, выбранной нами по известным экспериментальным данным системы Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> в работе [291], составлена матрица (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Матрица смежности системы Na, K, Ca, Ba/F, Cl

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1. NaF	-1	1	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	1	0
2. NaCl	0	-1	0	1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	1
3. KF	0	0	-1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
4. KCl	0	0	0	-1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	0
5. CaF <sub>2</sub>	0	0	0	0	-1	0	1	1	1	1	0	1	1	0
6. CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	0	1	0	1
7. BaF <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	1	0
8. BaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	1	1	1	1
9. KF·CaF <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0
10. KCl·CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	1	0	1
11. 2KCl·BaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	0
12. CaF <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
13. BaF <sub>2</sub> ·BaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
14. CaCl <sub>2</sub> ·BaCl <sub>2</sub> .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1

Поэтому входная информация имеет вид:

14,4,2;

Na,K,Ca,Ba;

F,Cl;

NaF,NaCl,KF,KCl,CaF<sub>2</sub>,CaCl<sub>2</sub>,BaF<sub>2</sub>,BaCl<sub>2</sub>,KCaF<sub>3</sub>,KCaCl<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub>,  
Ca<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,CaBaCl<sub>4</sub>;

-1,1,1,1,1,0,1,0,1,0,0,0,1,0;

0,-1,0,1,1,1,0,1,0,0,0,1,1,1;

0,0,-1,1,0,0,1,0,1,0,0,0,0,0;

0,0,0,-1,1,0,1,0,1,1,1,0,1,0;

0,0,0,0,-1,0,1,1,1,1,0,1,1,0;

0,0,0,0,0,-1,0,0,0,1,0,1,0,1;

0,0,0,0,0,0,-1,0,1,0,0,0,1,0;

0,0,0,0,0,0,0,-1,0,1,1,1,1,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0,0,0,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0,1;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0,1,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1;

572,83:411,41:566,10:436,56:1228,00:795,8:1194,00:844,00:1779,5:1378,8:1698,

8:1988,0:2224,0:1361,6;

x\*0

Таблица 2.8 – Наиболее энергоёмкие термохимические реакции, протекающие во взаимных системах Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl

<b>Система Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>.</b>		$-\Delta H_{реакц}$ ,
<b>К//А 2//2, маска 0-1</b>		кДж/моль
1. Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3NaF	= Na <sub>3</sub> FSO <sub>4</sub> + 2LiF	886,45
2. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3KF	= K <sub>3</sub> FSO <sub>4</sub> + 2NaF	813,46
<b>К//А 3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
3. NaCl + KMgF <sub>3</sub>	= NaMgF <sub>3</sub> + KCl + MgF <sub>2</sub>	893,45
4. NaCl + KMgF <sub>3</sub>	= NaMgF <sub>3</sub> + KCl + NaF	342,08
5. 2LiCl + KF + NaF	= NaCl + KCl + 2LiF	121,66
6. LiCl + 2KF + NaCl	= 2KCl + NaF + LiF	108,65
<b>К//А 4//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
7. LiCl + 3KF + 2NaCl + MgF <sub>2</sub>	= NaMgF <sub>3</sub> + 3KCl + NaF + LiF	157,1
8. LiCl + 2KF + NaCl + MgF <sub>2</sub>	= NaMgF <sub>3</sub> + 2KCl + LiF	125,22
9. 2LiCl + KF + NaMgF <sub>3</sub>	= NaCl + KCl + MgF <sub>2</sub> + 2LiF	105,09
<b>Система Na, K, Ca, Ba//F, Cl. К//А 2//2, маска 0-1</b>		
10. 2KCaF <sub>3</sub> + 3Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 6CaF <sub>2</sub> + 2KCaCl <sub>3</sub>	602,6
11. 2KF + 3Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 4CaF <sub>2</sub> + 2KCaCl <sub>3</sub>	573,4
12. 3CaCl <sub>2</sub> + 2KCaF <sub>3</sub>	= 3CaF <sub>2</sub> + 2KCaCl <sub>3</sub>	495,2
13. 2KF + 4CaCl <sub>2</sub>	= 2KCaCl <sub>3</sub> + Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	430,2
14. BaF <sub>2</sub> + CaBaCl <sub>4</sub>	= CaF <sub>2</sub> + 2BaCl <sub>2</sub>	360,4
15. 2KF + 2K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>	= 6KCl + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	313,56
16. 2BaF <sub>2</sub> + Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 2CaF <sub>2</sub> + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	304
17. 2KF + 2BaCl <sub>2</sub>	= 2KCl + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	276,92
18. CaCl <sub>2</sub> + 2BaF <sub>2</sub>	= CaF <sub>2</sub> + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	268,2
19. 2KF + 3BaCl <sub>2</sub>	= K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub> + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	258,6
20. CaF <sub>2</sub> + CaBaCl <sub>4</sub>	= BaCl <sub>2</sub> + Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	242,4
21. 2KCaF <sub>3</sub> + Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 2KCl + 4CaF <sub>2</sub>	238,12
22. 2NaF + 2BaCl <sub>2</sub>	= 2NaCl + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	213,16
23. 2KF + Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 2KCl + 2CaF <sub>2</sub>	208,92
24. BaF <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>	= 2KCl + Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	204,32

25. $\text{CaCl}_2 + 2\text{KCaF}_3$	= $2\text{KCl} + 3\text{CaF}_2$	202,32
26. $\text{KCl} + \text{Ca}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$	= $\text{CaF}_2 + \text{KCaCl}_3$	182,24
<b>К//А 3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
27. $2\text{KF} + \text{CaCl}_2 + 3\text{BaF}_2 + \text{CaBaCl}_4$	= $2\text{KCl} + 2\text{CaF}_2 + 2\text{Ba}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$	905,52
28. $2\text{KF} + \text{KCl} + 3\text{CaCl}_2 + \text{CaBaCl}_4$	= $\text{CaF}_2 + \text{BaCl}_2 + 3\text{KCaCl}_3$	890,64
29. $2\text{KF} + 6\text{CaCl}_2 + \text{BaF}_2 + \text{K}_2\text{BaCl}_4$	= $2\text{CaF}_2 + 2\text{BaCl}_2 + 4\text{KCaCl}_3$	859,4
30. $8\text{KF} + \text{CaCl}_2 + \text{CaBaCl}_4$	= $6\text{KCl} + \text{BaF}_2 + 2\text{KCaF}_3$	686,16
31. $9\text{KF} + \text{CaF}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{CaBaCl}_4$	= $6\text{KCl} + \text{BaF}_2 + 3\text{KCaF}_3$	671,56
<b>К//А 4//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
32. $8\text{NaF} + \text{KCaCl}_3 + 2\text{CaBaCl}_4$	= $8\text{NaCl} + \text{KCl} + 3\text{CaF}_2 + \text{Ba}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$	951,2
33. $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + 7\text{KCaF}_3 + \text{CaBaCl}_4$	= $\text{NaF} + 7\text{KCl} + 9\text{CaF}_2 + \text{BaF}_2$	849,44
34. $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 + 7\text{KCaF}_3 + \text{CaBaCl}_4$	= $\text{NaF} + 7\text{KCl} + 8\text{CaF}_2 + 2\text{BaF}_2$	767,24
35. $\text{NaCl} + 7\text{KF} + \text{CaCl}_2 + \text{CaBaCl}_4$	= $\text{NaF} + 7\text{KCl} + 2\text{CaF}_2 + \text{BaF}_2$	747,24

Теплоты образования для соединений входящих в системы Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl получены нами экспериментально и являются приближенными (таблица П.В.1, Приложение В).

Полученные на компьютере значения тепловых эффектов реакций  $-\Delta H_{\text{реакц}}$  для тройных взаимных систем отличаются от расчетных в [291] в пределах погрешности справочных термодинамических данных  $\pm 3,0$  кДж/моль.

Наиболее энергоемкие термохимические реакции, протекающие во взаимных системах при  $T = 298,15$  К, входящих в Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl в ранжированном виде приведены в таблице 2.8.

Для проведения данных и других реакций с целью термохимического аккумулирования солнечной энергии или получения новых компонентов предложена принципиально новая гелиоустановка для проведения высокотемпературных химических реакций [31].

Значения тепловых эффектов некоторых термохимических реакций во взаимных системах входящих в Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> меняют свой знак при

повышении температуры от  $T = 298 \text{ K}$  до  $T = 500 \text{ K}$  (см. таблицу 2.9). Их можно использовать для термохимического аккумулирования энергии.

Таблица 2.9 – Значения тепловых эффектов некоторых термохимических реакций во взаимных системах входящих в Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> при температурах  $T=298 \text{ K}$  и  $T= 500 \text{ K}$ .

Реакции	$-\Delta H_{\text{реакц}}$ , кДж/моль, при температуре T	
	298 K	500 K
<b>2/3</b>		
$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2$	+7,13(+10,9)	-3,0(-4,5)
<b>3/3</b>		
$3\text{Li}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{Li}_2\text{Br}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{Cl}_2$	+2,54 (+2,9)	-5,31 (-6,1)
$2\text{Li}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Li}_2\text{Br}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{Cl}_2$	+3,39 (+3,62)	-4,16 (-4,44)

*Примечание:* в скобках значения тепловых эффектов реакций приведены в расчете на 1 кг реакционной массы.

## 2.10 Сравнительный анализ характеристик исследованных систем и эффективности их использования в аккумуляторах тепла

Как видно из таблицы 2.5 выявленные экспериментально эвтектические составы систем, входящих в МКС Li, Na, Ca, Ba // F, MoO<sub>4</sub>, и системы NaF- NaCl- NaNO<sub>3</sub> обладают высокими значениями теплот плавления, и изменяются от 189 кДж/кг для эвтектического состава системы Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - CaMoO<sub>4</sub> до 782 кДж/кг для (LiF)<sub>2</sub> - BaMoO<sub>4</sub>.

Теплоемкости выявленных эвтектических составов в твердых фазах изменяется от 0,72 кДж/кг·К для системы (LiF)<sub>2</sub>- (NaF)<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> до 1,09 кДж/кг·К для (LiF)<sub>2</sub>- CaF<sub>2</sub>- CaMoO<sub>4</sub>. А теплоемкости в жидких фазах изменяются от 0,94 кДж/кг·К для эвтектики системы Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- CaMoO<sub>4</sub>- BaMoO<sub>4</sub> до 1,45 кДж/кг·К для (LiF)<sub>2</sub>- CaMoO<sub>4</sub>.

Составы, содержащие молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов обладают относительно высокой теплопроводностью в твердой и жидкой фазах [13, 149], что имеет большое значение при их использовании в АТ с фазовыми переходами. Кроме этого они также снижают коррозионную активность составов [13, 149, 248, 291, 292].

Поэтому выявленные эвтектические составы, согласно [145, 149], можно считать перспективными для использования в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

## **ВЫВОДЫ по главе 2**

- 2.1. Для разработки, поиска оптимального, энергоемкого химического состава фазопереходного теплоаккумулирующего материала используются все современные физико-химические методы исследований.
- 2.2. В ходе экспериментальных исследований впервые получены диаграммы состояния и составы эвтектик систем (трех двухкомпонентных, одиннадцати трехкомпонентных, четырех четырехкомпонентных и одной пятикомпонентной), входящих в пятикомпонентную взаимную систему Li,Na,Ca, Ba/F, MoO<sub>4</sub>, определены методом количественного ДТА энтальпии плавления некоторых эвтектических составов. В ходе поиска новых энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов впервые исследована тройная система – NaF- NaNO<sub>3</sub>- NaCl.
- 2.3. Экспериментально выявленные эвтектические составы солевых расплавов на основе многокомпонентных систем обладают высокими значениями энтальпий плавления от 189 до 782 кДж/кг и могут быть использованы в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в энергетических системах теплоснабжения.
- 2.4. Разработаны методика, алгоритм, блок-схема и программа описания с минимальными трудозатратами химических и термохимических реакций в

МКС в зависимости от температуры независимо от компонентности, экологической обстановки, в рамках которой:

- решена задача описания при разных температурах стехиометрических термохимических реакций в любой точке фигуры конверсии МКС независимо от компонентности;
- определены температуры, при которых реакции обладают наибольшим тепловым эффектом;
- определены объемные расширения при химических превращениях в МКС;
- вычислены значения тепловых эффектов реакций и раскрыта картина химических взаимодействий в МКС Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl в зависимости от температуры.

2.5. Получена закономерность сдвига равновесий реакций в системах из солей с щелочными и щелочноземельными металлами.

2.6. Получен фактический материал по исследованиям фазовых равновесий и химических взаимодействий в системах Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> и Na, K, Ca, Ba//F, Cl, который представляет практический интерес для термохимического аккумулирования, синтеза соединений, получения электролитов ХИТ и т. д.



### **ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ И КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ И ИХ АНАЛИЗ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

#### **3.1 Исследование процессов сушки материалов в гелиосушилке для фруктов и овощей**

В условиях Российской Федерации могут быть успешно использованы многие существующие системы солнечного теплоснабжения зданий и сооружений [4, 31, 84, 111, 260, 268, 311], сушильные установки [168, 311].

В использовании этого вида энергии имеет большое значение её аккумуляция [2, 18, 76, 123, 143, 204, 296, 322, 335, 347]. В [2, 45, 76, 145, 204, 237, 238] отмечено большое значение использования энергоаккумулирующих установок на основе использования фазопереходных теплоаккумулирующих материалов из МКС.

Так как в РФ ежегодно выращивается большое количество фруктов и овощей, немаловажное значение имеет его качественное хранение. Поэтому предлагается широко использовать гелиосушилку для сушки фруктов и овощей с фазопереходным тепловым аккумулярованием [68, 72] с целью продолжительного хранения и сохранения качества; предложение может быть использовано в сельскохозяйственном производстве, пищевой промышленности и смежных отраслях промышленности.

Сушилка изображена на рисунке 3.1 (вид спереди и поперечный разрез А–А). Она состоит из секций, количество которых может быть от одной до 30 – 40. Она работает следующим образом. Откинув крышку 3, лотки 5 заполняют влажным материалом, например, нарезанными фруктами, и закрывают крышку 3. Днём солнце нагревает влажный материал, лотки 5, контейнеры с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом 6 и воздух внутри сушилки. Так как снизу сушилка открыта вентиляционными отверстиями 11, а сверху соединена с вер-

тикальной трубой 8, то внутри сушилки создается воздушная тяга, которая регулируется заслонкой 10. Усиленная конвекция воздуха совместно с нагревом делает эффективным процесс сушки и при этом не затрачивается электроэнергия на вытяжную вентиляцию.

Ночью подогревателями воздуха внутри сушилки служат контейнеры с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом 6. Днем, нагреваясь, теплоаккумулирующий материал расплавляется, а ночью, кристаллизуясь, отдает тепло воздуху. Таким образом, сушилка может работать как днем, так и ночью, что ускоряет процесс сушки фруктов, исключает энергозатраты на сушку, предотвращает порчу влажного материала.

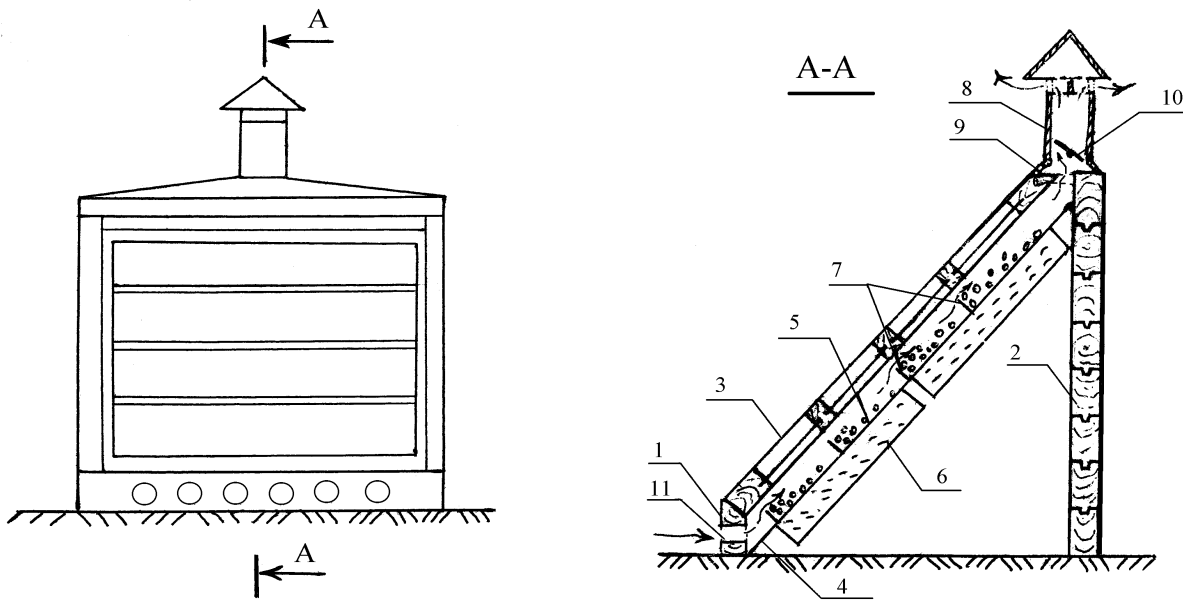


Рисунок 3.1 – Гелиосушилка для сушки фруктов и овощей

**Анализ параметров воздухонагревателей.** Полезная выработка тепла солнечными коллекторами, в том числе и воздухонагревателями, описывается уравнением [148]

$$Q_u = F_x \cdot F_R [I_k h_0 - k(t_e - t_{нв})],$$

где  $F_x$  – площадь приёмной поверхности,  $m^2$ ;  $F_R$  – коэффициент отвода тепла из коллектора;  $t_e, t_{нв}$  – температура воздуха на входе СК и окружающего воздуха, со-

ответственно;  $I_k h_0$  – энергия солнечного излучения, поглощённого единицей поверхности, Вт/м<sup>2</sup>;  $k$  – полный коэффициент потерь.

Величина  $I_k h_0$  находится по выражению:

$$I_k h_0 = HR(\tau\alpha),$$

где  $H$  – суммарный поток солнечного излучения, падающего на горизонтальную поверхность, Вт/м<sup>2</sup>;  $R$  – коэффициент пересчёта потока  $H$  на наклонную поверхность;  $(\tau\alpha)_c$  – эффективная приведённая поглощательная способность, равная для КСЭ с одним прозрачным покрытием

$$(\tau\alpha)_c = (\tau\alpha) + (1 - \tau_a) \cdot a_1,$$

где

$$(\tau\alpha) = \frac{\tau\alpha}{1 - (1 - \alpha)A},$$

$\tau_a = e^{-KL}$  – пропускная способность одного покрытия;

$\tau$  – пропускная способность покрытия;

$\alpha$  – поглощательная способность поглощающей пластины;

$A$  – диффузионная отражательная способность при остеклении;

$a_1$  – отношение полного коэффициента потерь к коэффициенту потерь от первого покрытия.

Для сушильной установки типа КСЭ с одним прозрачным покрытием из стекла с  $KL = 0,05$ :  $\tau \approx 0,87$ ;  $\alpha = 0,94$ ;  $A = 0,16$ ;  $a_1 = 0,27$  при  $\varepsilon_p = 0,95$ .

Тогда для сушильной установки получим

$$\tau_a = e^{-0,05} = 0,95,$$

$$(\tau\alpha) = \frac{0,87 \cdot 0,94}{1 - (1 - 0,94) \cdot 0,16} = 0,826,$$

$$(\tau\alpha)_c = 0,826 + (1 - 0,95) \cdot 0,27 = 0,84.$$

Таким образом,  $I_k h_0 = 0,84 HR$ .

Полный коэффициент потерь  $k$  равен сумме потерь через верхнюю  $U_g$  и нижнюю  $U_n$  поверхности воздухонагревателя:

$$U_n = \frac{\lambda}{L}.$$

При нижней поверхности, плотно прилегающей к ящикам снизу, выполненной из сосновых досок толщиной  $L = 4,0$  см и коэффициенте теплопроводности поперек волокон  $\lambda = 0,09$  Вт/м град получим [68]

$$U_n = \frac{0,09}{0,04} = 2,25 \text{ Вт/м}^2 \text{ град.},$$

$$U_e = \left( \frac{1}{h_{p-c} + h_{r,p-c}} + \frac{1}{h_w + h_{r,c-s}} \right)^{-1},$$

где  $h_{p-c}$  – коэффициент конвективного теплообмена между пластинкой ящиков сушилки и стеклом;

$h_{r,p-c}$  – коэффициент теплопередачи излучением от пластины к стеклу;

$h_{r,c-s}$  – то же, от стекла к небосводу;

$h_w$  – коэффициент конвективной теплоотдачи в окружающую среду;

$$h_{p-c} = [1 - 0,0018(\bar{T} - 10)] \cdot 1,14 \frac{\Delta T^{0,31}}{\ell^{0,07}},$$

где  $\Delta T = T_p - T_c$  – разность температур пластины ( $T_p$ ) и стекла ( $T_c$ ),  $^{\circ}\text{C}$ ;

$\bar{T} = (T_p + T_c)/2$  – средняя температура пластины и стекла,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$\ell$  – расстояние между пластиной ящиков и стеклом,  $\ell = 5,0$  см.

$$h_{r,p-c} = \frac{\sigma(T_p^2 + T_c^2)(T_p + T_c)}{(1/\varepsilon_p) + (1/\varepsilon_c) - 1},$$

где  $\varepsilon_p, \varepsilon_c$  – степень черноты пластины и покрытия (стекла),  $\varepsilon_p = 0,95$ ;

$\varepsilon_c = \varepsilon_q = 0,88$ ;  $T_p$  и  $T_c$  – в градусах Кельвина,

$\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана.

$$h_{r,c-s} = \varepsilon_c \sigma (T_c^2 + T_s^2) (T_c + T_s),$$

$$h_w = 5,7 + 3,8V,$$

где  $V$  – скорость ветра, м/с.

Поскольку температурами  $T_p$  и  $T_c$  задаются произвольно, то уточнение их значений, а, соответственно, и  $U_e$ , производится итерационным путём.

Приведем расчёты для конструкции, соответствующей схеме, приведенной на рисунке 3.1 при: размерах поглощающей поверхности  $3,0 \times 1,5$  м; расстоянии от прозрачного стеклянного покрытия до поглощающей пластины – 5,0 см; толщине тепловой изоляции из сосновых досок – 4,0 см.;  $m = 200$  кг/ч [68].

Для данной конструкции эффективность воздухонагревателя

$$F' = \frac{1}{1 + \frac{k}{h + \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{h_r}\right)^{-1}}},$$

$$k = U_g + U_n.$$

Принимая  $t_{нв} = 25$  °С,  $T_p = 50$  °С,  $T_c = 40$  °С,  $\varepsilon_p = 0,95$ ,  $\varepsilon_c = 0,88$ ,  $V = 3$  м/с, находим  $U_g = 5,42$  Вт/ (м<sup>2</sup>·град);  $k = 5,42 + 2,25 = 7,67$  Вт/м<sup>2</sup> град.

Коэффициент теплопередачи излучением между стенками канала с воздухом при средней температуре  $\bar{T}_g = 45$  °С = 318 К

$$h_r = \frac{4\sigma\bar{T}_g^3}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} = \frac{4 \cdot 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 318^3}{\frac{1}{0,95} + \frac{1}{0,95} - 1} = 6,63 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}.$$

Число Рейнольдса при расчётном диаметре канала  $D_n = 0,15$  м

$$Re = \frac{\dot{m}D_n}{A_f \cdot \mu},$$

где  $A_f$  – площадь поперечного сечения воздушного канала,  $A_f \approx 0,02$  м<sup>2</sup>;

$\mu$  – динамическая вязкость воздуха, Па · с,  $\mu = 18,1 \cdot 10^{-6}$  Па·с,

$$\dot{m} = 200 \text{ кг/ч} = 0,0556 \text{ кг/с},$$

$$Re = \frac{0,0556 \cdot 0,15}{(1 \cdot 0,02) \cdot 18,1 \cdot 10^{-6}} = 23038.$$

Значение  $Re > 2100$  велико, поэтому имеет место развитое турбулентное движение.

$$Nu = 0,0158 Re^{0,8} = 0,0158 \cdot 23038^{0,8} = 48,82.$$

Коэффициент конвективной теплоотдачи

$$h = Nu \cdot \frac{\lambda_g}{D_n},$$

где  $\lambda_g$  – теплопроводность воздуха (0,026 Вт/м ·град).

$$h = 48,82 \cdot \frac{0,026}{0,15} = 8,46 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}).$$

$$F' = \frac{1}{1 + \frac{1}{8,46 + \left( \frac{1}{8,46} + \frac{1}{6,63} \right)^{-1}}} = \frac{1}{1 + \frac{7,67}{8,46 + 3,717}} = \frac{1}{1 + 0,63} = 0,61.$$

Коэффициент отвода тепла из воздухонагревателя

$$F_R = \frac{GC_p}{k} (1 - e^{-kF'/GC_p}),$$

где  $C_p$  – теплоёмкость воздуха (1,11 Дж/ кг·град.),

$G$  – удельный расход воздуха на единицу площади воздухонагревателя, кг/(м<sup>2</sup>).

$$G = 50 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) = 0,014 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$$

$$F_R = \frac{0,014 \cdot 1,1 \cdot 10^3}{7,67} \left( 1 - e^{-\frac{7,67 \cdot 0,61}{0,014 \cdot 1,1 \cdot 10^3}} \right) = 2,01 \cdot 0,261 = 0,53.$$

При плотности радиации  $HR = 800$  Вт

$$Q_u = 4,5 \cdot 0,53 [800 \cdot 0,84 - 7,67(25 - 25)] = 1603 \text{ Вт}.$$

$$\eta = \frac{Q_u}{F_x HR} = \frac{1603}{4,5 \cdot 800} = 0,45.$$

Температура на выходе

$$T_{c,o} = T_{c,i} + \frac{Q_u}{\dot{m} c_p} = 25 + \frac{1603}{\frac{200}{3600} \cdot (1,1 \cdot 1000)} = 25 + 26,2 = 51,2^\circ \text{C}.$$

Поскольку полученное значение мало отличается от принятой нами в начале расчета температуры пластины  $T_p = 50^\circ \text{C}$ , то необходимость в итерации отпадает.

Средняя температура поглощающей пластины СКС равна  $(25^\circ \text{C} + 51,2^\circ \text{C})/2 = 38^\circ \text{C}$ .

Уточнённое значение средней температуры поглощающей пластины

$$T_{cp} = t_{нг} + \frac{Q_u / F_x}{k \cdot F_R} \left( 1 - \frac{F_R}{F'} \right),$$

где  $t_{нг}$  – температура на входе.

$$T_{cp} = 25 + \frac{1603/4,5}{7,67 \cdot 0,53} \left( 1 - \frac{0,53}{0,61} \right) = 25 + 11,7 = 36,7 \approx 37^\circ \text{C}.$$

Поскольку полученные значения отличаются незначительно от принятых нами в начале расчёта  $T_p = 50^\circ \text{C}$ ,  $t_{не} = 25^\circ \text{C}$ ,  $T_{cp} = 38^\circ \text{C}$ , то необходимость в следующей итерации отпадает [68].

Таким образом, при принятых условиях температура воздуха на выходе составляет  $51,2^\circ \text{C}$ , коэффициент полезного действия составляет  $\eta = 0,45$ . И, регулируя заслонкой площади поперечного сечения воздушных каналов, можно добиться разных значений КПД и температуры на выходе.

**Определение тепловой производительности и выходной температуры воздухонагревателя гелиосушилки без ТАВ.** Изменение интенсивности солнечной радиации в течение светового дня с достаточной точностью можно определить по формуле [268]

$$R_h = R_h^{\max} \sin \frac{\pi t'}{T_c},$$

где  $R_h^{\max}$  – максимальное значение радиации,  $\text{Вт}/\text{м}^2$ ;

$t'$  – расчётный час, для которого рассчитывается  $R_h$ ;

$T_c$  – продолжительность светового дня, час.

С учётом приведённой формулы и формулы для определения полезной выработки воздухонагревателя и с учётом  $R = 1$  для  $\beta = 30^\circ$ ,  $t_b = t_{bx}$

$$Q_u = F_x (\tau \alpha)_c F_R R_h^{\max} \sin \frac{\pi t'}{T_c}.$$

При заданном значении дневного поступления солнечной радиации  $\mathcal{E}_h$

$$R_h^{\max} = \frac{\pi \mathcal{E}_h}{2 T_c}.$$

Температура воздуха на выходе сушилки равна

$$t_{вых} = t_e + \frac{Q_u}{c_g \dot{m}}.$$

Для определения средней температуры наружного воздуха методом наименьших квадратов по справочным данным внутрисуточного хода температур были найдены коэффициенты регрессионного уравнения

$$t_g = a + vt' + c \sin \frac{\pi t'}{T_c}.$$

В частности, для июня:  $a = 19,5$ ;  $v = 0,217$ ;  $c = 2,24$ .

С учётом последнего уравнения для расчётного дня

$$t_g = a + vt' + c \sin \frac{\pi t'}{T_c} + \frac{F_x(\tau\alpha)_c F_R R_h^{max} \sin \frac{\pi t'}{T_c}}{c_g m}.$$

В таблице 3.1 приведены рассчитанные значения  $t_g$ ,  $t_{вых}$  и  $Q_u$  для среднего и ясного расчётных дней июня. При этом исходные данные следующие:  $\mathcal{E}_{сут}^{ясн} = 29,98$  МДж/м<sup>2</sup>;  $\mathcal{E}_{сут}^{сп} = 23,95$  МДж/м<sup>2</sup>;  $m = 0,056$  кг/с;  $F_R = 0,53$ ;  $F_x = 4,5$  м<sup>2</sup>;  $T_c = 15,2$  ч [68].

Таблица 3.1 – Значения полезной выработки тепла и выходной температуры воздухонагревателя гелиосушилки для июня месяца в г. Махачкала

Время после восхода Солнца	ясный день			средний день		
	$Q_u$ , Вт	$t_g$ , °C	$t_{вых}$ , °C	$Q_u$ , Вт	$t_g$ , °C	$t_{вых}$ , °C
$t'$ , час						
2	698,8	20,8	32,2	558,5	20,8	30,0
4	1279,4	22,0	42,8	1022,7	22,0	38,6
6	1643,2	22,9	49,6	1313,4	22,9	44,2
8	1730,7	23,5	51,6	1383,4	23,5	45,9
10	1525,0	23,6	48,4	1219,0	23,6	43,4
12	1061,3	23,5	40,7	848,3	23,5	37,2
14	418,6	23,1	29,9	334,6	23,1	28,5

Из графического изображения изменений  $Q_u$  и  $t_{вых}$  в зависимости от  $t'$  (рисунки 3.2) видно, что  $Q_u$  и  $t_{вых}$  примерно одинаково изменяются в солнечный период времени – постепенный рост с появлением Солнца, достижение максимума в середине дня и постепенный спад после полудня.



Как видно из таблицы, температура в ясный день достигает  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  через 4ч,  $Q_u = 1279,4\text{ Вт/м}^2$ , после восхода Солнца и тогда же начинается аккумуляция солнечной энергии в ТАВ до 10 ч после восхода  $Q_u = 1525,0\text{ Вт/м}^2$  и температура достигает  $48,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

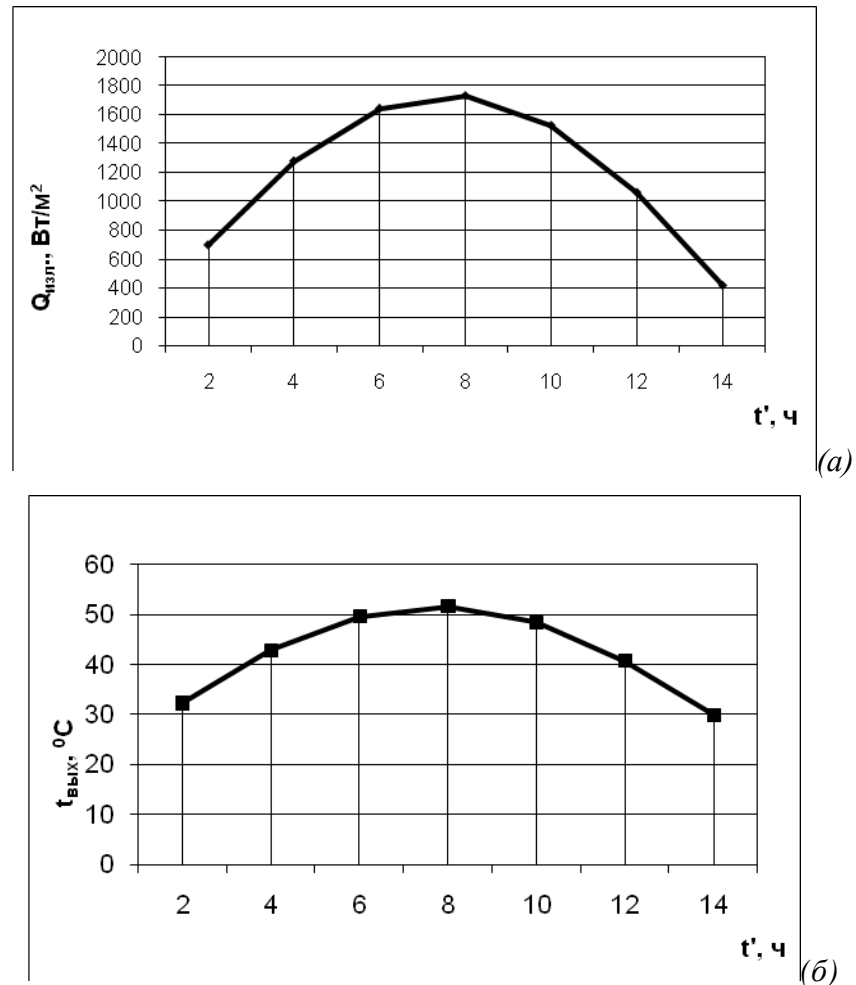


Рисунок 3.2 – Графики изменения солнечного излучения (а) и температуры на выходе сушилки (б) в ясный день июня в г. Махачкала

**Расчёт теплового аккумулятора.** При проведении анализа теплофизических свойств теплоаккумулирующих материалов фазового перехода были обобщены результаты исследований отечественных и зарубежных авторов по свойствам теплофизических свойств ряда органических и неорганических веществ [2, 18, 19, 160, 162, 188, 213, 256, 318, 322]. Анализ этих данных показывает, что в качестве ФТАМ могут использоваться 4 группы веществ: парафины, жирные кислоты, гидраты солей и ряд соединений металлов.

В сушильной установке нами использовался более доступный и имевшийся в продаже парафин с температурой плавления  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Как известно, основным компонентом парафинов является алифатический углеводород  $C_nH_{2n+2}$ . В твердом виде парафины находятся в двух аллотропических состояниях: размягченном при температуре немного ниже температуры фазового перехода  $t_{\phi n}$  (кристаллы вытянуты в цепочку) и твердом при  $t < t_{\phi n}$  (кристаллы имеют дискообразную форму). Физические свойства технических парафинов по данным [318] приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Теплофизические свойства парафинов

$n_c$	$t_{\phi n},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta H$		$\rho, \text{ кг/м}^3$		$c,$	$\lambda,$
		кДж/кг	МДж/м <sup>3</sup>	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$		
18	28	244	189	814	774	2,1	0,15
13-24*	22-24	189	144	900	760	2,1	0,21
16-28	42-44	189	145	910	765	2,1	0,21
20-33	48-50	189	145	912	769	2,1	0,21
22-45	58-60	189	150	920	795	2,1	0,21
24-50	66-68	189	157	930	830	2,1	0,21

Примечание: \* – с примесью 20% нефти.

При изменении числа атомов углерода  $n_c$  от 18 до 50 температура фазового перехода (температура плавления)  $t_{\phi}$  увеличивается с 28 до 68  $^{\circ}\text{C}$ . Парафины имеют сравнительно большую теплоту фазового перехода (теплоту плавления)  $\Delta H = 144\text{--}189\text{ МДж/м}^3$ . Цена технических парафинов невысока и составляет в настоящее время 15 – 35 руб/кг.

В качестве теплоаккумулирующего вещества (ТАВ) принят парафин  $n_c = 16\text{--}28$ .

Количество накапливаемого аккумулятором тепла при нагреве ТАВ от  $t_0$  до  $t_k$ , температуры плавления  $t_{\phi n}$  можно найти по формуле

$$W_{ak} = m[c_{ak}^T(t_{nl} - t_o) + \Delta H + c_{ak}^{ж}(t_k - t_{nl})], \text{ кДж}$$

где  $m$  – масса ТАВ, кг;  $\Delta H$  – энтальпия фазового перехода, кДж/кг;  $c_{ak}^T$  и  $c_{ak}^{ж}$  – теплоёмкость ТАВ в твёрдом и жидком состоянии, кДж/(кг $^{\circ}\text{C}$ ).

Приняв  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_k = 44^\circ\text{C}$ , получим

$$W_{ak} = m[2,1(42 - 20) + 189 + 2,1(44 - 42)] = 239,4m, \text{ кДж}$$

Полезная суточная выработка тепла гелиосушилки при  $\mathcal{E}_{cym} = 23,95 \text{ МДж/м}^2$  (средний день июня) равна:

$$W_{cym} = F_x HR(\tau\alpha)_c F_R = 4,5 \cdot 23,95 \cdot 0,53 = 57,12 \text{ МДж}$$

Исходя из того, что аккумулятор должен накопить примерно половину суточной выработки тепла, что соответствует продолжительности технологического простоя в 6 – 7 часов, требуемая масса ТАВ равна

$$m = \frac{57,12 \cdot 10^3}{2 \cdot 239,4} = 120 \text{ кг}.$$

Объём, занимаемый ТАМ:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{120}{910} = 0,132 \text{ м}^3 = 132 \text{ дм}^3.$$

При выполнении гелиосушилки с ТАМ, расположенном в ящиках, уложенных наклонно по всей теплоприемной поверхности, толщина их будет

$$\delta = \frac{V}{F_x} = \frac{0,132}{4,5} = 0,0293 \text{ м} = 2,9 \text{ см}.$$

Как видно, толщина не такая большая, и теплообмен вполне удовлетворителен при теплопроводности парафина  $\lambda = 0,21 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ .

При использовании в качестве теплоаккумулирующего вещества состава на основе глауберовой соли – 90%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 7% бентонитовая глина с характеристиками: температура плавления –  $35,2^\circ\text{C}$ ; плотность –  $1,42 \text{ г/см}^3$ ; теплопроводность –  $0,5 \text{ Вт/м}^0\text{C}$ ; энтальпия фазового перехода –  $279 \text{ кДж/кг}$  ( $403,2 \text{ МДж/м}^3$ ); теплоёмкость в твёрдой фазе –  $1,55 \text{ кДж/кг}^0\text{C}$ ; в жидкой –  $3,18 \text{ кДж/кг}^0\text{C}$ , расчеты показывают, что количество требуемого состава составляет 82 кг и коэффициент теплоотдачи равен  $12,63 \text{ Вт/м}^2\text{C}$ .

Тепловой аккумулятор для гелиосушилки представляет герметичные ящики с ТАВ. Примем число ящиков – 3, длина – 3 м. Площадь теплообмена –  $4,5 \text{ м}^2$ . Площадь сечения между остеклением и бортиками пространства прохождения воздуха –  $0,02 \times 3 = 0,06 \text{ м}^2$ .

Скорость воздуха в межтрубном пространстве

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho F_{\text{св}}} = \frac{0,056}{1,1 \cdot 0,06} = 0,85 \text{ м/с.}$$

Число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{1,1 \cdot 0,85 \cdot 0,06}{18,1 \cdot 10^{-6}} = 3094.$$

Среднее значение числа Нуссельта [148, 220]:

$$\bar{Nu} = c \text{Re}^m \text{Pr}^n k,$$

где  $c = 0,023$ ;  $m = 0,8$ ;  $n = 0,4$ ;  $k = 1$ ;

число Прандтля

$$\text{Pr} = \mu c_p / \lambda = 18,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1006 / 0,026 = 0,7,$$

$$\bar{Nu} = 0,023 \cdot 3094^{0,8} \cdot 0,7^{0,4} \cdot 1 = 12,36.$$

Коэффициент теплоотдачи  $\bar{\alpha} = \frac{\bar{Nu} \cdot \lambda}{D} = \frac{12,36 \cdot 0,026}{0,06} = 5,35 \text{ Вт/м}^2\text{°С.}$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\bar{\alpha}} + \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{ТАВ}}}.$$

Пренебрегая вторыми двумя членами, получим  $k = \alpha = 5,35 \text{ Вт/м}^2\text{°С.}$

При средней температуре воздуха  $45 \text{ °С}$  и расплава  $42 \text{ °С}$  тепловой поток от воздуха к ТАВ составит [68]

$$Q = kF\Delta t = 5,35 \cdot 4,5 \cdot (45 - 42) = 72,3 \text{ Вт.}$$

Для увеличения теплопроводности в ТАВ вводятся высокотеплопроводные инклюзивы. При исследованиях парафин смешивался с железными опилками.

**Определение тепловой производительности и выходной температуры воздухонагревателя гелиосушилки с ТАВ.** Как видно из таблицы 3.1, температура  $42 \text{ °С}$  в ясный день достигает через 4ч  $Q_u = 1279,4 \text{ Вт/м}^2$  после восхода Солнца, и тогда же начинается аккумуляирование солнечной энергии в ТАВ до 10 ч после восхода  $Q_u = 12525,0 \text{ Вт/м}^2$  и температура достигает  $48,4 \text{ °С}$  [68].

Для поддержания температуры на уровне  $42 \text{ °С}$  расходуется  $Q_u = (698,8 + 1279,4) / 2 = 989,1 \text{ Вт/м}^2$ .

Энергия СР, которая расходуется на аккумуляирование ТАВ  $\mathcal{E}_{\text{ак}}$ , с учетом КПД и тепловых потерь в СК (сушильной установке) составляет

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{ak}^{сум} = & [1279,4 - (698,8+1279,4)/2]*2*60*60 + [1643,2 - \\ & (698,8+1279,4)/2]*2*60*60 + [1730,7 - (698,8+1279,4)/2]*2*60*60 + [1525,0 - \\ & (698,8+1279,4)/2]*2*60*60 + [1061,3 - (698,8+1279,4)/2]*2*60*60 = \\ & 2090160 + 4709520 + 5339520 + 3858480 + 520560 = 16518240 \text{ Дж} = 16,5 \text{ МДж}. \end{aligned}$$

Энергия, аккумулируемая ТАВ парафином массой 120 кг, составляет:

- за счет теплоемкости в твердом состоянии

$$W_{ak}^T = 120 \cdot 2,1(42 - 20) = 5544 \text{ кДж};$$

- за счет фазового перехода

$$W_{ak}^{fn} = 189 \cdot 120 = 22680 \text{ кДж};$$

- и в жидком состоянии за счет теплоемкости

$$W_{ak}^{жс} = 120 \cdot 2,1(44 - 42) = 504 \text{ кДж}.$$

Приняв  $t_0 = 20$  °С,  $t_k = 44$  °С и полученный расчетным путем коэффициент тепловых потерь СКС  $k = 7,67$  Вт/м<sup>2</sup>град (общие потери по СКС  $k^{общ} = 7,67 \times 4,5 = 34,5$  Вт/град), получим:

время снижения температуры ТАВ с 44 °С до 42 °С равно

$$\tau_{42}^{44} = \frac{W_{ak}^{жс}}{k^{общ}(44 - 20)} = \frac{504 \cdot 10^3}{34,5 \cdot 24} = 608 \text{ с} = 0,17 \text{ ч},$$

время фазового перехода, температура при котором остается постоянной, 42 °С равно

$$\tau_{42}^{const} = \frac{W_{ak}^{жс}}{k^{общ}(42 - 20)} = \frac{22680 \cdot 10^3}{34,5 \cdot 22} = 29881 \text{ с} = 8,3 \text{ ч},$$

Скорость дальнейшего снижения температуры определяли, задаваясь интервалом снижения температур ТАВ в твердом состоянии на 2 – 4 °С за оставшееся время до восхождения Солнца  $\Delta\tau (\Delta\tau = 24 - T_c - \tau_{42}^{44} - \tau_{42}^{const} = 24 - 15,2 - 0,17 - 8,3 = 0,37 \text{ ч})$ .

Время снижения температуры ТАВ на 2 °С – с 42 °С до 40 °С равно

$$\tau_{40}^{42} = \frac{W_{ak}^T}{k^{общ}(41 - 20)} = \frac{2,1 \cdot 120(42 - 40) \cdot 10^3}{34,5 \cdot 21} = 695,7 \text{ с} = 0,19 \text{ ч}.$$

Время снижения температуры еще на 2 °С с 40 °С до 38 °С равно

$$\tau_{38}^{40} = \frac{W_{ak}^T}{k^{общ}(39 - 20)} = \frac{2,1 \cdot 120(40 - 38) \cdot 10^3}{34,5 \cdot 19} = 768,9 \text{ с} = 0,21 \text{ ч}.$$

Далее наступает время восхода Солнца и происходит нагрев ТАВ со скоростью, полученной расчетным путем (см. таблицу 3.3 и рисунок 3.3).

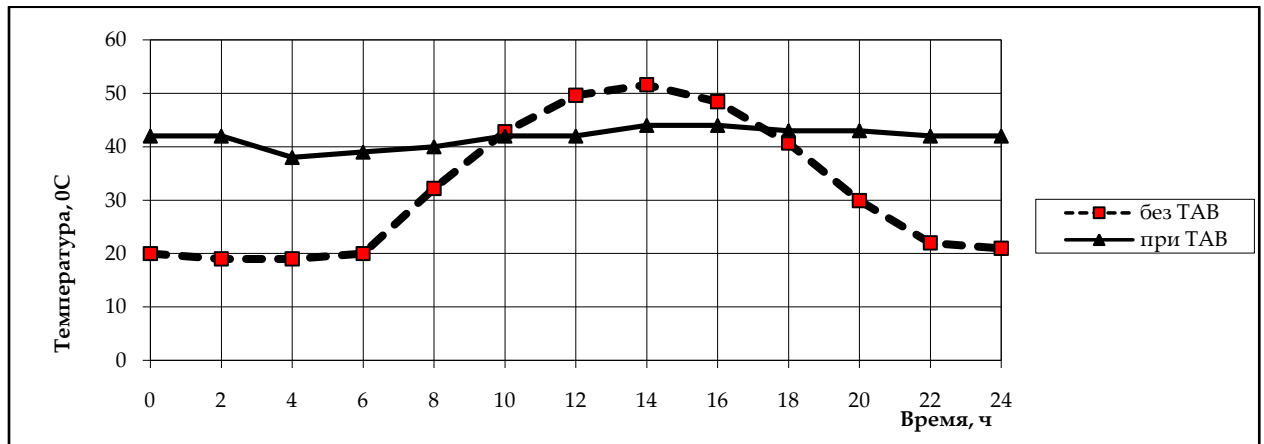


Рисунок 3.3 – График изменения температуры в СК сушильной установки с и без ТАВ

Таблица 3.3 – Расчетные значения температур на выходе из СК сушилки с ТАВ в зависимости от времени

Условия	Значения температур на выходе из СКС с ТАВ в зависимости от местного времени, ч												
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
$t_{нв}, ^\circ\text{C}$	42	42	38	39	40	42	42	44	44	43	43	42	42

Как видно из таблицы 3.3 и графика на рисунке 3.3, при расположении ТАВ в СКС температура в ней не меняется скачками за сутки, а выравнивается и держится почти на одном уровне в течении суток, что подтверждают и экспериментальные данные (см. далее).

Таким образом, использование ФТАМ меняет характер изменения температуры в СК (сушилке), он более равномерен, уравнивается температура в течении суток, из-за чего и повышается качество сушки, то есть отсутствуют резкие перепады температур, что снижает качество сушки – в ночной период времени снижение температуры способствует опять влагопоглощению высушиваемого материала.

Энергия, способная аккумулировать ТАВ – парафин весом 120 кг – составляет  $57,12/2 = 28,56$  МДж, что говорит о том, что солнечная радиация в ясный день

вполне достаточна для аккумуляции ТАВ энергии, предусмотренной для работы СК при отсутствии СР 6 – 7 часов.

**Экспериментальное исследование сушильной установки.** Экспериментальная гелиосушилка, выполненная в «Агропромстрое» Республики Дагестан по патенту [72] (акт внедрения прилагается) имела размеры 1,5x1,0м (см. рисунок 3.1).

Стенка из досок 1 была выполнена прижатой вплотную к ящикам с ТАВ, а наклон создавался за счет металлической стойки 2.

Исследования проводились в ясные июньские дни. Первый день – начало ее работы после загрузки парафина в ящики сушильной установки общей площадью 1,4 м<sup>2</sup> и толщиной 2,9 см и сушильного материала абрикосов весом 5,0 кг.

Термометр, установленный на выходе СКС, показывал, что температура на выходе такой сушилки изменялась через каждый час примерно на 2 – 4 °С, и максимальная температура 42 °С достигалась примерно через 12 часов при открытых заслонках. При закрытых заслонках рост температур с начала солнечного дня более интенсивен, примерно на 3 – 5 °С через каждый час, и достигал максимума 49 °С через 9,5 час с начала солнечного дня. Регулируя степень открытости каналов заслонками, можно регулировать температуру в сушильной установке.

Регулируя вручную заслонками площадь выходного канала, добивались оптимальной температуры для сушки материала. Заслонки открывались при первых признаках появления конденсата на внутренней стороне стекла покрытия. В утренние и вечерние часы выходной канал почти закрывался заслонками.

Характер изменения температуры, полученный экспериментально в сушильной установке «Агропромстроя» с ТАВ парафином за первый день и средние за следующие шесть дней исследований, показан в таблице 3.4 и на графике, приведенном на рисунке 3.4.

Расчетные значения температур на выходе из СК сушилки с ТАВ отличаются от экспериментальных, так как при получении расчетных данных не учитывалась

энергия, затрачиваемая на парообразование влаги, содержащейся в высушиваемом материале [68].

Степень сушки материала определялась визуальным осмотром, и время, которое ушло на сушку 5 кг материала, составило 7 суток.

Таблица 3.4 – Экспериментальные значения температур на выходе из СКС с ТАВ в зависимости от времени при загрузке 5 кг сушильного материала

Условия	Значения температур на выходе из СКС с ТАВ в зависимости от местного времени, ч												
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
в первый день - $t_{\text{нв}}, ^\circ\text{C}$	33	30	28	21	23	29	35	42	42	40	40	36	33
средние значения за шесть дней исследований - $t_{\text{нв}}, ^\circ\text{C}$	35	32	30	28	29	34	37	42	42	40	38	37	35

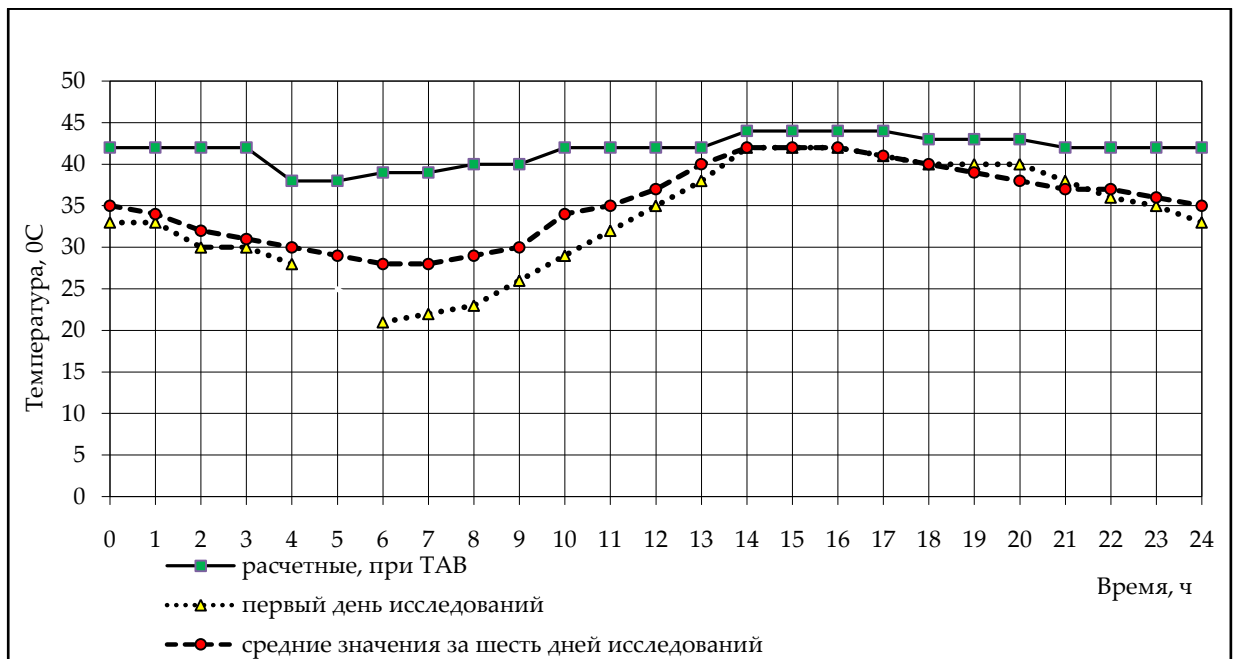


Рисунок 3.4 – Расчетные и экспериментальные значения температур на выходе из СК сушки с ТАВ в зависимости от времени при загрузке 5 кг сушильного материала

Предложенная сушилка [72] проста в изготовлении, доступна при эксплуатации, эффективна, сохраняются качественные характеристики фруктов и овощей, экономична в использовании за счет сокращения энергозатрат и может найти широкое применение в фермерских и частных хозяйствах.



### 3.2 Устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара

На территории РФ растет много полезных лекарственных трав. Для переработки на месте их необходимо обрабатывать паром. Кроме этого, высокотемпературная вода может быть использована и для других целей.

Предложено устройство [147], которое комплексно использует энергию водотока, солнечную энергию и энергию биогаза (рисунок 3.5).

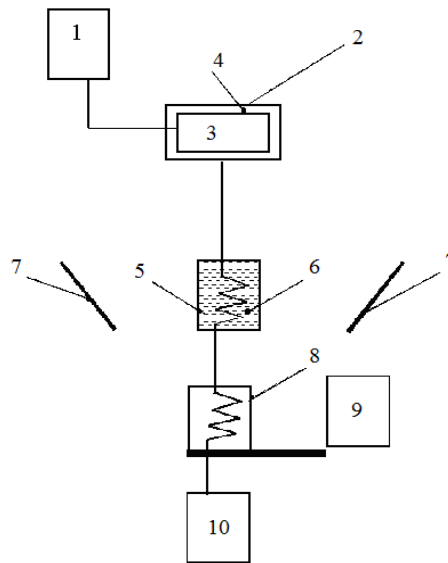


Рисунок 3.5 – Система для преобразования солнечной энергии в высокотемпературную энергию водяного пара

Вода от источника воды 1 поступает в солнечную водонагревательную панель 2 со светопрозрачным материалом 3 и с низкотемпературным аккумулятором тепла 4, расположенной на 15 – 100 м ниже. Вода, подогретая в 2, поступает в находящийся еще ниже на 15 – 100 м, солнечный высокотемпературный нагреватель воды 5 с высокотемпературным теплоаккумулирующим материалом 6 как например, выявленный нами эвтектический состав системы  $\text{NaF-NaNO}_3\text{-NaCl}$  с температурой плавления  $288^\circ\text{C}$  и теплотой фазового перехода - 224 кДж/кг, на которую концентраторами солнечной энергии в виде плоских зеркал направляется солнечное излучение, и далее в газовый высокотемпературный подогреватель воды 8. В высокотемпературном нагревателе вода пре-

вращается в пар. Система может работать и при отсутствии солнечной радиации за счет высокотемпературного теплоаккумулирующего материала. В случае длительного отсутствия солнечной радиации вода поступает в газовый водоподогреватель 8, использующий биогаз биогазогенератора 9, и далее к потребителю пара 10.

Устройство [147] удачно использует горные условия Дагестана и обеспечивает необходимый для работы устройства напор воды, повышает эффективность за счет исключения перекачки воды, использования в газовом высокотемпературном подогревателе воды биогаза и высокотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов. Оно может быть использовано также для высокотемпературной обработки лекарственных растений, которыми богат регион [195, 196].

### **3.3 Исследования процессов, протекающих в стеновой панели с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом**

Для повышения эффективности использования ВИЭ, аккумулирующей способности и обеспечения регулирования теплового режима помещений дома предлагается дополнительно стеновую панель выполнить многослойной с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом [75] (рисунок 3.6а, б).

Солнечная энергия, проникая сквозь прозрачное двойное покрытие 1, попадает на теплоаккумулирующую стенку 2 с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом и нагревает его до температуры плавления и выше (см. рисунок 3.6). Для повышения теплопроводности и улучшения плавления в ФТАМ ставятся высокотеплопроводные инклюзивы (ВИ). При плавлении ФТАМ он становится прозрачным для солнечных лучей и, проходя, они греют внутреннюю емкостную теплоаккумулирующую стенку 3.

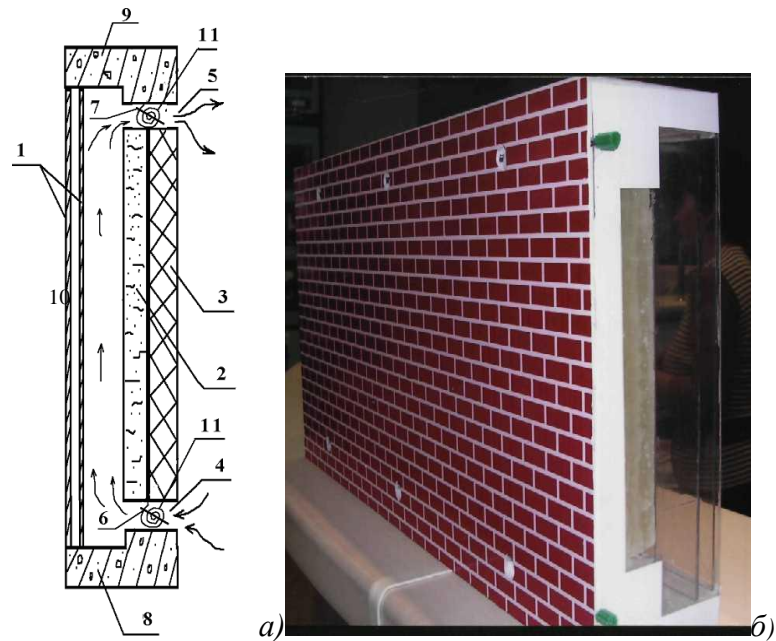


Рисунок 3.6 – Стеновая панель с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом: (а) – поперечный разрез; (б) – общий вид макета

Воздух, нагреваемый стенкой 2, поднимается по каналу 10 и выходит из выходного отверстия 5 в помещение, а на его место поступает холодный воздух через входное отверстие на уровне пола 4. Панель имеет нижнее 8 и верхнее 9 ограждения. Таким образом, осуществляется циркуляция воздуха и обогрев помещения. Если воздух в помещении нагревается выше допустимой температуры, то регулируемые терморегулятором 11 заслонки 6 и 7 закрываются, солнечные лучи нагревают и расплавляют фазопереходный материал стенки 2, часть солнечной энергии проходит через стенку 2 к внутренней теплоаккумулирующей стенке 3 и, нагревая её, накапливается в ней. В ночное и пасмурное время воздух в помещении нагревается сначала от стенки 2 при открытых заслонках, затем и от стенки 3 при закрытых заслонках. Из-за плотного контакта стенок 2 и 3, тепло от стенки 2 при закрытых заслонках меньше теряется и передается стенке 3 и в помещение. Далее материал стенки 2 претерпевает фазовый переход - кристаллизацию и служит защитным экраном (теплоизоляцией) для внутренней стенки 3. Регулирование температуры воздуха в помещении осуществляется за счет регулирования степени циркуляции воздуха через канал 10 путем большего или меньшего открытия заслонок 6 и 7, управляемых терморегулятором (биметаллической спиралью) 11.

При повышении температуры воздуха в помещении заслонка под действием терморегулятора прикрывается и за счет тепла в помещении материал стенки 2 плавится; при понижении температуры заслонки открываются. Кроме того, при плавлении фазопереходного материала стенка прозрачна для солнечных лучей - экран открыт, при кристаллизации стенка непрозрачна, служит теплоизолятором – экран закрыт.

**Расчет теплоаккумулирующей стены.** Требуемая площадь поверхности, остекленной южной теплоаккумулирующей стены, определяется по формуле

$$A_{cm} = \alpha_{cm} \cdot A_{пол}. \quad (3.1)$$

Таблица 3.5 – Удельная площадь остекления стены Тромба  $\alpha_{cm}$ , отнесенная к 1 м<sup>2</sup> площади отапливаемых помещений дома (м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>).

Температура воздуха зимой $Tв$ , °С	$\alpha_{cm}$
–10	0,72...1,0
–4	0,5...0,93
2	0,35...0,6
7	0,22...0,35

Источник: <http://www.ecoteco.ru/id245/>

Значения удельной площади стены  $\alpha_{cm}$ , отнесенные к 1 м<sup>2</sup> площади отапливаемых помещений, зависят от средней для зимнего периода (точнее, для декабря и первой половины января) температуры наружного воздуха в местности, где расположен дом, и материала, в котором происходит аккумулирование теплоты.

В таблице 3.5 приведены значения удельной площади поверхности остекления стены Тромба в зависимости от температуры наружного воздуха зимой  $Tв$  и способа аккумулирования теплоты.

Например, нужно определить площадь стены, необходимую для покрытия за счет солнечной энергии 50% тепловой нагрузки отопления помещения площадью 40 м<sup>2</sup> при средней температуре наружного воздуха в зимние месяцы 0...2 °С [115].

По таблице 3.5 находим среднее значение  $\alpha_{cm} = 0,475 \text{ м}^2/\text{м}^2$  при  $T_g = 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для покрытия всей тепловой нагрузки требуется бетонная стена Тромба площадью  $A_{cm} = \alpha_{cm} \cdot A_{пол} = 0,475 \cdot 40 = 19 \text{ м}^2$ . Для обеспечения 50% тепловой нагрузки отопления необходимо иметь бетонную стену площадью  $9,5 \text{ м}^2$ . При этом температура воздуха в помещениях будет поддерживаться на уровне  $18^\circ\text{C}$  при условии, что остальные 50% тепловой нагрузки будут покрываться топливным источником.

**Расчет массы ФТАМ.** Поступающая через светопрозрачные поверхности остекления солнечная радиация поглощается частью внутренних поверхностей отапливаемых помещений здания или отражается на другие внутренние поверхности. Энергия, поглощенная поверхностью, передается внутрь материала путем теплопроводности. Увеличение температуры теплоаккумулирующих элементов, вызываемое поглощением солнечной энергии, может быть приближенно определено по формуле

$$t = Q_{погл} / [V \cdot (C_p^m + \Delta H_{пл} + C_p^{ж})], \quad (3.2)$$

где  $Q_{погл}$  – количество поглощенной энергии, Дж;  $V$  – объем теплоаккумулирующего элемента,  $\text{м}^3$ ;  $C_p^m$ ,  $C_p^{ж}$  – удельная объемная теплоемкость ФТАМ в твердом и жидком состоянии, соответственно,  $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления ФТАМ.

$$Q_{погл} = V \cdot (C_p^m \Delta T_1 + \Delta H_{пл} + C_p^{ж} \Delta T_2). \quad (3.3)$$

Берем в качестве ФТАМ парафин  $C_nH_{2n+2}$  при  $n = 20$ . Для него характерны температура плавления  $T_{пл} = 48 \text{ }^\circ\text{C}$ , теплота фазового перехода (теплота плавления)  $\Delta H_{пл} = 145 \text{ МДж}/\text{м}^3$ , теплоемкость твердого парафина  $C_p^m = 2,1 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) = 1915 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ , теплоемкость жидкого парафина – приблизительно можно принять –  $C_p^{ж} = 2,1 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \times 769 = 1615 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ , плотность в твердом и жидком состояниях, соответственно  $\rho_m = 912 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\rho_{ж} = 769 \text{ кг}/\text{м}^3$ , теплопроводность  $\lambda = 0,21 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Необходимый для аккумуляирования объем ФТАМ при условии, что температура поднимается от  $2$  до  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , поглощается энергия за 50% времени – 4 часа при полезной выработке СК –  $400 \text{ Вт}/\text{м}^2$ , будет равен

$$V = Q_{\text{ногл}} / (C_p^m \Delta T_1 + \Delta H_{\text{пл}} + C_p^{\text{ок}} \Delta T_2) = 4 \cdot 3600 \cdot 400 \cdot 9,5 / [(1915 \cdot (48-2) \cdot 10^3 + 145 \cdot 10^6 + 1625 \cdot (55 - 48) \cdot 10^3)] = 54720000 / (88090 \cdot 10^3 + 145000 \cdot 10^3 + 11375 \cdot 10^3) = 54720 / 244465 \approx 0,22 \text{ м}^3.$$

При площади стены  $9,5 \text{ м}^2$  толщина слоя ФТАМ равна  $0,023 \text{ м} = 2,3 \text{ см}$ .

При больших значениях массы теплоаккумулирующих элементов вся или почти вся уловленная солнечная энергия полезно используется, поглощаясь теплоаккумулирующими элементами, и не происходит перегрева здания, а суточные изменения температуры воздуха внутри помещений будут небольшими. Верхний предел массы всех теплоаккумулирующих элементов определяется технико-экономическим расчетом.

Например, если стена из бетона, то требуемый суммарный объем теплоаккумулирующих элементов из бетона при его удельной теплоемкости  $C'_б = 522 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / (\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  и при их суммарной теплоемкости, отнесенной к  $1 \text{ м}^2$  солнцезащитной остекленной поверхности, равной  $C = 200 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / (\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ , для дома с площадью остекления южного фасада  $A_{\text{ост}} = 40 \text{ м}^2$  объем будет равен

$$V_b = C \cdot A_{\text{ост}} / C'_б = 200 \cdot 40 / 522 = 6,88 \text{ м}^3,$$

и толщина стенки составит  $72 \text{ см}$ .

Как видно, при одинаковой теплоаккумулирующей способности для стены, выполненной из бетона, потребуется  $6,88 \text{ м}^3$ , и толщина  $72 \text{ см}$ , а при использовании предлагаемой стены с ФТАМ потребуется объем парафина  $0,45 \text{ м}^3$ , и толщина  $2,3 \text{ см}$  [115].

Таким образом, предлагаемая стеновая панель [75] обеспечивает уменьшение тепловых потерь, увеличивает теплоаккумулирующую способность за счет фазового перехода (так как энтальпия плавления парафина, кристаллогидратов и других солей больше, чем теплоемкости применяемых материалов), предохраняет здание от перегрева, и сама теплоаккумулирующая стенка, с ФТАМ, служит защитным экраном и упрощает схему автономной работы его. Дополнительное использование солнечной энергии еще больше сэкономит органического топлива,

обеспечит стабильность теплоснабжения и комфортные условия в жилом помещении.

### **3.4 Анализ теплотехнической эффективности солнечного коллектора с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом**

Известно множество различных конструкций солнечных коллекторов [148, 207, 268, 282, 311].

Для использования в пересеченной местности предложена конструкция, в которой удачно используются перепад высот в горах, солнечная активность и тепло грунта [67, 74].

На рисунке 3.7 показан поперечный разрез солнечного коллектора.

На рисунке 3.8 – плане показаны трубопроводы 6 подвода холодной, движения внутри коллектора и 7 отвода горячей воды, рулон 8 теплоизоляционного материала, схемы расположения креплений по узлу 1 – знаком ■ и по узлу 2 – знаком ✕.

На рисунках 3.9 и 3.10 показаны узлы 1 и 2 крепления к прозрачной крышке 3 коллектора и к асфальтобетонному основанию 2 гофрированной стенки 4 шпилькой 9, гайками 10, резиновыми прокладками 11 и шайбами 12.

Нагреваемая вода подается через трубопровод 6, уложенный по склону горы в грунте на глубине, превышающей глубину промерзания, в межгофровое пространство снизу коллектора.

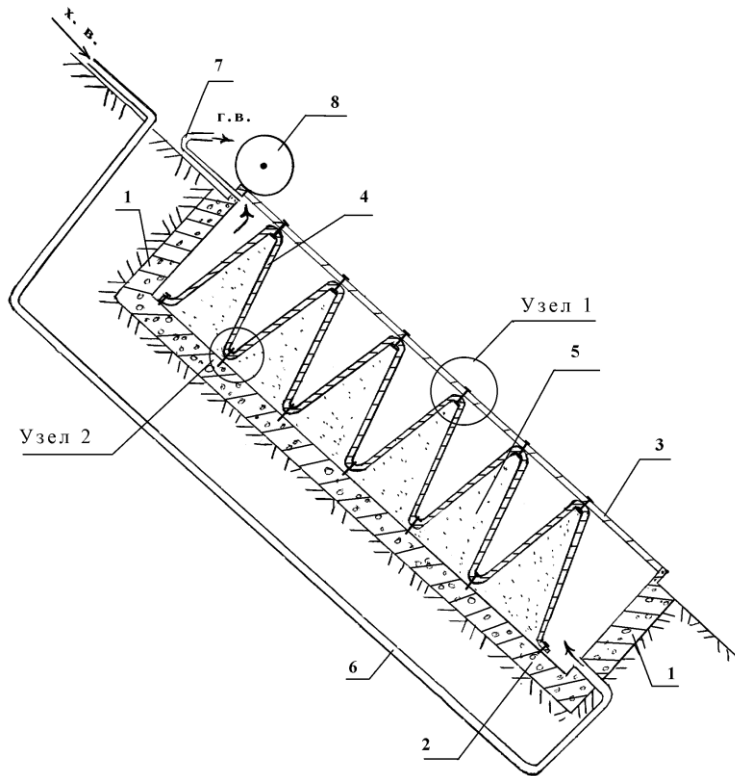


Рисунок 3.7 – Солнечный коллектор (поперечный разрез)

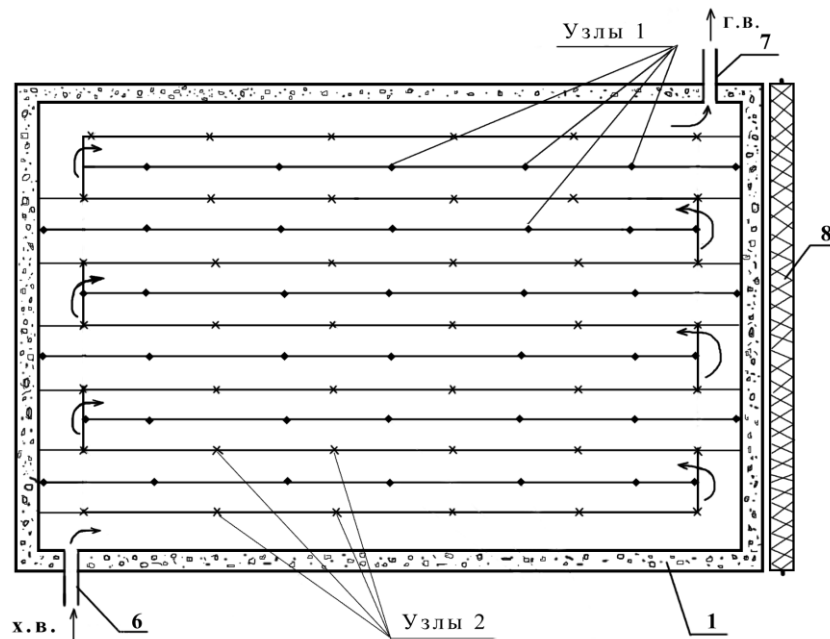


Рисунок 3.8 – План коллектора

Самотечно проходя снизу вверх, обходя гофры и заполняя пространство между ними, как показано на рисунке 3.8 стрелками, вода отводится сверху коллектора по трубопроводу 7.



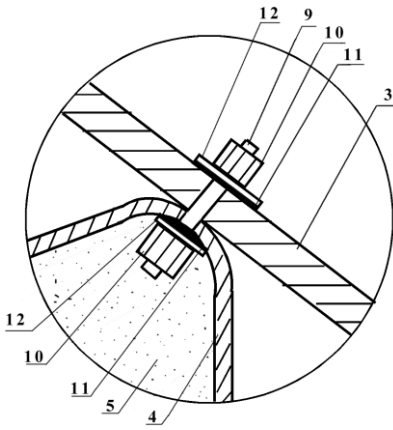


Рисунок 3.9 – Узел 1 – крепление гофрированной стенки к крышке коллектора

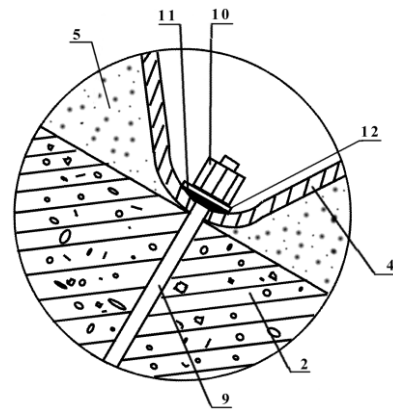


Рисунок 3.10 – Узел 2 – крепление гофрированной стенки к асфальтобетонному основанию коллектора

Солнечные лучи, попадая на установку, проходят через светопрозрачное ограждение 3, поглощаются водой в межгофровом пространстве поверхностью гофрированной стенки 4 и фазопереходным теплоаккумулирующим материалом 5. Излучение, отраженное от гофрированной стенки 4, содержащегося под ней фазопереходного теплоаккумулирующего материала 5 и от асфальтобетонного основания 2 поглощается водой. При избытке солнечного излучения энергия расходуется на нагрев и плавление фазопереходного теплоаккумулирующего материала 5 в гофрах, т. е. аккумулируется. В периоды отсутствия солнца вода греется за счет теплоты, выделяемой при кристаллизации теплоаккумулирующего материала, и коллектор укрывается теплоизоляционным материалом 8, который одним краем закреплен на верхней отметке коллектора.

Предложен аналогичный солнечный тепловой коллектор [42], который можно собрать на заводе и для установки перевезти на место, т.е. обладающий мобильностью и не имеющий ограничений по характеру местности.

На рисунке 3.11 показан поперечный разрез такого солнечного теплового коллектора.

Он отличается тем, что вместо асфальтобетонного корпуса данный коллектор имеет теплоизолированный металлический корпус 1 (рисунок 3.11).

Система теплоснабжения с таким типом коллектора является более оптимальной и эффективной [40].

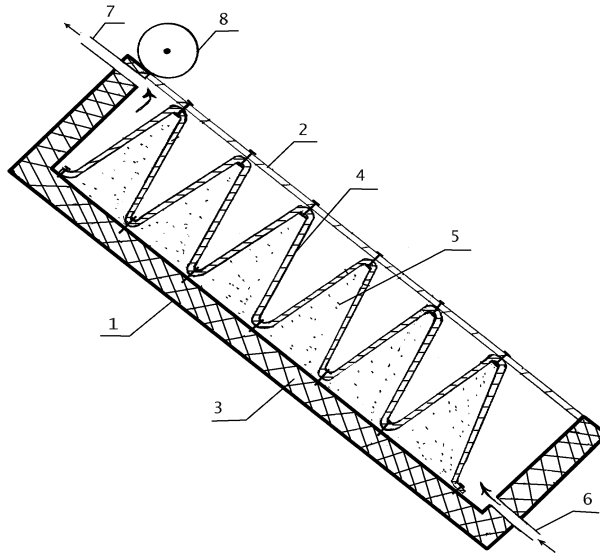


Рисунок 3.11 – Солнечный тепловой коллектор

Солнечный коллектор обладает большой теплоаккумулирующей способностью за счет использования фазопереходного теплоаккумулирующего материала 5 в гофрах, например, парафина В5 с  $T_{\text{плавл.}} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta H = 209,4 \text{ кДж/кг}$ , обеспечивает достаточно полное поглощение солнечных лучей водой в межгофровом пространстве, гофрированной поверхностью стенки, фазопереходным теплоаккумулирующим материалом, использует тепло грунта и уменьшает тепловые потери, так как коллектор выполняется из асфальтобетонных стенок и основания на склоне горы в грунте и укрывается теплоизоляционным материалом. Используется энергия стока воды по склону горы при ее прохождении через коллектор снизу вверх, обходя гофры, что снижает энергозатраты на работу насосов и повышается степень использования возобновляющихся источников энергии.

Анализ теплообмена при плавлении и затвердевании ФТАМ в предлагаемых солнечных коллекторах с включением инклюзивов производится аналогично анализу теплообмена при плавлении и затвердевании в цилиндрическом слое ФТАМ [318].

Исследования показали, что КПД такого коллектора, выполненного из асфальтобетонных стенок и основания на выемке грунта на склоне горы ГУДП ДСУ-1, составляет 82% (см. акт внедрения).

Анализ процессов, протекающих в солнечной ветроэнергетической установке, с солнечным коллектором приведенного выше типа у подножья горы, предложенного для повышения стабильности работы ВЭУ, показывает, что потенциальная мощность при перепадах высоты 1000 м, а температуры 35 °С и расходе воздуха 1 м<sup>3</sup>/с составляет  $N = 22,6$  кВт [41, 44].

Проведенные нами полевые измерения значений скорости ветра вдоль автодороги Махачкала - Каспийск, проходящей около дачных участков, чашечным анемометром МС-13 показал, что средние значения скоростей ветра составляют от 12,0 ÷ 15,4 м/с [32, 73].

Поэтому предлагается устройство, предназначенная для использования высоких значений скоростей воздушных потоков около оживленных автодорог и гелиевого тепла автомобильных дорог для получения тепловой и электрической энергии [70, 146].

Устройство также эффективно можно использовать также в городских условиях с интенсивным движением автотранспорта для сбора и утилизации, вентиляции выхлопных газов, повышению качества городской среды [70, 73].

### **3.5 Исследование гелиосистем с низкокипящим теплоносителем и фазопереходным теплоаккумулирующим материалом**

Для улучшения теплоснабжения зданий, повышения эффективности использования солнечной энергии и стабильности энергоснабжения, снижения тепловых потерь и энергозатрат предложена новая гелиосистема [30]. На рисунке 3.12 представлена принципиальная схема гелиосистемы.

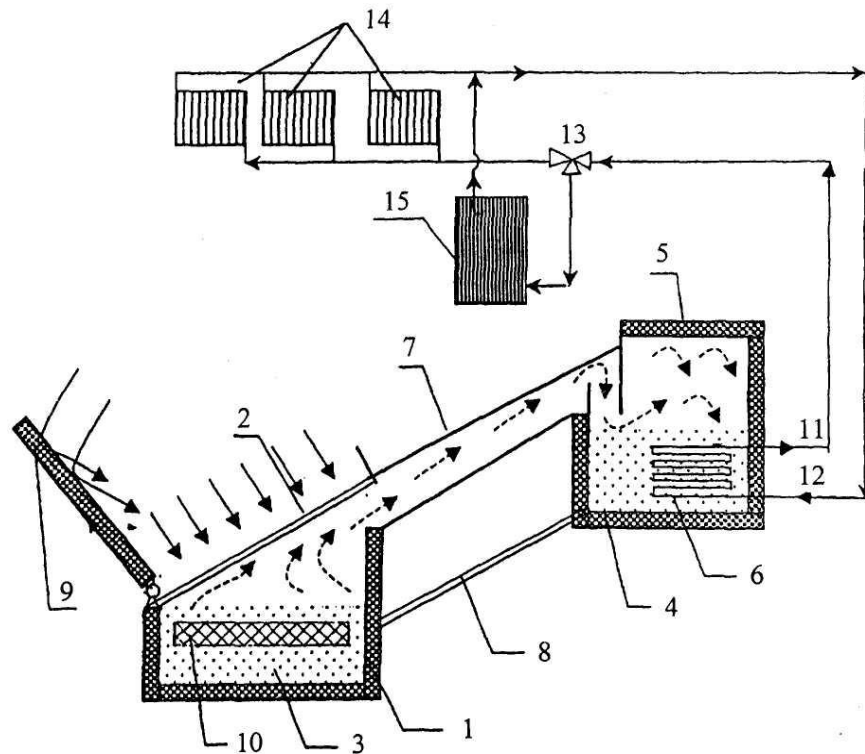


Рисунок 3.12 – Принципиальная схема гелиосистемы теплохладоснабжения зданий

Солнечное излучение, проходя через прозрачное ограждение 2, разогревает теплоноситель 3 в жидкостной емкости 1 солнечного коллектора. При этом происходит кипение теплоносителя в емкости 1 и трубе 7. Образовавшийся пар движется вверх по трубе и через узкую щель, как показано стрелками, проходит в паровую емкость 4 с теплоизоляционной крышкой 5, где теплоноситель конденсируется за счет теплообмена с теплоносителем второго контура в теплообменнике 6, и по переливной трубке 8 возвращается в испарительную жидкостную емкость 1. Теплообменник 6 с подающим 11 и обратным 12 трубопроводами соединен трехходовым вентилем 13. Крышка - отражатель 9 в открытом состоянии служит экраном для усиления и концентрирования солнечных лучей, а при отсутствии солнечного излучения закрывается для снижения тепловых потерь.

Поскольку в жидкостной зоне имеется контейнер, или теплообменник с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом 10 внутри, например, с

парафином, он превращает в пар теплоноситель 3 первого контура при отсутствии солнечного излучения за счет накопленной энергии.

В первом контуре происходит естественная циркуляция теплоносителя, так как использован принцип тепловой трубы, где роль фитиля играет переливная трубка 8. А во втором контуре циркуляция происходит за счет разности давлений горячего и холодного теплоносителя. Теплоносителями обеих контуров могут быть низкокипящие жидкости, например, фреон-113, водоаммиачный раствор и т. д.

Поворотом трехходового вентиля 13 теплоноситель подается к теплообменникам 14 для обогрева помещений, или в теплообменник в баке-аккумуляторе 15.

При отсутствии солнечного излучения (в ночное время и пасмурные дни) передача тепла обогреваемому объекту осуществляется не только от контейнера с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом через теплоноситель первого контура, но и от бака-аккумулятора 15 во втором контуре, при котором трехходовой вентиль 13 устанавливается в положение, при котором отсутствует циркуляция теплоносителя через теплообменник 6.

При использовании гелиосистемы для теплохладоснабжения она дополняется испарительной частью и принимает вид (см. рисунок 3.13) [54].

Гелиосистема теплохладоснабжения [54] включает вентиль 17, который открывается при использовании для хладоснабжения (при использовании для теплоснабжения вентиль 16 открыт, а 17 закрыт). Низкокипящая жидкость попадает в испарительную часть 14, где поглощает тепловую энергию из окружающей среды. Далее пары поглощаются в абсорбционной камере 15 водой, сконденсировавшейся в соединительной трубе 7 и попадающей по отводу 19 и трубке 13.

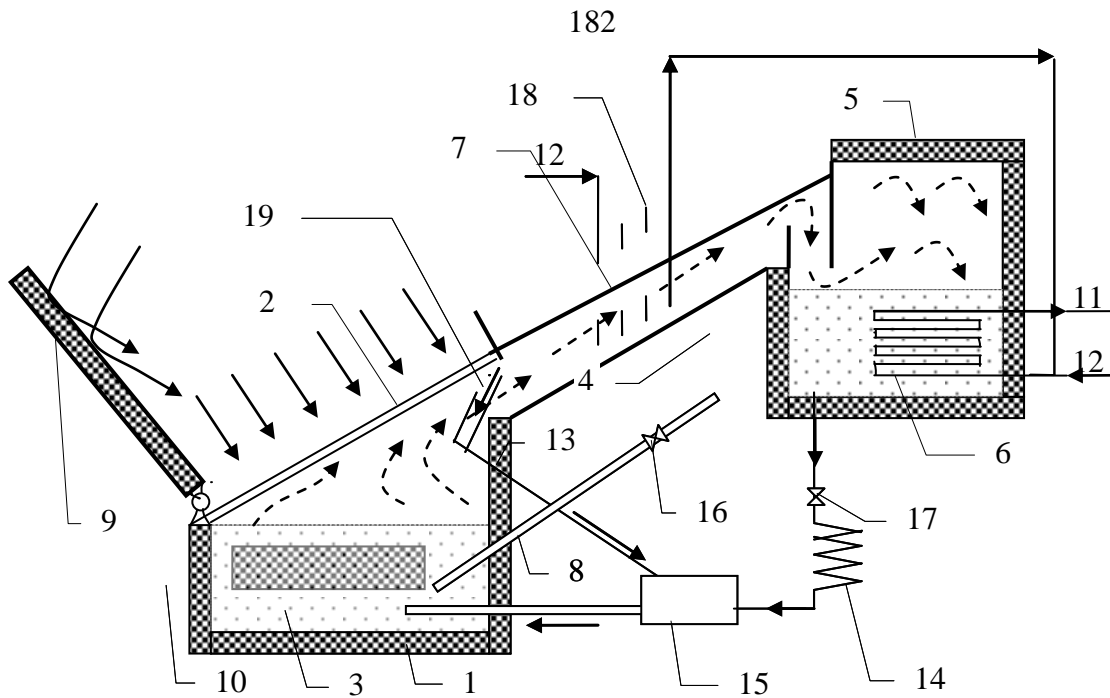


Рисунок 3.13 – Принципиальная схема гелиосистемы теплохладоснабжения

По формулам, приведенным в источнике [278], рассчитываем гелиосистему с водоаммиачным теплоносителем при условии, что температура в СК (нижней емкости) поднимается от  $60^{\circ}\text{C}$  до  $65^{\circ}\text{C}$ . Тогда в СК, согласно диаграмме  $i-\xi$ :

при  $t = 60^{\circ}\text{C}$   $\xi_{кр} = 0,285$  кг/кг,  $p_0 = 3,0$  атм.;

при  $t = 65^{\circ}\text{C}$   $\xi_{кр} = 0,285$  кг/кг,  $p_{кун} = 3,5$  атм.;

во второй емкости при конденсации:

$t = 60^{\circ}\text{C}$   $\xi_{сл} = 0,13$  кг/кг,  $p_0 = 1,0$  атм.

Определяя графически по диаграмме  $i-\xi$  [23, 278 приложение], получаем:

$q_{кун} = 610$  ккал/кг;  $q_{абс} = 390$  ккал/кг;  $q_0 = 328$  ккал/кг;  $q_k = 548$  ккал/кг. КПД  $\eta = 0,9$ .

**Определение коэффициента диффузии аммиака в воздухе.** Так как расчеты коэффициентов диффузии по разным формулам практически не отличаются друг от друга [255] воспользуемся данными приложения II в [255].

Коэффициент диффузии аммиака в воздухе при  $P_0 = 0,1$  МПа и  $T_0 = 273$  К,  $D_0 = 0,198$  см<sup>2</sup>/с (см. стр. 232 в [255]).

Для заданных ( $A$  – аммиак;  $B$  – воздух;  $P = 3,5 \cdot 10^5$  Па;  $T = 273 + 65 = 338$  К) условий имеем:

$$D = D_0(P_0/P) \cdot (T/T_0)^{3/2} = 0,198(0,1/0,35) \cdot (338/273)^{3/2} = 0,08 \text{ см}^2/\text{с} = 0,08 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

**Определение коэффициента диффузии аммиака в воде.** Коэффициент диффузии  $D$  аммиака в воде при  $65^\circ\text{C}$  определяем согласно [255], для которой  $d = 2,6$ ;  $\mu = 0,9 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ ;  $\nu = 26,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

$$D = 7,4 \cdot 10^{-12} (2,6 \cdot 18)^{1/2} (273 + 65) / (0,9 \cdot 26,7^{0,6}) = 0,265 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Предложена и исследована также двухкамерная система солнечного энергоснабжения с низкокипящим теплоносителем (см. рисунок 3.14)[55].

Система содержит четыре (I, II, III, IV) контура.

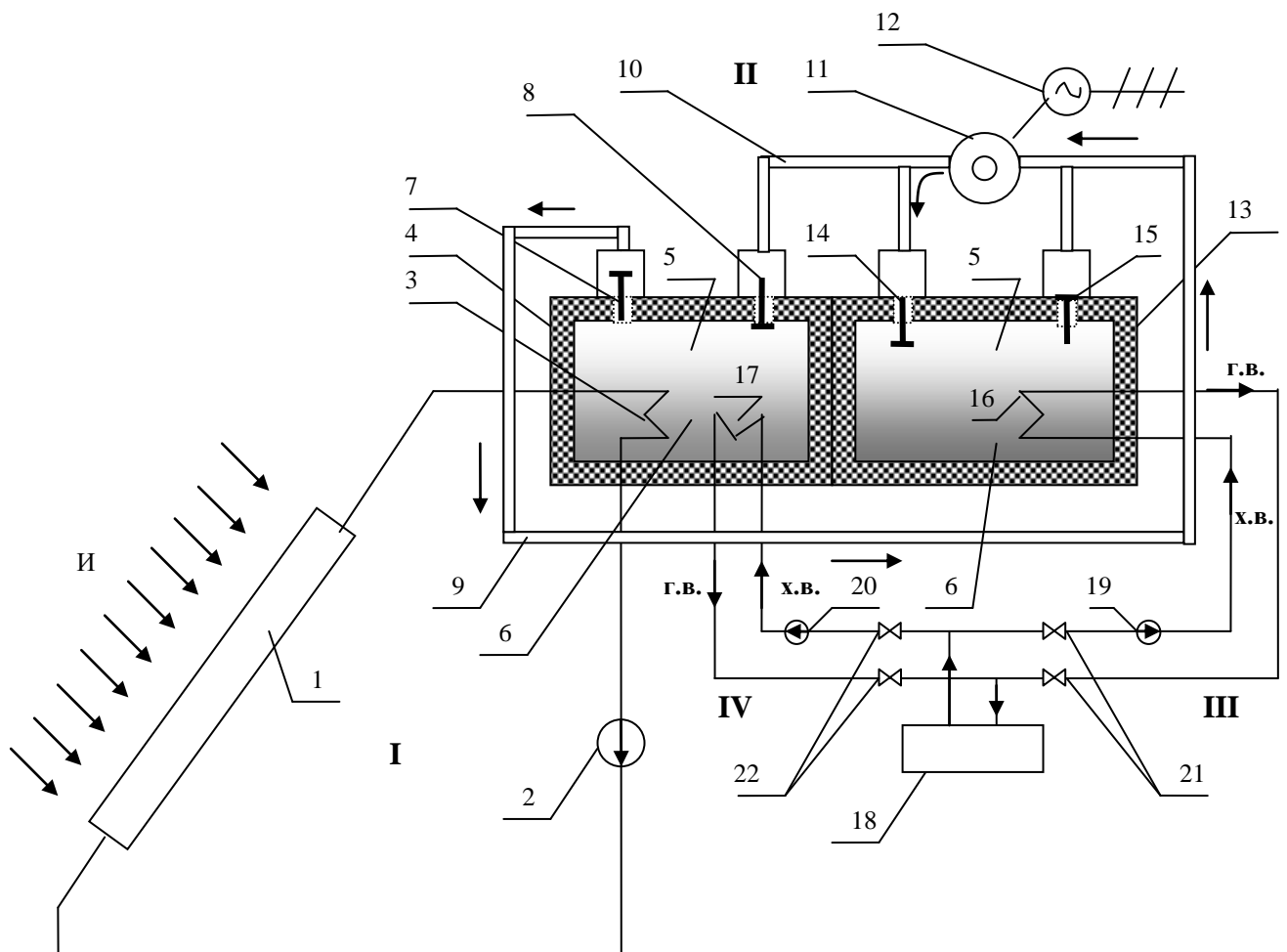


Рисунок 3.14 – Принципиальная схема системы солнечного энергоснабжения

Солнечное излучение (И) проходит через светопрозрачную крышку коллектора 1, нагревает теплоноситель первого контура, например, воду и, прокачивая насосом 2, передает солнечную тепловую энергию через теплообменник 3, расположенный в первом герметичном сосуде 4,

легкокипящему теплоносителю 5 и 6 второго контура. При этом увеличивается температура газообразного рабочего тела 5 и его жидкого сорбента 6, находящихся в первом герметичном сосуде 4. В результате из жидкого сорбента 6 выделяется газообразное рабочее тело 5, что увеличивает давление в емкости 4. Газообразное рабочее тело повышенного давления открывает клапан 7, проходит по напорному трубопроводу 9, вращая турбину 11, поступает через всасывающие трубопроводы 10 и клапан 14 во второй сосуд 13, где увеличивает давление, и под давлением частично поглощается жидким сорбентом 6. Турбина 11 соединена с генератором 12, который вырабатывает электроэнергию для потребителя.

Клапаны 8 и 15 при этом закрыты. Конденсация газообразного теплоносителя 5 усиливается за счет теплообменника 16 во втором сосуде и этим повышается КПД турбоагрегата. Горячая вода, получаемая во втором сосуде 13 за счет теплообменника 16, подается потребителю 18 питательным насосом 19, т. е. по третьему контуру. При этом вентили 21 открыты, а 22 закрыты. По третьему контуру данной схемы, теплоснабжение потребителя происходит в солнечные дни, и происходит частичное аккумулирование энергии в сосуде 13. В пасмурные дни или ночью, при снижении интенсивности солнечного излучения, теплоснабжение потребителя осуществляется по четвертому контуру, понижается температура газообразного рабочего тела 5 и его жидкого сорбента 6, заполняющих первый сосуд 4, что вызывает увеличение способности жидкого сорбента 6 растворять газообразное рабочее тело 5. В результате поглощения газообразного рабочего тела 5 сорбентом 6 уменьшается давление в первом сосуде 4, и газообразное рабочее тело 5 поступает из второго сосуда 13, вращая турбину 11, через клапаны 15 и 8 в сосуд 4, где по мере уменьшения температуры жидкого сорбента 6, за счет теплообменника 17 и поглощения газообразного рабочего тела 5 уменьшается давление, что, в свою очередь, вызывает выделение газообразного рабочего тела 5 из сорбента 6 во втором сосуде 13 за счет аккумулированной энергии и прекращения теплосъема по третьему контуру. Клапаны 7 и 14 при этом закрыты. Теплообменник 17, расположенный в первом



сосуде 4, повышает интенсивность поглощения газообразного теплоносителя 5 жидким сорбентом 6, а, значит, и КПД работы турбоагрегата, используется и тепло, выделяемое при конденсации пара для получения горячей воды и снабжения потребителя 18 питательным насосом 20. При этом, при отсутствии солнечного излучения вентили 22 открыты, а 21 закрыты.

Описанный цикл повторяется в зависимости от изменения во времени потока солнечной радиации.

Данная система при водоаммиачном теплоносителе работает и рассчитывается аналогично гелиосистеме, приведенной выше [23, 52]. Только для получения электроэнергии генератором 12 на турбину 11 действует вращающая сила, которая равна **движущей силе процесса взаимодействия аммиака с водой**, определяемая следующим образом.

В процессе абсорбции, проводимой при определенных давлении и температуре, концентрация аммиака в газе снижается от  $C_{нач_г}$  до  $C_{кон_г}$ , % (об.), а концентрация аммиака в воде увеличивается от  $C_{нач_ж}$  до  $C_{кон_ж}$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

В общем виде средняя движущая сила процесса взаимодействия аммиака с водой определяется по формуле [255]

$$\Delta C_{cp} = \frac{\Delta C_{нач} - \Delta C_{кон}}{2,31 \lg(\Delta C_{нач} / \Delta C_{кон})}. \quad (3.4)$$

Форма выражений локальных движущих сил зависит от направления взаимного движения фаз [255]:

а) при протокте

$$\Delta C_{cp\downarrow} = \frac{(C_{нач_г} - C_{нач_г}^*) - (C_{кон_г} - C_{кон_г}^*)}{2,31 \lg[(C_{нач_г} - C_{нач_г}^*) / (C_{кон_г} - C_{кон_г}^*)]}, \quad (3.5)$$

б) при противотоке

$$\Delta C_{cp\uparrow} = \frac{(C_{нач_г} - C_{кон_г}^*) - (C_{кон_г} - C_{нач_г}^*)}{2,31 \lg[(C_{нач_г} - C_{кон_г}^*) / (C_{кон_г} - C_{нач_г}^*)]}, \quad (3.6)$$

в) при полном перемешивании жидкости

$$\Delta C_{\text{српер}} = \frac{(C_{\text{нач}_r} - C_r^*) - (C_{\text{кон}_r} - C_r^*)}{2,3 \lg[(C_{\text{нач}_r} - C_r^*) / (C_{\text{кон}_r} - C_r^*)]} \quad (3.7)$$

Для определения константы фазового перехода равновесия между аммиаком и его водными растворами (до 3 кмоль/м<sup>3</sup>) можно пользоваться эмпирической формулой [255]

$$\lg \psi = 9,705 - (1922/T), \quad (3.8)$$

где  $\psi$  выражено в м<sup>3</sup>·Па/кмоль;  $T$  – в К.

Длина пути процесса для достижения одинаковых концентраций аммиака в жидкости меньше всего в случае противотока [255].

Определим движущие силы в процессе абсорбции, проводимой для условий:

при давлении 0,35 МПа; температуре 65 °С; при снижении концентрации аммиака в газе от  $C_{\text{нач}_g} = 10\%$  (об.) до  $C_{\text{кон}_g} = 2\%$  (об.) и увеличении концентрации аммиака в воде от  $C_{\text{нач}_ж} = 0,13$  кмоль/м<sup>3</sup> до  $C_{\text{кон}_ж} = 0,65$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Находим  $\psi$  по формуле (3.8)

$$\lg \psi = 9,705 - 1922 / (273 + 65) = 4,0186; \quad \psi = 10437,58 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{кмоль}.$$

Определяем соответствующие равновесные концентрации аммиака:

$$C_{\text{нач}_2}^* = 0,13 \cdot 10437,58 = 1357 \text{ Па}; \quad C_{\text{кон}_2}^* = 0,65 \cdot 10437,58 = 6784 \text{ Па}.$$

Концентрация передаваемого компонента в газе, равновесная со средней концентрацией его в жидкости, определяется по формуле  $C_r^* = (C_{\text{нач}_2}^* + C_{\text{кон}_2}^*) / 2$  [255] и равна  $C_2^* = 4070$  Па.

Пересчитываем концентрации аммиака в газе на входе и на выходе, выраженные в процентах (объемных), в единицы давления:

$$C_{\text{нач}_g} = 0,1 \cdot 0,35 \cdot 10^6 = 35000 \text{ Па}; \quad C_{\text{кон}_g} = 0,02 \cdot 0,35 \cdot 10^6 = 2975 \text{ Па}.$$

Подставляя полученные значения концентраций в формулы (3.5) – (3.7), определяем движущую силу для разных видов движения фаз:

$$\Delta C_{\text{ср}\downarrow\downarrow} = 6601 \text{ Па}; \quad \Delta C_{\text{ср}\uparrow\uparrow} = 14020 \text{ Па}; \quad \Delta C_{\text{српер}} = 5714 \text{ Па}.$$

Полученные значения перепадов давлений можно использовать для расчета вращения турбины и получения электроэнергии. При расходе паров аммиака с водой через турбину  $0,1\text{ м}^3/\text{с}$  получаемая мощность при полном перемешивании составит 570 Вт [52].

Таким образом, очевидны следующие преимущества предлагаемых гелиосистем:

- улучшается естественная циркуляция теплоносителя, за счет использования принципа тепловой трубы и переливной трубки вместо фитилей;
- обеспечивается достаточно полное поглощение солнечных лучей за счет использования крышки отражателя;
- повышает КПД и мощность установки за счет повышения разности температур и давлений в двух сосудах;
- использует дополнительно тепловую энергию фазового перехода (конденсации) теплоносителя для теплоснабжения, а посредством турбины с генератором – для электроснабжения потребителя;
- увеличивается теплоаккумулирующая способность за счет использования фазопереходного теплоаккумулирующего материала в жидкостной емкости, например, парафина *B5* с  $T_{\text{плавл.}} = 46\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta H = 209,4\text{ кДж/кг}$ .

### 3.6. Гелиоустановка для проведения химических реакций

На рисунке 3.15 схематично показана гелиоустановка для химических реакций [31].

Пористый материал 5 может отличаться как по используемому материалу (в качестве пористого тела может применяться графит, платина или другой термостойкий, инертный материал), так и размерами ячеек в ней и, в зависимости от исходных реагентов реакций, можно менять в установке как насадку.

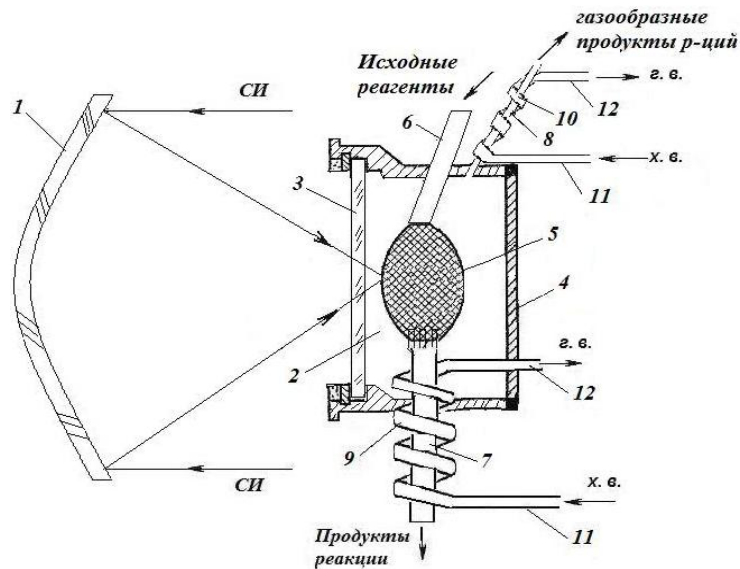


Рисунок 3.15 – Схема гелиоустановки теплоснабжения за счет химических реакций

Солнечная радиация, сфокусированная концентратором 1, проходя через прозрачное окно 3 в камеру 2, нагревает пористое тело 5. В камеру 2 к пористому телу 5 через патрубок 6 поступают твердые в виде порошка или жидкие исходные реагенты. Пористое тело 5 имеет высокий коэффициент поглощения солнечной радиации. В пористом теле твердые исходные вещества плавятся и протекают высокотемпературные реакции. Для прекращения обратимых реакций и увеличения выхода целевого продукта, продукты реакции сразу после выхода из пористого тела 5 поступают в отводящие патрубки 7 и 8, где охлаждаются теплообменниками 9 и 10. Охлаждение в теплообменниках происходит за счет хладагента (воды) подающей и отводящей по трубкам 11 и 12, соответственно.

В установке можно проводить реакции между газообразными, жидкими и твердыми реагентами.

При газообразных исходных веществах они подаются по патрубку 7, а продукты реакций отводятся через патрубок 8, и работает теплообменник 10 (теплообменник 9 отключается).

При твердофазных исходных веществах их подают по патрубку 6 в виде порошка к пористому телу 5, проходя через которое, исходные вещества нагреваются за счет солнечной энергии и вступают в реакцию. По отводящему патрубку 7, где они охлаждаются, отводятся продукты реакций, и работает теплообменник 9 (теплообменник 10 отключается).

Если при реакциях между жидкими или твердыми реагентами образуются жидкие, твердые и газообразные продукты, то жидкие и твердые отводятся по патрубку 7, а газообразные выводятся по дополнительному патрубку 8, и оба теплообменника 9 и 10 работают.

Преимущество предлагаемой гелиоустановки в ее упрощении: за счет формы рабочей камеры; использования пористого тела, вместо слоев; и эффективности: за счет расширения области (использования) проведения реакции между разовыми фазовыми состояниями реагентов (твердое – твердое; твердое – жидкое, жидкое – газообразное и т.д.); увеличение выхода продукции за счет использования теплообменника в корпусе; целенаправленность концентратора дает возможность поднятия температуры до 900–1100<sup>0</sup>С.

Таким образом гелиоустановка может быть использована в качестве термохимического аккумулятора солнечной энергии, так как при отсутствии солнечного излучения компоненты остывают, претерпевают фазовый переход *ж*→*тв*. и в твердой фазе идут реакции с выделением тепловой энергии. В ней могут быть осуществлены эндо-, экзотермические реакции, приведенные в таблице 2.9 (см. выше).

### 3.7 Новая конструкция теплового аккумулятора

При использовании аккумуляирования большое значение имеет сама конструкция бака-аккумулятора [79].

Известные тепловые аккумуляторы (см. главу 1) не позволяют эффективно использовать фазопереходные теплоаккумулирующие материалы для аккумуляирования тепла из-за низкой теплопроводности твердых фазопереходных материалов в большом объеме бака и низкого теплообмена с теплоносителем по всему объему.

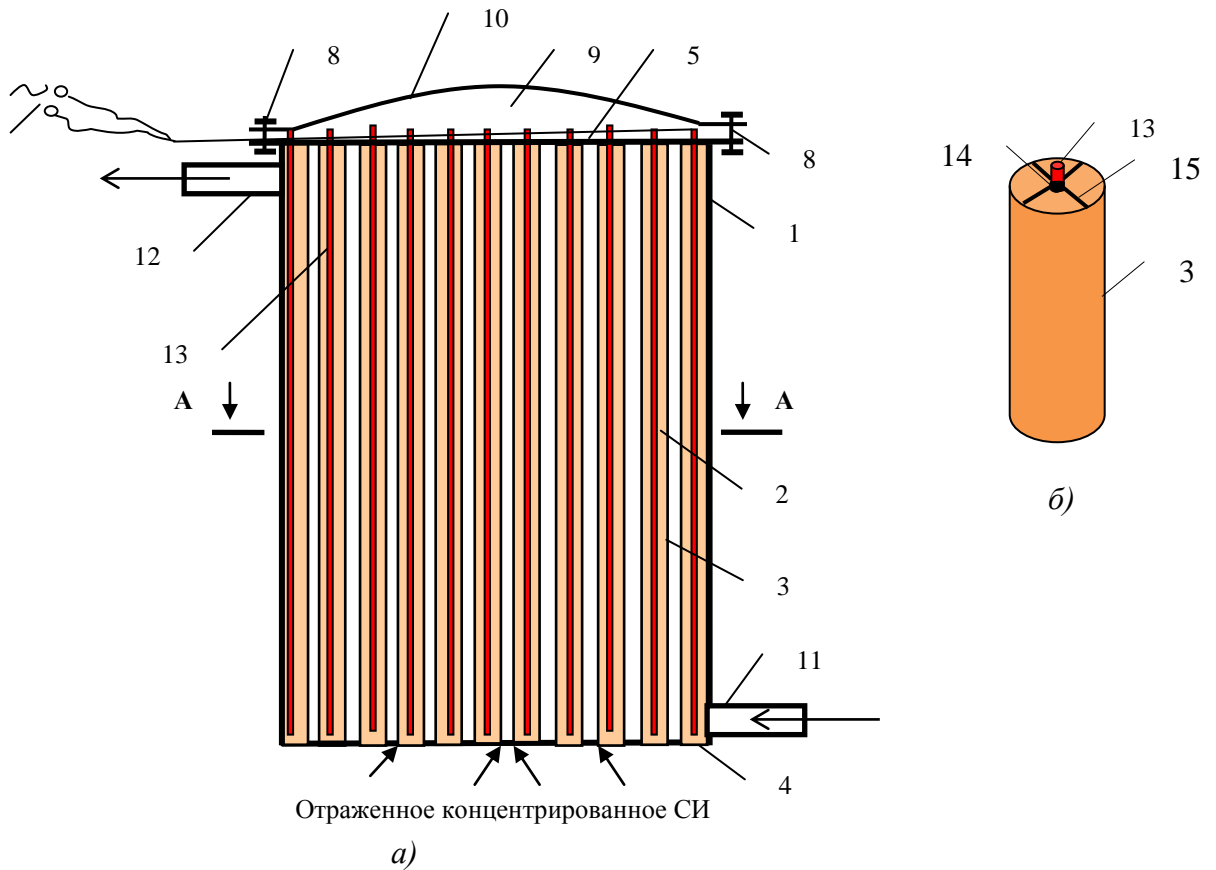


Рисунок 3.16 – Основной вид теплового аккумулятора (а) и крепление электронагревателя (б)

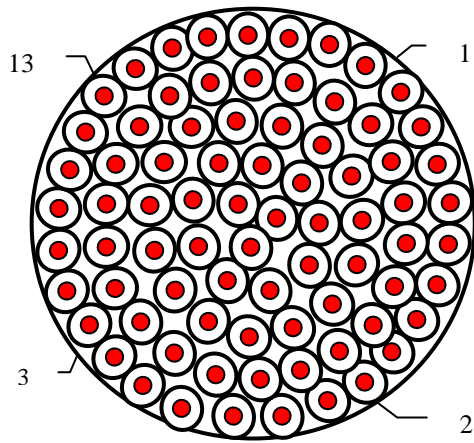


Рисунок 3.17 – Поперечный разрез А – А

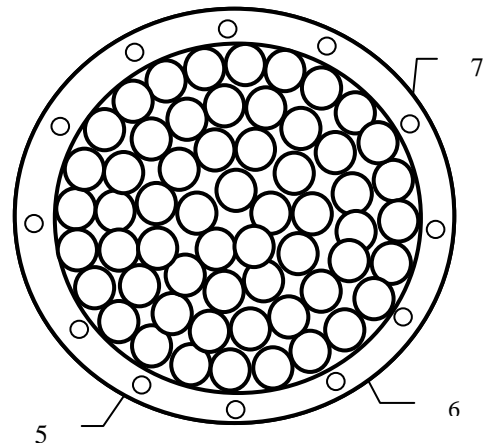


Рисунок 3.18 – План промежуточной крышки бака-аккумулятора

Усовершенствованный тепловой аккумулятор [26] показан на рисунках 3.16 – 3.18.

Аккумулятор теплоты с фазопереходным материалом содержит корпус 1, рабочее вещество (ФТАМ) 2 заполняющее вертикальные трубки 3, которые

крепятся ко дну 4, который может служить и приемником концентрированного солнечного излучения (СИ) и промежуточной крышке 5 с отверстиями 6 для пропуска трубок и 7 для крепежных болтов 8, снизу трубки закрыты, а сверху открыты для объемного расширения ФТАМ 2 в свободную полость-камеру 9 под герметичной крышкой 10, который через уплотнители крепится к основному корпусу бака-аккумулятора гайками и болтами 8. К корпусу бака-аккумулятора 1 привариваются патрубки подвода 11 и отвода 12 теплоносителя. В вертикальные трубки 3 с ФТАМ вставляются электронагревательные элементы 13, которые соединяются электропроводами к источнику электрической энергии, например, ветроэнергетической установке. Электронагревательные элементы 13 вкручиваются в резьбовую обойму 14, которая крепится к вертикальным трубкам 3 с ФТАМ перемычками 15.

Для пуска аккумулятора снимают крышку 10 аккумулятора теплоты и заполняют трубки 3 фазопереходным теплоаккумулирующим материалом 2 и крышку закрывают. Зарядка аккумулятора с фазопереходным материалом теплоты происходит за счет солнечной энергии, направляемая зеркалами на дно 4 бака-аккумулятора - приемника СИ, при этом из-за большой теплопроводности стали трубок 3 и кожуха электронагревательных элементов 13, происходит интенсивное плавление рабочего вещества 2 в них, объемное расширение рабочего вещества происходит в свободную полость-камеру 9 под герметичной крышкой 10. Зарядка может происходить и за счет электрической энергии при подключении источника к электронагревательным элементам 13 в вертикальных трубках 3 с ФТАМ 2. Тогда же и греется теплоноситель в межтрубном пространстве бака-аккумулятора, которая подается снизу через патрубок 11 подвода теплоносителя и отводится через патрубок 12 отвода. Если аккумулятор теплоты с фазопереходным материалом используется в традиционных системах теплоснабжения на органическом топливе, рабочее вещество плавится, (аккумулятор заряжается) за счет теплоносителя (горячей воды) в межтрубном пространстве. Во время повышения тепловой нагрузки или отсутствия солнечной энергии аккумулятор разряжается, и теплоно-

ситель в межтрубном пространстве бака-аккумулятора нагревается за счет фазового перехода (кристаллизации) рабочего вещества 2 в трубках 3 равномерно во всем объеме бака-аккумулятора. Кожухи электронагревательных элементов, установленных в вертикальные трубки с ФТАМ и при отсутствии электрической энергии выполняет роль теплообменников.

В качестве ФТАМ можно использовать выявленный нами эвтектический состав состоящий из молибдатов лития, натрия, кальция и бария  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{CaMoO}_4$ - $\text{BaMoO}_4$  температурой фазового перехода  $428^\circ\text{C}$  и  $\Delta H = 203$  кДж/кг (см. таблицу 2.5). Состав примечателен еще тем, что он является не коррозионным.

Таким образом, предлагаемый аккумулятор теплоты с фазопереходным материалом отличается от известных высокой эффективностью аккумулялирования тепла и теплообмена с теплоносителем системы за счет расположения электронагревательных элементов, увеличения и равномерного расположения площади поверхности теплообмена по всему объему бака-аккумулятора.

Кроме этого были разработаны: тепловой двигатель с фазпереходным теплоносителем [46]; минибиогазовая установка; волноэнергетическое устройство [29]; концентрационный гальванический элемент [43].

### **ВЫВОДЫ по главе 3**

3.1. Разработанные энергетические системы и конструктивные элементы для использования возобновляющихся источников энергии с фазопереходным и термохимическим тепловым аккумулялированием для энергоснабжения автономных потребителей: гелиосушилка для сушки фруктов и овощей (патент № 2216699), устройство для использования гелиевого тепла автомобильных дорог и улиц городов (патент №20011344Э1), устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара (полезная модель №200210968/20), стенная па-



нель здания (патент № 2223451), солнечный коллектор (патент № 2230263), солнечный тепловой коллектор (полезная модель № 79989), гелиосистема (патент № 2312276), система солнечного энергоснабжения (патент № 2350855), тепловой двигатель (патент № 2384735), система теплохладоснабжения (патент № 2460949), гелиоустановка для проведения химических реакций (патент № 2506504), аккумулятор теплоты с фазопереходным материалом (патент № 2547680), обладают высокой эффективностью и инженерной новизной.

3.2. Все разработанные энергетические системы и конструктивные элементы просты в изготовлении, экономичны, обладают высокой теплоаккумулирующей способностью, эффективностью использования возобновляющихся источников энергии, обеспечивают комфортность и стабильность теплоснабжения, уменьшают тепловые потери.

3.3. Ряд энергетических систем (гелиосушилка для сушки фруктов и овощей, солнечный коллектор и стеновая панель) внедрены в практику. Акты внедрения соответствующих организаций прилагаются (см. Приложение Е). Имеются предложения от коммерческих организаций о сотрудничестве и доведении некоторых разработок до промышленных масштабов. Многие запатентованные разработки были представлены на выставках в Международном салоне промышленной собственности «Архимед-2009» и «Архимед – 2011» (проекты получили золотую и серебряные медали), на «Зворыкинском проекте», в Московском международном салоне инноваций и инвестиций, во Всероссийском выставочном центре.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ПРОГРАММНО- ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ОПТИМИЗАЦИИ ЭНЕРГОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ С ТЕПЛОВЫМ АККУМУЛИРОВАНИЕМ ДЛЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ АВТОНОМНОГО ПОТРЕБИТЕЛЯ

### 4.1 Методика расчета и режимная характеристика энергетической нагрузки потребителя

Анализ показывает, что экономически целесообразно на сегодняшний день перейти на возобновляемые источники энергии для обеспечения автономных потребителей в сельской местности, а не потребителей, питающихся от существующей централизованной системы электроснабжения [24, 37].

Для решения вопроса об оптимальном выборе определенной энергоустановки на основе ВИЭ необходимо предварительно провести исследование с целью определения количества энергии, применяемой для различных нужд и режимные характеристики энергетической нагрузки потребителя; местонахождения и платежеспособности потенциальных потребителей энергии. Поэтому в первую очередь необходимы характеристики автономного потребителя, например, основного автономного потребителя по Российской Федерации – отдаленного населенного пункта.

Населенный пункт характеризуется следующими параметрами:

$Nn$  – число жителей в населенном пункте;

$q_1$  – норма расхода тепловой энергии на отопление 1 м<sup>2</sup> общей полезной площади жилых домов сельского строительства за отопительный период, Гкал/м<sup>2</sup>;

$q_2$  – норма расхода тепловой энергии для отопления и вентиляции общественных зданий за отопительный период, Гкал/м<sup>2</sup>;

$q_3$  – норма расхода тепловой энергии за год на одного человека для нужд горячего водоснабжения в сельской местности Гкал/чел. (приготовление горячей воды на варочных плитах или печах);

$q_4$  – норма расхода тепловой энергии за год на 1 человека при приготовлении пищи, Гкал/чел;

$S_h$  – общая полезная площадь жилых домов сельского строительства в населенном пункте, м<sup>2</sup>;

$S_o$  – отапливаемая площадь общественных зданий, м<sup>2</sup>;

$Q$  – количество тепловой энергии, расходуемое на отопление, вентиляцию, горячее водоснабжение и приготовление пищи в сельском населенном пункте за год, Гкал.

Тогда  $Q$  можно представить так:

$$Q = q_1 \cdot S_h + q_2 \cdot S_o + q_3 \cdot N + q_4 \cdot N. \quad (4.1)$$

Введем обозначения –

$$Q_1 = q_1 \cdot S_h; \quad Q_2 = q_2 \cdot S_o; \quad Q_3 = q_3 \cdot N; \quad Q_4 = q_4 \cdot N.$$

Тогда каждый тип энергии  $Q_i$  может состоять из тепловой энергии, получаемой от сжигания дров, кизяка, угля, газа, жидких топлив и т.д. Поэтому

$$Q_i = \sum_{j=1}^n m_{ij} c_j, \quad (4.2)$$

где  $i = 1, 2, 3, 4$ ;  $n$  – число видов топлив, определяемое, исходя из конкретных возможностей данной местности;  $m_{ij}$  – количество  $j$ -го вида топлива в  $i$ -ом виде использования энергии, кг;  $c_j$  – теплотворная способность  $j$ -го вида топлива, Гкал/кг.

Для каждой конкретной местности  $Q_i$  определяется согласно существующим нормативам потребления тепловой энергии [215, 216].

Значение  $q_1$  определяют по формулам [53, 171]:

$$q_1 = \frac{qll(t_g - t_{cp.o})T}{(t_g - t_{no})10^6}, \quad \text{Гкал/м}^2, \quad (4.3)$$

где  $qll$  – удельный расход теплоты на отопление 1 м<sup>2</sup> общей площади при расчетной температуре наружного воздуха данной местности, ккал/(м<sup>2</sup>·час);  $t_g$  – усредненная расчетная температура внутреннего воздуха отапливаемых помещений, С<sup>0</sup>;

$t_{cp.o}$  – средняя температура наружного воздуха за отопительный сезон,  $С^0$ ;  $T$  – продолжительность отопительного сезона в час;  $t_{no}$  – расчетная температура наружного воздуха для проектирования системы отопления,  $С^0$ .

Норма расхода тепловой энергии для отопления и вентиляции общественных зданий, согласно существующим методическим рекомендациям для сельской местности [53, 215], определяется так:

$$q_2 = 1,04 \cdot q_1. \quad (4.4)$$

Норма расхода тепловой энергии за год на одного человека  $q_3$  для нужд горячего водоснабжения определяется по формуле [51, 216]:

$$q_3 = [aa \cdot (55 - t_{xz}) n_0 + aa \cdot 0,8 (55 - t_{xl}) (350 - n_0)] \cdot 10^{-6}, \quad (4.5)$$

где  $aa$  – среднесуточный расход горячей воды в литрах на человека при температуре  $55С^0$ ;  $t_{xz}$ ,  $t_{xl}$  – температура холодной воды в зимний и летний периоды;  $0,8$  – коэффициент, учитывающий снижение расхода горячей воды летом по отношению к зиме [53, 171];  $n_0 = T/24$  – продолжительность отопительного сезона, сутки;  $350$  – число суток работы системы горячего водоснабжения в году.

Норма расхода горячей воды на одного человека в сутки при наличии душа или ванны с газовыми колонками, согласно СНиП, принимается равной  $50 - 55$ , а с электронагревателями емкостного типа –  $40 - 45$  литров на человека. При неорганизованном горячем водоснабжении в квартирах без ванн и душа (приготовление горячей воды на варочных плитах или печах) расход горячей воды принимается равным  $20$  литрам для городского и  $15$  литрам для сельского жителя [171].

Норма расхода тепловой энергии на приготовление пищи определяется отдельно для зданий, оборудованных газовыми плитами, и зданий с печами и плитами, использующими твердое топливо. Приготовление пищи в домашних условиях требует, согласно [215], примерно  $875$  ккал полезного тепла на человека в день или  $0,32$  Гкал в год. В предприятиях общественного питания расход тепла из-за необходимости долговременного поддержания пищи в горячем состоянии остается на таком уровне, что и в домашних условиях. Для имеющихся и проектируемых типов газовых плит средний КПД принимается равным  $53\%$  [215].

Этим значениям полезного действия соответствует удельный расход газа на приготовление пищи на одного человека в год 86,4 кг.у. т.

Норма расхода твердого топлива для приготовления пищи на отопительно-варочных плитах и печах определяется по выражению [215]:

$$T_n = \frac{320000}{7000} \left( \frac{\tau_0}{\eta_0 \cdot 365} + \frac{\tau_n}{\eta_n \cdot 365} \right), \text{ кг.у. т.}, \quad (4.6)$$

где  $\tau_0$ ,  $\tau_n$  – продолжительность отопительного и неотопительного периодов данной местности, дни;  $\eta_0$ ,  $\eta_n$  – КПД отопительно-варочных плит и печей за отопительный и неотопительный периоды, % (принимается равным 53 – 54% в отопительный и 17 – 18% в неотопительный периоды); 320000 – теплотребление на одного человека в год на приготовление пищи, ккал; 7000 – теплотворная способность условного топлива, ккал/кг.

При использовании для приготовления пищи электронапольных плит расход электроэнергии принимается равным 350 кВт·ч, а настольных переносных плит – 550 кВт·ч на одного человека в год. Итак, норма расхода тепловой энергии в год на одного человека при приготовлении пищи в сельской местности

$$q_4 = 0,32 \text{ Гкал/чел.} \quad (4.7)$$

При энергоснабжении удаленных потребителей, помимо теплоснабжения, необходима электрификация для осуществления бытовых нужд.

Годовое потребное количество электроэнергии ( $E_2$ ), состоящего из ( $nd$ ) объектов потребления со средней потребляемой мощностью  $N_{ид}$ , определяется по формуле [9]:

$$E_2 = 365 \cdot N_{ид} \cdot nd, \text{ кВт·ч/год,} \\ E_2 = 3600 \cdot 365 \cdot N_{ид} \cdot nd \cdot 10^{-6} = 1,314 \cdot N_{ид} \cdot nd, \text{ ГДж/год.} \quad (4.8)$$

И окончательно суммарная годовая нагрузка потребителя в ГДж определяется по формуле:

$$Q = 4,18(q_1 \cdot S_h + q_2 \cdot S_0 + q_3 \cdot Nn + q_4 \cdot Nn) + 1,314 \cdot N_{ид} \cdot nd. \quad (4.9)$$

Если теперь ввести доли энергии от  $j$ -го вида топлива в  $i$ -ом типе использования тепловой энергии  $\alpha_{ij}$  ( $\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} = 100$ ) для каждого  $i = 1, 2, 3, 4$ , то количество  $j$ -го вида топлива в  $i$ -ом типе использования энергии  $m_{ij}$  в выражении (4.2) можно представить так [171]:

$$m_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{100 \cdot c_j} Q_i. \quad (4.10)$$

Значения  $m_{ij}$  определяются, исходя из реальной возможности обеспечения конкретного населенного пункта различными видами топлива, соображениями удобства и выгоды их использования по критериям оценки.

Энергоустановки, использующие ВИЭ, способны обеспечить потребителей энергией за весь срок эксплуатации  $T_{\text{экспл}}$  систем энергоснабжения [289]:

$$\sum_{n=2}^N W_{\text{ВИЭ } n}^{T_{\text{экспл}}} = W_{\text{пот}}^{T_{\text{экспл}}} + W_{\text{СН}}^{T_{\text{экспл}}} + \sum_{k=1}^K W_{\text{потери } k}^{T_{\text{экспл}}}, \quad (4.11)$$

где  $W_{\text{ВИЭ } n}^{T_{\text{экспл}}}$ ,  $W_{\text{пот}}^{T_{\text{экспл}}}$  – выработка энергии  $n$ -ой энергоустановкой на основе ВИЭ за период эксплуатации и объем энергии, определяемый нуждами потребителя за тот же период эксплуатации  $T_{\text{экспл}}$ , соответственно, кВт·ч;  $W_{\text{СН}}^{T_{\text{экспл}}}$  – объем энергии, определяемый собственными нуждами комбинированной системы, за период эксплуатации  $T_{\text{экспл}}$ , кВт·ч;  $W_{\text{потери } k}^{T_{\text{экспл}}}$  – объем энергии, определяемый потерями в  $k$ -ом элементе системы энергоснабжения, за период  $T_{\text{экспл}}$ , кВт·ч.

Однако в отличие от традиционного энергоснабжения в комбинированных системах энергоснабжения, использующих ВИЭ, не все генераторы способны выходить на номинальную мощность в любой момент времени. Это происходит из-за непостоянства энергетического потока во времени некоторых ВИЭ, таким образом, подобные энергоустановки являются «неуправляемыми». Следовательно, за короткие интервалы времени равенство (4.11) зачастую не выполняется. Необходимо же, чтобы равенство энергетического баланса выполнялось в любой момент времени  $t$  расчетного срока  $T_{\text{экспл}}$ , что влечет за собой использование дополнительного оборудования – аккумулятора энергии, как элемента, компенсирующего

щего неравномерности между генерацией и потреблением энергии путем ее накопления в периоды избытка и ее выработки в моменты дефицита [289].

Суточные графики нагрузки меняются в течение года. На них оказывают влияние природные условия (внутригодового изменения температуры), а также хозяйственная деятельность человека (сезонные сельскохозяйственные работы, орошение и т.д.).

Таким образом, при выборе оборудования для комбинированной системы автономного энергоснабжения на основе ВИЭ равенство энергетического баланса с учетом аккумулятора энергии должно быть обеспечено как за длительные, так и короткие периоды времени [289].

#### **4.2 Матричный метод формирования вариантов энергоснабжения для сравнения**

Правильность выбора того или иного варианта систем энергоснабжения потребителя обычно обосновывается сравнением по приведенным затратам двух или трех вариантов, составленных на базе имеющихся традиционных топлив, и порой зависит от самих вариантов, которые были сравнены. Поэтому большое значение имеет формирование вариантов для сравнения [48].

Энергетические системы на основе одного ВИЭ не находят широкого применения из-за неравномерности во времени поступления энергии от энергоисточника, трудности и сложности стабильного обеспечения энергией потребителя, а включение АТ и АБ удорожает систему. Поэтому применяются комбинированные энергетические установки, преобразующие энергию от разных видов используемых возобновляемых энергоресурсов. Например, от: солнечной; ветровой; биологической (биомассы); геотермальной; водной (энергии рек); дров, кизяка; вторичных источников (тепловых сбросов); невозобновляемых источников (угля, газа, жидких топлив).

Таблица 4.1 – Основные элементы энергетических систем на основе ВИЭ применяемые в МЭК

Энергетических системы и их элементы	Применение в системах МЭК				
	Отопление	Горячее водоснабжение	Электро-снабжение	Водо-снабжение	Хладо-снабжение
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<i>1. Аккумуляторы:</i>					
электрические АБ	±	±	+	±	
<i>тепловые (АТ):</i>					
с емкостным жидкостным ТАМ;	+	+	±	±	±
с емкостным твердым ТАМ;	+	+	-	-	±
с ФТАМ;	+	+	±	±	±
термохимический.	+	+	±	±	+
подземные ТА	±	+	±	-	±
водородные накопители	+	+	+	±	±
газгольдеры	+	+	+	±	±
гидравлические	-	-	+	+	±
<i>2. Солнечные системы тепло-снабжения:</i>					
коллекторы плоские;	+	+	-	-	+
коллекторы с концентраторами.	+	+	±	±	±
<i>3. Солнечные системы электро-снабжения:</i>					
отражатели;	+	+	+	+	±
концентратор параболический;	+	+	+	+	±
фотоэлектрические батареи.	±	±	+	+	±
<i>4. Ветроэнергетическая установка:</i>					
с вертикальной осью вращения и с электрогенераторами;	+	+	+	+	+
с горизонтальной осью вращения и с электрогенераторами;	+	+	+	+	+
ортогональные с механическими теплогенераторами;	+	+	-	-	±
тихоходные лопастные с поршневыми насосами.	-	-	-	+	-



Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
<i>5. Микро ГЭС (турбина):</i>					
ковшовая (Pelton);	+	+	+	+	+
радиально- осевая (Francis);	+	+	+	+	+
пропеллерная;	+	+	+	+	+
Банки.	+	+	+	+	+
<i>6. Биогазовые установки:</i>					
биореактор периодического действия;	+	+	±	-	±
биореактор непрерывного действия.	+	+	+	-	±
<i>7. Геотермальные системы:</i>					
тепловая;	+	+	-	-	±
электрическая.	+	+	+	+	+
<i>8. Местные биотоплива, дрова, кизяк, уголь:</i>					
двигатель на биотопливе;	±	+	+	-	±
печи.	+	+	-	-	-
<i>9. Жидкотопливные и газовые генераторы:</i>					
дизельгенератор;	+	+	+	+	+
бензиновый генератор;	+	+	+	+	+
газовый генератор.	+	+	+	+	+
<i>10. Системы на основе низкотемпературных источников и тепловых сбросов (ТНУ):</i>					
тепловые насосы.	±	+	±	-	+

*Примечание:* + – применяется; ± – возможно применение; -- не применяется

На основе теории множеств общее количество сочетаний из типичных комбинированных систем в различных вариантах МЭК, использующих в качестве основных источников энергии ВИЭ, может быть определено по формуле

$$n = C_i^2 + C_i^3 + C_i^4 + \dots + C_i^{j-1}, \quad (4.12)$$

где  $C_i^2, C_i^3, \dots, C_i^{j-1}$  – сочетания  $i$  разных энергоресурсов ВИЭ по 2, 3, ...,  $j$  видов.

При использовании, например,  $i$  разных энергоресурсов ВИЭ количество вариантов комбинированных энергосистем  $n$  по  $j$  видов определяется по формуле

$$n = C_i^j = \frac{i!}{j!(i-j)!}, \text{ а с учетом порядка размещений без повторов } n = C_i^j = \frac{i!}{(i-j)!}.$$

При  $i = 10$  количество возможных вариантов комбинирования  $n = 1013$  (с учетом порядка размещений без повторов и  $C_{10}^9, C_{10}^{10}, n = 2606501$ ). На практике производится комбинирование энергоустановок на основе  $2^x, 3^x$  или  $4^x$  возобновляемых энергоисточников. При этом число возможных вариантов комбинированных энергосистем уменьшается и составляет  $n = 375$  (с учетом порядка размещений  $n = 5850$ ). Количество увеличится на порядки, если учитывать разные элементы энергетических систем на основе ВИЭ (см. таблицу 4.1).

Таким образом, сравнение альтернативных вариантов является трудоемким процессом, а при увеличении числа сравниваемых вариантов трудозатраты увеличатся во много раз. Составление компьютерной программы для сравнительного анализа позволяет резко уменьшить трудозатраты и более обоснованно выбрать оптимальный вариант. Для автоматизации процесса сравнения большого количества вариантов варианты удобнее задавать в виде матрицы.

Поэтому предлагается формирование сравниваемых вариантов осуществлять, задавая матрицей  $A[ij]$ , где значениями матрицы являются коэффициенты  $a_{ij}$ , которые в процентах показывают доли использования того или иного вида ресурса в данном варианте. В столбцах ( $j$ ) матрицы указываются варианты для сравнения, а в строках ( $i$ ) – виды имеющихся энергетических ресурсов (таблица 4.2) [47].

Значения коэффициентов  $a_{ij}$  лежат в пределах  $0 \leq a_{ij} \leq 100\%$  и, если  $a_{ij} = 0$ , то  $i$ -тый вид ресурса (топлива) в  $j$ -мом варианте не используется, если  $a_{nk} = 100$ , то  $n$ -ый вид ресурса (топлива) в  $k$ -мом варианте используется для полного обеспечения потребителя.

Таблица 4.2 – Матрица  $A[ij]$  формирования вариантов комбинированного энерго-снабжения для сравнения

№	Виды ресурсов	Варианты для сравнения					
		I	II	III	...	$j-1$	$j$
1	Доли использования малых ГЭС	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	...	$a_{1j-1}$	$a_{1j}$
2	Доли по солнечной энергии	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$	...	$a_{2j-1}$	$a_{2j}$
3	Доли по ветровой энергии	$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$	...	$a_{3j-1}$	$a_{3j}$
4	Доли использования биогаза	$a_{41}$	$a_{42}$	$a_{43}$	...	$a_{4j-1}$	$a_{4j}$
5	Доли использования дров, кизяка	$a_{51}$	$a_{52}$	$a_{53}$	...	$a_{5j-1}$	$a_{5j}$
6	Доли использования угля	$a_{61}$	$a_{62}$	$a_{63}$	...	$a_{6j-1}$	$a_{6j}$
...	.....	...	...	...	...	...	...
$i-1$	.....	$a_{i-11}$	$a_{i-12}$	$a_{i-13}$	...	$a_{i-1j-1}$	$a_{i-1j}$
$i$	Доли использования газа	$a_{i1}$	$a_{i2}$	$a_{i3}$	...	$a_{ij-1}$	$a_{ij}$

Всегда при использовании одного или нескольких видов ресурсов в каждом из сравниваемых вариантов должны выполняться условия:

$$\sum Q_p(ij) \cdot a_{ij} / 100 = Q$$

и для каждого  $j^{o2o}$  варианта

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} = 100,$$

т. е. необходимо, чтобы потребитель был полностью обеспечен необходимым количеством энергии.

Когда в одном из сравниваемых вариантов используются несколько видов ресурсов, т. е. система является комбинированной, значения показателей по используемым видам ресурсов умножаются на соответствующие коэффициенты  $a_{ij}/100$ , показывающие доли их участия в данном варианте, и суммируются. Так получают значения данного показателя для данного варианта сравнения.

Таким образом, матричный метод формирования вариантов позволит более обоснованно выбрать оптимальную систему комбинированного энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии путем автоматизирован-

ного сравнения большого количества возможных вариантов по многим показателям.

### **4.3 Критерии оптимизации систем энергоснабжения потребителя с использованием возобновляемых источников энергии и методика сравнительной оценки вариантов энергоснабжения по неограниченному числу критериев**

От правильного выбора системы энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии во многом зависит масштабность их использования, поэтому решение этой задачи имеет большое значение.

Выбор наиболее эффективной как в техническом, так и в экономическом отношении системы энергоснабжения автономного потребителя в каждом конкретном случае должен быть всесторонним и базироваться на сравнительном технико-экономическом анализе всех выгод и недостатков различных вариантов, доступных в любом конкретном месте, который содержит следующие пункты:

- анализ и изучение ресурсов различных источников энергии, доступных в рассматриваемом месте;
- анализ потребностей автономного потребителя и определение способов его энергоснабжения;
- разработка и оптимизация соответствующих систем энергоснабжения;
- определение стоимостных характеристик рассматриваемых способов энергоснабжения;
- расходы на эксплуатацию, ремонт и техническое обслуживание;
- топливные затраты;
- суммарные расходы на производство энергии;
- определение целесообразности использования той или иной системы в сравнении с другими;

- анализ влияния систем энергоснабжения на экологическую ситуацию местности.

Выбранная оптимальная система энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии должна надежно, стабильно и с минимальными затратами обеспечить потребителей теплом и электроэнергией [58].

При выборе систем энергоснабжения, прежде всего, решается задача выбора самих показателей, по которым необходимо сравнивать системы. Трудность выбора показателей обусловлена не только количественным различием однородных показателей сравниваемых систем энергоснабжения, но и качественным разнообразием показателей одной системы. При комплексной оценке систем возникает сложность согласования целой гаммы этих показателей.

Нами предложено [34] оценку альтернативных систем энергоснабжения с использованием ВИЭ производить сравнением вариантов по значениям следующих взаимосвязанных технико-экономических, энергетических, экологических и социальных показателей:

**а) технико-экономические:** 1) приведенные затраты, которые включают затраты на эксплуатацию энергетической установки (для частного сектора это трата труда человека на подготовку дров, кизяка, газа и т.д.), капиталовложения, амортизационные отчисления, стоимость соответствующего вида топлива в районе его потребления, стоимость складирования, погрузки, разгрузки на транспорт и перевозки топлива; 2) металлоемкость, кг/кВт; 3)  $1/(\text{срок службы оборудования})$ ; 4) стоимость сооружения системы; 5) дисконтированная окупаемость; 6)  $1/(\text{эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию})$ ;

**б) энергетические:** 1) степень использования возобновляемых источников энергии  $S$ , которая определяется как отношение суммарной энергии, получаемой от традиционных органических топлив к суммарной энергии за счет ВИЭ, ( $S = \frac{\sum \text{орг.топл}}{\sum \text{ВИЭ}}$ ), если в одном из сравниваемых вариантов не используются ВИЭ, то этот критерий исключается; 2) расход топлива и электроэнергии на собственные нужды; 3) удельное количество обслуживающего персонала, чел/кВт; 4) стабиль-

ность энергоснабжения – отношение суммарной энергии к мощности энергоаккумулирующей установки (для возобновляемых источников энергии, за исключением МГЭС); 5) значение, зависящее от «коэффициента использования установленной мощности» (КИУМ) –  $\frac{1}{\text{КИУМ}}$ ; 6) «маневренность» – время набора установленной мощности от 0;

**в) экологические:** 1) критерий использования территорий – отношение площади отведенной территории на мощность электростанции, га/МВт; 2) критерий степени экологического загрязнения – содержание золы, оксидов серы, азота и бактерий в 1 мм<sup>3</sup> воздуха или в выбросах на выработку 1 ГДж энергии;

**г) социальные:** 1) удовлетворенность обслуживающего персонала работой – условия работы персонала (от "хуже" – 10 до "лучше" – 0); 2) престижность работы (от "прест." – 0 до "непрест." –10).

Эффективность рассматриваемого варианта проектного решения определяется сопоставлением единовременных капиталовложений и ежегодных издержек с заменяемым вариантом, обеспечивающим получение одинакового народнохозяйственного эффекта, т.е. дающим народному хозяйству ту же выработку энергии и ту же мощность.

Показателем сравнительной эффективности капиталовложений являются приведенные затраты, определяемые по формуле

$$З = И + E_n K, \quad (4.13)$$

где К и И – соответственно капиталовложения и ежегодные издержки производства по данному варианту;  $E_n$  – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,15.

Если сравниваемые варианты энергообеспечения жителей сельской местности отличаются не только размерами необходимых затрат, но и продолжительностью возведения и освоения проектной мощности, то затраты разных лет следует привести к какому-либо одному, базисному году, т.е. необходим учет фактора времени. В данном случае мы считаем, что печи, плиты в частных домах, котель-

ные и микро ГЭС, СЭС, ВЭУ можно строить в течение одного года, поэтому временной фактор не учитывается.

Ежегодные издержки  $I$  в выражении (4.13) можно представить так [171]:

$$I = I_3 + I_m + I_T + I_K + I_d + I_a, \quad (4.14)$$

где  $I_3$  – затраты на эксплуатацию энергетической установки (для частных это печь, плита; для общественного сектора – котельная). Для частного сектора существенна затрата труда частного на подготовку дров, каменного угля, кизяка, газа и т.д. для использования как горючего. Предполагается, что в среднем один человек за день в течение года на эту подготовку тратит один час времени. Если вопрос касается общественного сектора, то  $I_3$  – это затраты на оплату эксплуатационного персонала котельных, микро ГЭС.

$I_m$  – затраты на приобретение необходимых материалов для микро ГЭС, видов топлив и прочих предметов для автономного энергообеспечения в сельской местности. Для базового варианта, т.е. для случая, когда энергопотребление осуществляется за счет дров, каменного угля, газа, кизяка и т.д.,  $I_m$  имеет следующий вид:

$$I_m = \sum_{i=1}^y \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\alpha_{ij}}{C_j} Q_i (\gamma_j + \beta_j l_j + \eta_j + \xi_j) \right], \quad (4.15)$$

где  $\gamma_j$  – стоимость единицы массы (объема)  $j$ -го вида топлива в районе его приобретения;  $\beta_j$  – стоимость перевозки на единицу длины грунтовой дороги в сельской местности единицы массы (объема)  $j$ -го вида топлива;  $l_j$  – длина дороги, по которой перевозен  $j$ -ий вид топлива;  $\eta_j$  – стоимость погрузки на транспорт единицы массы (объема)  $j$ -го вида топлива;  $\xi_j$  – стоимость разгрузки и складирования ед. массы (объема)  $j$ -го вида топлива;

$I_T$  – затраты на текущий ремонт энергетической установки ( $\approx 0,01$  от  $K$ );

$I_K$  – затраты на капитальный ремонт энергетической установки ( $\approx 4\%$  от  $K$ );

$I_d$  – затраты на дополнительные издержки в процессе эксплуатации, т.е. прочие расходы  $(0,2 \div 0,3) \cdot (I_a + I_T + I_3)$ ;

$I_a$  – амортизационные отчисления, т.е. начисления, компенсирующие неизбежный физический и моральный износ сооружений и оборудования  $I_a = (0,02 \div 0,03) \cdot K$ .

Обозначим через  $Z_2$  минимальные приведенные затраты, полученные при минимизации приведенных затрат из (4.13) для традиционных видов топлив, а через  $Z_1$  обозначим приведенные затраты предполагаемой к строительству микро ГЭС, СЭС, ВЭУ. Тогда ожидаемый годовой экономический эффект  $\mathcal{E}$  от замещения тепловой энергии от традиционных видов топлив электроэнергией микро ГЭС, СЭС, ВЭУ в сельской местности выразится так:

$$\mathcal{E} = Z_2 - Z_1 - E_n K_n, \quad (4.16)$$

где  $K_n$  – затраты на проведение научно-исследовательских работ, в рублях.

Исходные данные для определения приведенных затрат и себестоимости сравниваемых вариантов для автоматизации расчетов вводятся в виде матрицы  $B[i,j]$ , где в строках указываются виды систем энергоснабжения, а в столбцах – удельные характеристики (капвложения, амортизационные отчисления, затраты на эксплуатацию, ремонт и т. д.) по данным видам систем на сегодняшний день [171, 216]. Эти данные могут быть разными в зависимости от местности и расстояния, от имеющихся ресурсов до потребителя, то есть учитываются затраты на доставку топлив.

Исходные данные вводятся в виде матрицы  $B[i,j]$  в отдельный файл `C:\bd\Zatrat.pas` (таблица 4.3).

На основе этих данных приведенные затраты и цена 1 ГДж, получаемого от каждого варианта энергоснабжения, определяются с учетом долей участия каждого вида энергоресурса на компьютере.

Кроме них, оценка альтернативных систем теплоснабжения производится сравнением вариантов по значениям взаимосвязанных технико-экономических, энергетических, экологических и социальных показателей, которые вводятся в отдельный файл `"C:\bd\Criteri.pas"` в виде матрицы (таблица 4.4), что имеет важное значение.



Таблица 4.3 – Матрица  $B[i,j]$  для определения удельных приведенных затрат и себестоимости

Системы энерго-снабжения	Показатели для определения приведенных затрат							
	Затраты на эксплуатацию энергетической установки, для частного сектора это трага труда человека на подготовку дров, кизяка, газа и т.д, руб/ГДж	Капиталовложения, руб/ГДж	Амортизационные отчисления, руб/ГДж	Стоимость массы соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж в районе его потребления, руб	Стоимость перевозки на единицу длины дороги соответствующего вида топлива, руб/км	Длина дороги, по которой перевезен соответствующего вид топлива, км	Стоимость погрузки на транспорт массы (объема) соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж, руб	Стоимость разгрузки и складирования с теплосодержанием 1 ГДж массы соответствующего вида топлива, руб
1. Солнечная система теплоснабжения.	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{15}$	$b_{16}$	$b_{17}$	$b_{18}$
2. Солнечная система электро-снабжения	$b_{21}$	$b_{22}$	$b_{23}$	$b_{24}$	$b_{25}$	$b_{26}$	$b_{27}$	$b_{28}$
3. Система ветро-энергии	$b_{31}$	$b_{32}$	$b_{33}$	$b_{34}$	$b_{35}$	$b_{36}$	$b_{37}$	$b_{38}$
4. Система био-энергии	$b_{41}$	$b_{42}$	$b_{43}$	$b_{44}$	$b_{45}$	$b_{46}$	$b_{47}$	$b_{48}$
5. Система геотермальной энергии	$b_{51}$	$b_{52}$	$b_{53}$	$b_{54}$	$b_{55}$	$b_{56}$	$b_{57}$	$b_{58}$
6. Система водной энергии	$b_{61}$	$b_{62}$	$b_{63}$	$b_{64}$	$b_{65}$	$b_{66}$	$b_{67}$	$b_{68}$
7. Дрова и кизяк	$b_{71}$	$b_{72}$	$b_{73}$	$b_{74}$	$b_{75}$	$b_{76}$	$b_{77}$	$b_{78}$
8. Уголь	$b_{81}$	$b_{82}$	$b_{83}$	$b_{84}$	$b_{85}$	$b_{86}$	$b_{87}$	$b_{88}$
9. Природный газ	$b_{91}$	$b_{92}$	$b_{93}$	$b_{94}$	$b_{95}$	$b_{96}$	$b_{97}$	$b_{98}$
10. Жидкие топлива	$b_{101}$	$b_{102}$	$b_{103}$	$b_{104}$	$b_{105}$	$b_{106}$	$b_{107}$	$b_{108}$

Таблица 4.4 – Матрица значений критериев сравнения вариантов комбинированного энергоснабжения

Показатели	Значения критериев, по вариантам				
	I	II	III	IV	V
Себестоимость, руб/ГДж	k <sub>11</sub>	k <sub>12</sub>	k <sub>13</sub>	k <sub>14</sub>	k <sub>15</sub>
Металлоемкость, кг/кВт	k <sub>21</sub>	k <sub>22</sub>	k <sub>23</sub>	k <sub>24</sub>	k <sub>25</sub>
Критерий использования территорий – отношение площади отведенной территории на мощность электростанции, га/мВт	k <sub>31</sub>	k <sub>32</sub>	k <sub>33</sub>	k <sub>34</sub>	k <sub>35</sub>
Удельное количество обслуживающего персонала, чел/кВт	k <sub>41</sub>	k <sub>42</sub>	k <sub>43</sub>	k <sub>44</sub>	k <sub>45</sub>
Степень использования ВИЭ, $C = \frac{\sum \text{орг. топл}}{\sum \text{ВИЭ}}$	k <sub>51</sub>	k <sub>52</sub>	k <sub>53</sub>	k <sub>54</sub>	k <sub>55</sub>
Дисконтированный срок окупаемости	k <sub>61</sub>	k <sub>62</sub>	k <sub>63</sub>	k <sub>64</sub>	k <sub>65</sub>
Расход топлива и электроэнергии на собственные нужды	k <sub>71</sub>	k <sub>72</sub>	k <sub>73</sub>	k <sub>74</sub>	k <sub>75</sub>
1/(эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию).	k <sub>81</sub>	k <sub>82</sub>	k <sub>83</sub>	k <sub>84</sub>	k <sub>85</sub>
Стабильность энергоснабжения	k <sub>91</sub>	k <sub>92</sub>	k <sub>93</sub>	k <sub>94</sub>	k <sub>95</sub>
1/(срок службы оборудования)	k <sub>101</sub>	k <sub>102</sub>	k <sub>103</sub>	k <sub>104</sub>	k <sub>105</sub>
Критерий степени экологического загрязнения – содержание золы, оксидов серы, азота и бактерий в 1 мм <sup>3</sup> воздуха	k <sub>111</sub>	k <sub>112</sub>	k <sub>113</sub>	k <sub>114</sub>	k <sub>115</sub>
Удовлетворенность обслуживающего персонала работой – условия работы персонала (от "хуже" - 10 до "лучше" - 0);	k <sub>121</sub>	k <sub>122</sub>	k <sub>123</sub>	k <sub>124</sub>	k <sub>125</sub>
Престижность работы (от "прест" - 0 до "неприс." - 10).	k <sub>131</sub>	k <sub>132</sub>	k <sub>133</sub>	k <sub>134</sub>	k <sub>135</sub>
1/КИУМ	k <sub>141</sub>	k <sub>142</sub>	k <sub>143</sub>	k <sub>144</sub>	k <sub>145</sub>
Маневренность	k <sub>151</sub>	k <sub>152</sub>	k <sub>153</sub>	k <sub>154</sub>	k <sub>155</sub>

Причем первой строчке матрицы критериев компьютер автоматически присваиваются значения удельных приведенных затрат на единицу продукции  $C_{ena}[i]$  для каждого варианта из рассчитанных по ходу выполнения программы.

Когда в сравниваемых вариантах используются несколько видов ресурсов (комбинированная система), критерии по используемым видам ресурсов умножа-

ются на соответствующие коэффициенты, показывающие доли их участия в данном варианте, и суммируются.

Поскольку в техническом отношении все рассматриваемые способы энергоснабжения в настоящее время одинаково выполнимы, выбор различных вариантов в предлагаемой методологии базируется непосредственно на сравнительном анализе по многим критериям методом «паук-ЦИС» (аббревиатура "ЦИС" образована первыми буквами от названия Центрального Института Сварки, в котором этот метод был разработан).

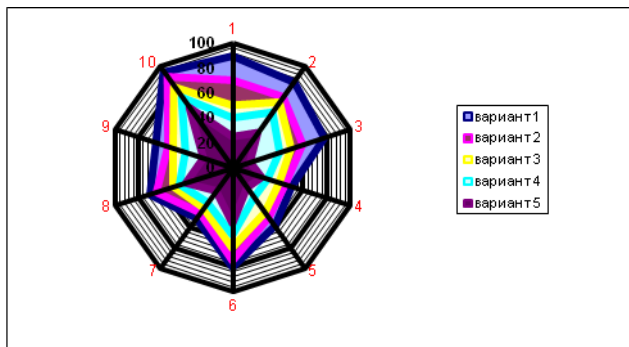


Рисунок 4.1 – «Паук-ЦИС» диаграмма

Далее осуществляется процесс построения диаграммы в полярных координатах "паук-ЦИС" (рисунок 4.1) [337]. На оси наносятся значения показателей. Причем показатели преобразованы так, чтобы для системы энергоснабжения чем меньше были бы их значения, тем она лучше. Например, взяты показатели, равные  $1/(\text{срок службы оборудования})$ ,  $1/(\text{эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию})$  и  $\frac{1}{\text{КИУМ}}$ , а не сами "срок службы оборудования", "эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию" и "коэффициент использования установленной мощности".

Оценка сравниваемых вариантов осуществляется по правилу: **диаграмма, очерчивающая наименьшую площадь, соответствует оптимальному варианту энергоснабжения.** Площадь "паук-диаграммы" каждого варианта  $K(i)^{\text{эс}}$  вычисляется как сумма площадей треугольников по формуле

$$K(i)^{\text{эс}} = \sum_{l=1}^p [0,5 \sin(2\pi/p) \cdot Q \cdot (\sum_{j=1}^k X_j Ce(j) \cdot X_1 K_1 + X_1 K_1 \cdot X_2 K_2 + X_2 K_2 \cdot X_3 K_3 + \dots + X_{p-1} K_{p-1} \cdot X_p K_p + X_p K_p \cdot \sum_{j=1}^k X_j Ce(j))^{\text{эс}}] \quad (4.17)$$

где  $p$  – число вводимых критериев;  $Ce(j)$  – цена единицы продукции;  $X_1, X_2, X_3,$

... $X_p$  – коэффициенты перед критериями;  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_p$  – значения критериев сравнения.

Если значения площадей "паук-диаграмм" для различных сравниваемых систем будут практически равны и нет возможности очевидного выбора, то исключаются менее важные критерии и вводятся наиболее важные. Таким образом определяется приоритет показателей. Для энергосберегающих технологий показатель приведенных затрат и степень использования ВИЭ имеют высший приоритет, и они не подлежат исключению при анализе.

Методика сравнительного анализа заключается в следующем.

**Входная информация.** Числа энергосистем, имеющихся ресурсов и видов энергий, в которых нуждается потребитель. Исходные системы, энергии потребителя. Матрица смежности. Критерии, характеризующие отдельные системы энергоснабжения, функции их зависимости.

**Методика автоматического формирования «левых» вариантов комбинированного энергоснабжения для сравнения.** Левые варианты комбинированного энергоснабжения из  $n$ -систем формируются автоматически в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по  $n - 1, n - 2$  систем строки и столбцов, которым соответствуют индексы «0» в матрице смежности при наличии в формируемых сочетаниях всех систем и типов энергий, в котором нуждается потребитель. Допускается наличие связей, т.е. «1» в перебираемых сочетаниях в количестве до  $n - 2$ .

**Методика автоматического формирования «правых» вариантов комбинированного энергоснабжения для сравнения.** Правые варианты комбинированного энергоснабжения из  $n$ -систем формируются автоматически в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по  $n - 1, n - 2$  систем строки и столбцов, которым соответствуют индексы «1» в матрице смежности при наличии в формируемых сочетаниях всех систем и типов энергий, в котором нуждается потребитель.

Необходимым и достаточным условием принадлежности формируемых согласно данным правилам сочетаний к левым и правым вариантам  $n$ -системного комбинированного энергоснабжения является наличие всех систем и видов энергий, в котором нуждается потребитель.

**Методика составления сравнений комбинированного энергоснабжения.** Выявление сравнений осуществляется сопоставлением выявленных наборов левых и правых вариантов комбинированного энергоснабжения по многим критериям. При использовании разных систем для обеспечения потребителя одним видом энергии перед системами ставятся коэффициенты, например 0,3, что означает, что данная система обеспечивает потребителя данным видом энергии на 30 %.

При сопоставлении выявленных наборов левых и правых вариантов комбинированных энергосистем должны соблюдаться следующие условия:

- наличие всех типов энергий, в котором нуждается потребитель;
- отсутствие в сопоставляемых левых и правых вариантах одинаковых систем;
- возможность уравнивания смоделированных комбинированных вариантов энергосистем.

**Уравнивание и группирование сформированных комбинированных энергосистем.** Уравнивание описываемых  $n$ -системных комбинирований осуществляется решением систем математических уравнений с  $2(n - 1)$ ,  $2(n - 2)$  неизвестными – коэффициентами перед отдельными системами, составляющими левые и правые варианты комбинирования.

Математические уравнения, из которых составляется система, получаются методом уравнивания баланса исходных энергосистем и видов энергий, в которых нуждается потребитель. Коэффициенты находятся решением систем линейных уравнений (СЛАУ) методом Жордана-Гаусса. СЛАУ составляются по каждому виду энергосистем и типу энергий, в которых нуждается потребитель, принимая за неизвестные коэффициенты перед энергосистемами или блоками энергосистем.

Если количество неизвестных больше систем, участвующих в комбинировании, то система математических уравнений решается, придавая значения неизвестным коэффициентам, стоящим перед одним или двумя энергосистемами до первого минимального значения, при котором система уравнений будет иметь целочисленное решение. Причем верхний предел придаваемых значений неизвестным коэффициентам задается в компьютерной программе и ее можно увеличить до бесконечности.

Сформированные автоматически всевозможные сравнения комбинированных энергосистем группируются по числу энергосистем, т. е. выдают отдельно комбинирования в три-, четыре-, пять- и т. д.  $n$ -энергосистемное комбинирование.

Группирование производится по общей формуле:

$$Г = N_{ЭС} - N_{ЭП} - 1, \quad (4.18)$$

где  $N_{ЭС}$  – число разных блочных энергосистем;  $N_{ЭП}$  – число разных типов потребляемой энергии потребителем.

Число возможных случаев комбинированного энергоснабжения определяются по решению уравнения (4.18), если принять  $N_{ЭС}$  и  $N_{ЭП}$  за неизвестные. Придавая сначала значения, начиная с 2 и выше  $N_{ЭС}$ , находят все возможные решения для  $N_{ЭП}$ . И наоборот, придавая значения  $N_{ЭП}$  начиная с 2 и выше, находят все возможные значения  $N_{ЭС}$ .

**Сравнительный анализ по разности площадей «паук-ЦИС» диаграмм между левыми и правыми вариантами комбинированных энергосистем.** Сравнительный анализ вариантов комбинированных энергосистем осуществляется по разности  $\Delta K_{ЭС}$  суммарных площадей «паук-ЦИС» диаграмм между левыми и правыми вариантами по многим критериям

$$\Delta K_{ЭС} = K(i)^{пр.ЭС} - K(i)^{лев.ЭС}$$

где  $K(i)^{пр.ЭС}$ ,  $K(i)^{лев.ЭС}$  – суммы площадей «паук-ЦИС» диаграмм введенных критериев ресурсов и систем, входящих в правую и левую части сравнений, соответственно

$$\begin{aligned}
K(i)^{\text{пр.ЭС}} &= \sum_{i=1}^p [0,5 \sin(2\pi/p) \cdot Q \cdot (\sum_{j=1}^k X_j Ce(j) \cdot X_1 K_1 + X_1 K_1 \cdot X_2 K_2 + X_2 K_2 \cdot X_3 K_3 + \dots \\
&\dots + X_{p-1} K_{p-1} \cdot X_p K_p + X_p K_p \cdot \sum_{j=1}^k X_j Ce(j))^{\text{пр.ЭС}}]; \\
K(i)^{\text{лев.ЭС}} &= \sum_{i=1}^p [0,5 \sin(2\pi/p) \cdot Q \cdot (\sum_{j=1}^k X_j Ce(j) \cdot X_1 K_1 + X_1 K_1 \cdot X_2 K_2 + X_2 K_2 \cdot X_3 K_3 + \dots \\
&\dots + X_{p-1} K_{p-1} \cdot X_p K_p + X_p K_p \cdot \sum_{j=1}^k X_j Ce(j))^{\text{лев.ЭС}}];
\end{aligned} \tag{4.19}$$

При сравнении только по приведенным затратам или по цене единицы продукции вычисляется разности  $\Delta Z_{\text{ЭС}}$ ,  $\Delta Ce_{\text{ЭС}}$  между суммами входящих в правые  $Z(j)^{\text{пр.ЭС}}$ ,  $Ce(j)^{\text{пр.ЭС}}$  и левые  $Z(j)^{\text{лев.ЭС}}$ ,  $Ce(j)^{\text{лев.ЭС}}$  сформированные комбинированные системы

$$\begin{aligned}
\Delta Z_{\text{ЭС}} &= \sum_{j=1}^k X_j Z(j)^{\text{пр.ЭС}} - \sum_{j=1}^k X_j Z(j)^{\text{лев.ЭС}}; \\
\Delta Ce_{\text{ЭС}} &= \sum_{j=1}^k X_j Ce(j)^{\text{пр.ЭС}} - \sum_{j=1}^k X_j Ce(j)^{\text{лев.ЭС}}.
\end{aligned} \tag{4.20}$$

По этим разностям можно судить, какая из комбинированных энергосистем выгодна с учетом большого количества технико-экономических, экологических и социальных критериев.

Программа позволяет также сравнивать отдельные участки, элементы разных энергосистем между собой. Программа позволяет также сравнивать комбинированные системы энергоснабжения по экологическому влиянию на окружающую среду при вводе лишь экологических критериев.

Полученные сравнения располагаются в ранжированном порядке по значениям разности площадей «паук-ЦИС» диаграмм. Исходя из этих сравнений и выбирают оптимальную комбинированную систему энергоснабжения потребителя.

Таким образом, для сравнительного анализа, экспертной оценки и принятия окончательного решения о выборе той или иной системы комбинированного тепло- и электроснабжения применяются неограниченное число критериев, что позволяет более обоснованно выбрать оптимальную систему при доминирующей роли критериев энергосбережения, минимальных приведенных затрат, дисконтированной окупаемости и использования возобновляемых источников энергии.

#### **4.4 Принципы оптимизации комбинированного использования энергоустановок на основе возобновляемых источников энергии**

При комбинированном использовании энергоустановок на основе разных возобновляемых источников энергии важное значение имеет также выбор оптимальных параметров каждого вида энергоустановки.

В диссертационной работе рассмотрены следующие способы энергоснабжения автономного потребителя: подключение к децентрализованной «местной» системе энергоснабжения – местному микроэнергокомплексу (МЭК), автономные системы на базе жидкотопливного электрогенератора (ЖТЭ), аккумуляторной батареи (АБ), аккумуляторов тепла (АТ), солнечных систем теплоснабжения (с солнечными коллекторами разных типов) (ССТ), солнечных электростанций термодинамического преобразования (СЭС), фотоэлектрических и ветроэлектрических установок (ФЭУ и ВЭУ), водной энергии (МГЭС), биоэнергетических установок (БЭУ), местных топлив и их различные комбинации (комбинированные энергоустановки).

В энергоустановках на основе ВИЭ используются природные источники энергии, чрезвычайно непостоянные во времени, что отражается на надежности энергоснабжения потребителя. Учитывая нестабильность этих источников, надежность выработки энергии одиночными ССТ, СЭС, ФЭУ и ВЭУ останется довольно низкой, а повышение надежности достигается за счет их комбинирования и использования энергоаккумулирующих устройств (АБ и АТ) больших емкостей, рассчитанных на несколько дней обеспечения автономности энергоснабжения в отсутствие энергоисточника. Эти меры с повышением уровня надежности энергоснабжения ведут к удорожанию системы в целом, что отражается на возможной области применения энергоустановок на основе ВИЭ для энергоснабжения автономных потребителей.

Большое значение имеет определение емкостей АТ и АБ. Емкость АБ выбирается из стандартного ряда емкостей с округлением в сторону, большую расчетной.



Емкость АТ определяется, исходя из мощности генерации тепловой энергии ССТ и другими дополнительными источниками тепловой энергии – МГЭС, ВЭУ, БГУ или другими местными топливами – и тепловой нагрузки потребителя. Причем расчет емкостей АТ и АБ осуществляется с учетом числа пасмурных и безветренных дней, в течение которых аккумуляторы должны обеспечивать потребителя энергией.

Применение комбинированной системы на основе ССТ, СЭС, ФЭУ, ВЭУ и местных топлив, биогаза может оказаться во многих случаях целесообразным, вследствие того, что пик прихода СР, как правило, приходится на минимум скорости ветра и наоборот, откуда вытекает возможность использовать установки в составе комбинированной системы значительно меньших мощностей и, следовательно, меньших стоимостей, в сравнении с одиночными системами. Помимо этого, из-за использования различных источников энергии (солнце, ветер, биомасса, местные топлива), надежность выработки энергии системой в целом повышается и возникает возможность использования АТ и АБ меньшей емкости, что, в свою очередь, положительно сказывается на общих затратах на производство энергии.

При установлении основных параметров комбинированной системы энергоснабжения возникает сложность в определении мощностей солнечных и ветровых энергоустановок, входящих в местный энергетический комплекс.

Если в МЭК входят ФЭУ и ВЭУ, то для маломощных автономных потребителей целесообразно использовать в качестве «основного» энергоисточника ВЭУ, а ФЭУ в качестве дополнительного, т.к. ФЭУ – модульная конструкция, позволяющая добавлять фотоэлектрические модули при необходимости.

В некоторых случаях для электроснабжения автономных потребителей может оказаться выгодным использовать гибридные системы на базе МГЭС, ЖТЭ и ФЭУ или ВЭУ. ЖТЭ предполагается использовать, если отсутствует целесообразность применения систем на основе ВИЭ. В зависимости от принципиального подхода к конструированию подобных гибридов можно определить два основных направления, а именно:

1) ФЭУ или ВЭУ являются дополнительными источниками энергии к основной установке – МГЭС;

2) ФЭУ или ВЭУ являются дополнительными источниками энергии к основной установке – ЖТЭ и служат для сокращения текущих расходов на производство энергии от ЖТЭ;

3) МГЭС или ЖТЭ являются резервным источником энергии и предназначены для увеличения надежности электроснабжения потребителя в условиях отсутствия СР или ветра и для уменьшения размера блока АБ.

Для первого случая расчет ведется таким образом, что из суточного потребления энергии потребителем  $H_I$  отнимается  $H_{МГЭС} = N_{МГЭС} \cdot T_{МГЭС}$  – энергия, выдаваемая за сутки МГЭС ( $T_{МГЭС}$  – время работы МГЭС в сутки), и расчет площадей ФЭУ и ВЭУ производится по формуле

$$N_{фэу} = \frac{H_I - H_{МГЭС}}{Z_{вэу} \cdot v_{max}^3 \cdot K_{вэу} / G_{зубр} + E_{min} \cdot K_{фэу}}. \quad (4.21)$$

$$\text{где: } G_{зубр} = Z_{вэу} \cdot \frac{K_{вэу}}{K_{фэу}} \cdot \frac{(v_{max}^3 - v_{min}^3)}{(E_{max} - E_{min})}; \quad (4.22)$$

$Z_{вэу}$  – коэффициент (кг·ч/м<sup>3</sup>), который определяется выражением

$$Z_{вэу} = \frac{3}{\pi} \cdot \xi \cdot T_{сут} \cdot \rho; \quad (4.23)$$

$T_{сут}$  – число часов в сутки, в течение которых эксплуатируется ВЭУ (ч);  $\xi$  – КПД преобразования энергии ветра ветроагрегатом в полезную (отн. ед.);  $\rho$  – плотность воздуха (кг/м<sup>3</sup>);  $K_{вэу}$ ,  $K_{фэу}$  – общие коэффициенты (отн. ед.), учитывающий все потери при передаче энергии от ветроагрегата и ФЭП к потребителю, которые определяются по формулам

$$K_{вэу} = \eta_{noz} \cdot \eta_{зар} \cdot \eta_{AB}, \quad K_{фэу} = \eta_{фэн} \cdot \eta_{зар} \cdot \eta_{AB}; \quad (4.24)$$

$\eta_{noz}$  – коэффициент, учитывающий ухудшение номинальных характеристик ветроагрегата из-за влияния погодных условий (отн. ед.);  $\eta_{фэн}$  – КПД ФЭП (отн. ед.);

$\eta_{зар}$  – КПД регулятора заряда АБ (отн. ед.);  $\eta_{AB}$  – КПД АБ (отн. ед.);

$U_{\max}, U_{\min}$  – среднемесячные скорости ветра на уровне ступицы ветроколеса (м/с), максимальная и минимальная в пределах выбранного промежутка времени, соответственно;  $E_{\max}, E_{\min}$  – среднесуточное значение пиковых солнце-часов в плоскости фотоэлектрической панели (ФЭП), максимальная и минимальная в пределах расчетного периода года (солнце-час<sub>пик</sub>), соответственно; (солнце-час<sub>пик</sub> = ч/сутки, в течение которого солнце светит интенсивностью 1кВт/м<sup>2</sup>).

Полагая, что для современных моделей КПД преобразования энергии ветра ветроагрегатом в полезную составляет около 25%, число часов в сутки, в течение которых эксплуатируется ВЭУ, 24 часа и плотность воздуха  $\rho = 1,225 \text{ кг/м}^3$ , значение  $Z_{вэу}$  составит 7 кг·ч/м<sup>3</sup>.

Расчет подобных систем при втором и третьем случае выполняется следующим образом: определяется мощность ФЭУ или ВЭУ в расчете на наилучшие условия ветра или СР, соответственно. Мощность ЖТЭ определяется числом часов, требуемых для заряда АБ, емкость которой рассчитывается на один-два дня обеспечения автономности электроснабжения в отсутствие энергоисточника. Количество часов работы ЖТЭ в течение года определяется числом часов без солнца или безветрия (при расчетной скорости) в течение года.

Для удовлетворения потребностей в электроэнергии в рассматриваемых вариантах нагрузки автономного потребителя за счет ЖТЭ потребуются установки, мощности которых определяются в соответствии с выражением:

$$N_{ген} = \frac{N_n^{max}}{K_{ген}}, \quad (4.25)$$

где  $N_n^{max}$  – максимальное значение потребляемой мощности нагрузки (Вт);  $K_{ген}$  – общий коэффициент потерь при передаче энергии от ЖТЭ к потребителю (отн. ед.), который определяется зависимостью:

$$K_{ген} = K_{эл.пот} \cdot K_{хар}, \quad (4.26)$$

где  $\kappa_{эл.пот}$  – коэффициент электрических потерь (отн. ед.);  $\kappa_{хар}$  – коэффициент, учитывающий ухудшение номинальных характеристик ЖТЭ со временем (износ поршневой группы и пр.) (отн. ед.).

При использовании для теплоснабжения автономного потребителя системы солнечного теплоснабжения (ССТ) определяется оптимальная площадь солнечных коллекторов в зависимости от тепловой нагрузки потребителя, солнечной радиации, среднемесячной температуры окружающего воздуха в зоне расположения потребителя и т.д., по методу  $f$ -диаграмм [148]. Определяются для каждого месяца соотношения между безразмерными параметрами  $X$ ,  $Y$  и  $f$  – месячной долей покрытия нагрузки отопления и горячего водоснабжения за счет солнечной энергии. Два безразмерных параметра  $X$  и  $Y$  определяются по формулам [148]

$$X = \frac{FF'_R U_L (T_{ref} - \bar{O}_a) \Delta \tau}{Q_{om}}; \quad (4.27)$$

$$Y = F_R (\tau \alpha)_n \frac{F'_R (\bar{\tau \alpha})}{F_R (\tau \alpha)_n} R(h) \cdot n \cdot \frac{F}{Q_{om}}, \quad (4.28)$$

где  $F$  – площадь коллектора, м<sup>2</sup>;  $F'_R$  – коэффициент эффективности коллектора с теплообменником;  $U_L$  – полный коэффициент потерь коллектора, Вт/(м<sup>2</sup>·°C);  $\Delta \tau$  – продолжительность месяца в секундах;  $T_a$  – среднемесячная температура окружающего воздуха °C;  $T_{ref}$  – расчетная температура; (равная 100 °C);  $Q_{om}$  – полная месячная тепловая нагрузка на отопление и горячее водоснабжение, Дж;  $R(h)$  – среднемесячная дневная сумма солнечного излучения, падающего на единицу площади солнечного коллектора, Дж/м<sup>2</sup>;  $n$  – число дней в месяце;  $(\bar{\tau \alpha})$ ,  $(\tau \alpha)_n$  – среднемесячная эффективная приведенная и нормальная поглощательные способности, соответственно.

Значение  $f$  определяется графически экстраполяцией в зависимости от  $X$  и  $Y$  или по формуле [148]

$$f = 1,029Y - 0,065X - 0,245Y^2 - 0,0018X^2 + 0,0215Y^3. \quad (4.29)$$

Таблица 4.5 – Диапазон конструктивных параметров, используемых при разработке  $f$ -диаграмм для жидкостных и воздушных систем [148]

$2,1 \leq U_L \leq 8,3 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C})$ $30 \leq \beta \leq 90^\circ$	$83 \leq (UF)_h \leq 667 \text{ Вт}/\text{°C}$
--	--

Для  $Y \geq 3,0$  значение  $f$  принимается равным единице [148].

Диапазон конструктивных параметров, используемых при получении аппроксимационных соотношений для жидкостных и воздушных ССТ, приведен в таблице 4.5 [148].

Вклад солнечной энергии  $Q_{omi}^{CCT}$  в покрытие нагрузки потребителя  $L_i$  в  $i$ -том месяце определяется по формуле

$$Q_{omi}^{CCT} = f_i Q_{omi}. \quad (4.30)$$

Доля годовой тепловой нагрузки, покрываемая за счет солнечной энергии  $f_{zod}$ , определяется по формуле

$$f_{zod} = \frac{\sum f_i Q_{omi}}{\sum Q_{omi}}. \quad (4.31)$$

Определяется  $f_{zod}$  при разных площадях коллекторов и стандартном объеме аккумулятора  $75 \text{ л}/\text{м}^2$  для каждого  $i$ -того месяца [148].

И оптимальной площадью коллекторов в ССТ является площадь, при которой выражение

$$\sum_{i=1}^{12} \left| \frac{\Delta f_i}{12} \right| \quad (4.32)$$

достигает минимума, где  $\Delta f_i = |1 - f_i|$ .

При нестандартном баке аккумулятора производится корректировка  $X$ , а  $U$  остается. Определяется  $X_C$  при объеме бака-аккумулятора от  $37,5$  до  $300 \text{ л}/\text{м}^2$  по формуле [148]

$$\frac{X_C}{X} = \left( \frac{\text{Фактический объем бака-аккумулятора}}{\text{Типовой объем бака-аккумулятора}} \right)^{-0,25}, \quad (4.33)$$

При использовании фазопереходных АТ и при нагреве ФТАМ с температурой плавления  $t_{\phi n}$  от  $t_0$  до  $t_{\kappa}$ , объем аккумулятора с ФТАМ  $V_{\phi TA}$  ( $\text{м}^3/\text{м}^2$ ) должен лежать в пределах

$$\frac{157,5(t_{\kappa} - t_0)}{\rho[c_{ак}^T(t_{\phi n} - t_0) + \Delta H + c_{ак}^{ж}(t_{\kappa} - t_{\phi n})]} \leq V_{\phi TA} \leq \frac{1260(t_{\kappa} - t_0)}{\rho[c_{ак}^T(t_{\phi n} - t_0) + \Delta H + c_{ак}^{ж}(t_{\kappa} - t_{\phi n})]}, \quad (4.34)$$

где  $\rho$  – плотность ФТАМ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\Delta H$  – энтальпия фазового перехода,  $\text{кДж}/\text{м}^3$ ;  $c_{ак}^T$  и  $c_{ак}^{ж}$  – теплоёмкости ФТАМ в твёрдом и жидком состоянии,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ .

А для  $X$  объем ФТАМ на каждый  $\text{м}^2$  коллектора равен

$$V_{\phi TA} = \frac{315(t_{\kappa} - t_0)}{\rho[c_{ак}^T(t_{\phi n} - t_0) + \Delta H + c_{ак}^{ж}(t_{\kappa} - t_{\phi n})]}. \quad (4.35)$$

Если в МЭК ССТ является основной, то оставшая часть нагрузки отопления и горячего водоснабжения покрывается за счет дополнительных энергоисточников – МГЭС, ЖТЭ, БГУ, местных топлив и т.д. Значение мощности дополнительной установки по месяцам  $Q_{omi}^{don}$  определяется по формуле

$$Q_{omi}^{don} = Q_{omi} - Q_{omi} \cdot f_i,$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, 12$  – месяцы года.

А если же ССТ является дополнительным источником тепловой энергии к основной от МГЭС, ЖТЭ, БГУ, местных топлив и т.д., то для ССТ выбирается площадь коллекторов по остаточной тепловой нагрузке

$$Q_{omi}^{CCT} = Q_{omi} - Q_{omi}^{don}$$

при условии  $f = 1$  для самого неблагоприятного месяца (например, января, для которого характерна минимальная солнечная радиация и максимальная тепловая нагрузка потребителя).

Таблица 4.6 – Месячные и годовые характеристики жидкостной системы солнечного горячего водо- и теплоснабжения в населенном пункте горной зоны РД в зависимости от площади СК

Месяцы года	$F, \text{м}^2$	$F_R$	$F_R$	$U_L$	$\Delta\tau, \text{с}$	$\bar{T}_A, \text{°C}$	$T_{REF}, \text{°C}$	$Q_{om}, \text{МДж}$	$R_h, \text{МДж/м}^2$	$n$	$(\bar{\tau\alpha})$	$(\tau\alpha)_N$	$x$	$y$	$f$	$f^*Q_{om}, \text{ГДж}$	$\Delta f=1-f$	$ \Delta f $
январь	156	0,8	0,825	4,85	2678400	-4,7	100	1629590,4	12,1	31	0,86	0,9	0,10	0,02	0,018	30,12	0,982	0,982
февраль	156	0,8	0,825	4,85	2419200	-7	100	1629590,4	16,62	28	0,86	0,9	0,10	0,03	0,025	40,81	0,975	0,975
март	156	0,8	0,825	4,85	2678400	-2,9	100	1626998,4	18,64	31	0,86	0,9	0,10	0,04	0,032	52,37	0,968	0,968
апрель	156	0,8	0,825	4,85	2592000	11,3	100	69206,4	20,44	30	0,86	0,9	2,01	0,95	0,637	44,12	0,363	0,363
май	156	0,8	0,825	4,85	2678400	16,7	100	69206,4	19,52	31	0,86	0,9	1,95	0,94	0,634	43,87	0,366	0,366
июнь	156	0,8	0,825	4,85	2592000	20,6	100	69206,4	18,84	30	0,86	0,9	1,80	0,88	0,605	41,90	0,395	0,395
июль	156	0,8	0,825	4,85	2678400	20,5	100	69206,4	19,29	31	0,86	0,9	1,86	0,93	0,633	43,84	0,367	0,367
август	156	0,8	0,825	4,85	2678400	25,1	100	69206,4	19,9	31	0,86	0,9	1,75	0,96	0,659	45,64	0,341	0,341
сентябрь	156	0,8	0,825	4,85	2592000	15,7	100	69206,4	19,63	30	0,86	0,9	1,91	0,91	0,621	42,98	0,379	0,379
октябрь	156	0,8	0,825	4,85	2678400	14,2	100	69206,4	17,53	31	0,86	0,9	2,01	0,84	0,568	39,32	0,432	0,432
ноябрь	156	0,8	0,825	4,85	2592000	1,2	100	1629590,4	13,58	30	0,86	0,9	0,10	0,03	0,021	34,60	0,979	0,979
декабрь	156	0,8	0,825	4,85	2678400	-2,5	100	1629590,4	10,13	31	0,86	0,9	0,10	0,02	0,015	23,68	0,985	0,985
					Всего за год, МДж:			8629804,8		Среднегодовые значения:					0,373	3214,85		0,627

Следующим после определения основных технических характеристик (расчетных мощностей установок) этапом является выяснение целесообразности использования рассматриваемых способов энергоснабжения в сравнении друг с другом, в частности, систем на основе энергии солнца и ветра с ЖТЭ, водной энергии, энергии биомассы и т.д.

Все расчеты производятся программой Excel в автоматизированном режиме, задавая или изменяя один параметр, остальные значения получают автоматически.

Месячные и годовые характеристики жидкостной системы солнечного теплоснабжения населенного пункта, расположенного в горной зоне Республики Дагестан в зависимости от площади ССТ, рассчитанные по формулам (4.27) – (4.33), показаны в таблице 4.6. Как видно из таблицы 4.6, при площади коллекторов 156 м<sup>2</sup> коэффициент замещения солнечной энергией нагрузки потребителя составляет 0,373.

#### **4.5 Алгоритм и блок-схема оптимизации энергоснабжения автономного потребителя с использованием возобновляемых источников энергии (и с учетом привозных топлив)**

В работе предложен алгоритм и блок-схема расчета необходимой тепловой нагрузки потребителя и выбора оптимального варианта комбинированного теплоснабжения его путем сравнения большого количества вариантов комплексных технических систем с использованием ВИЭ по многим взаимосвязанным технико-экономическим, энергетическим, экологическим и социальным показателям (рисунки 4.2, 4.3) [21].



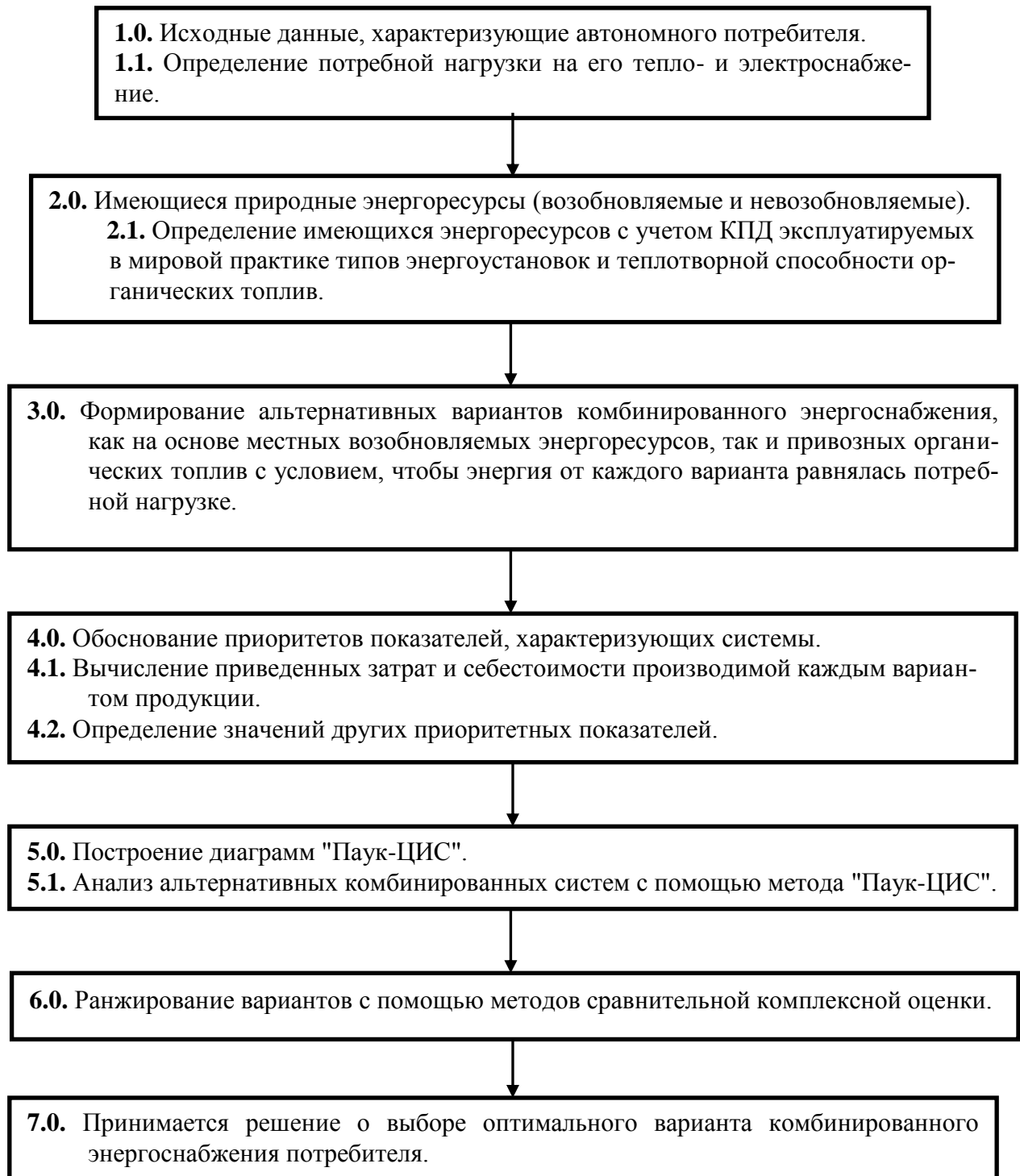
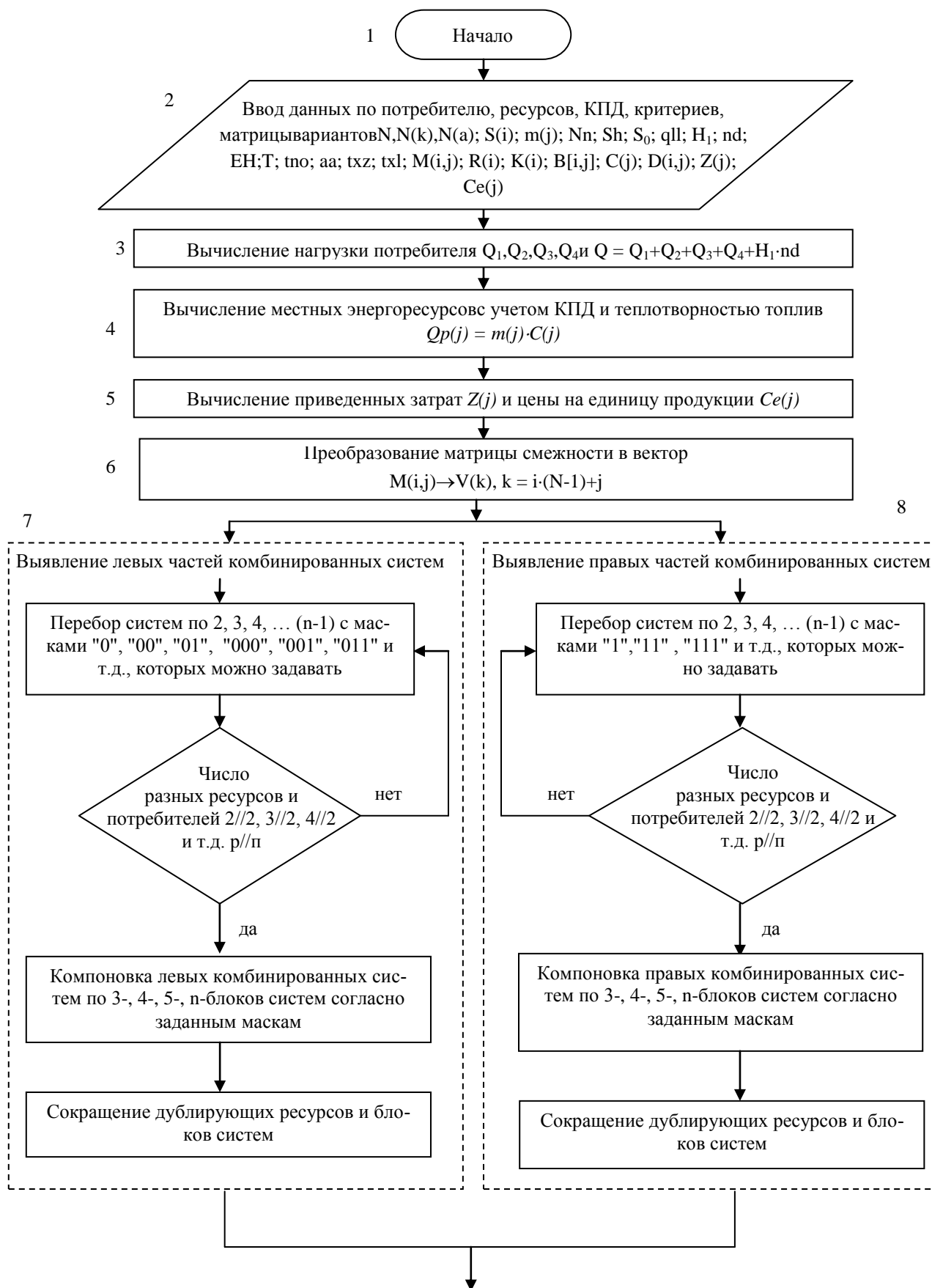
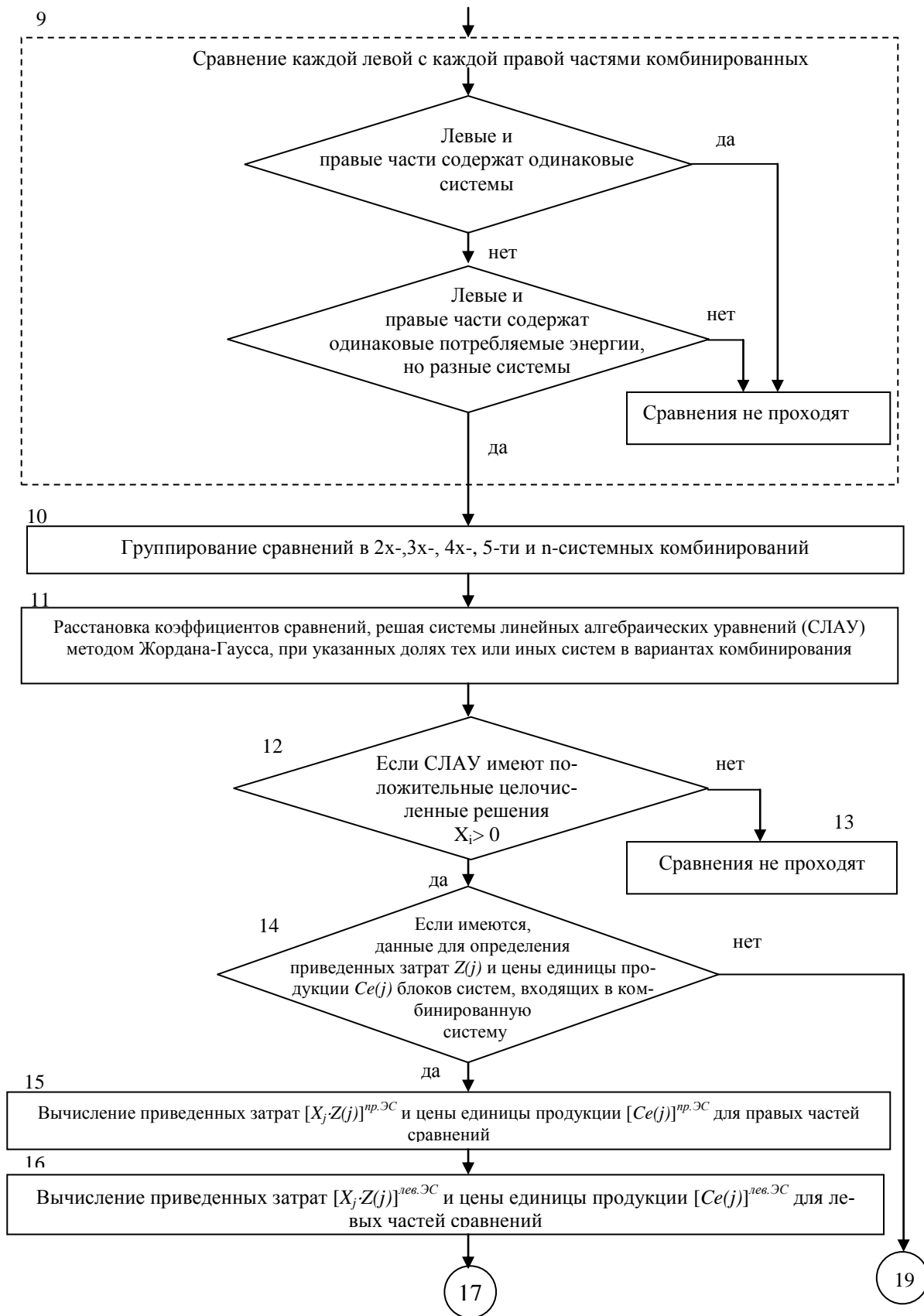
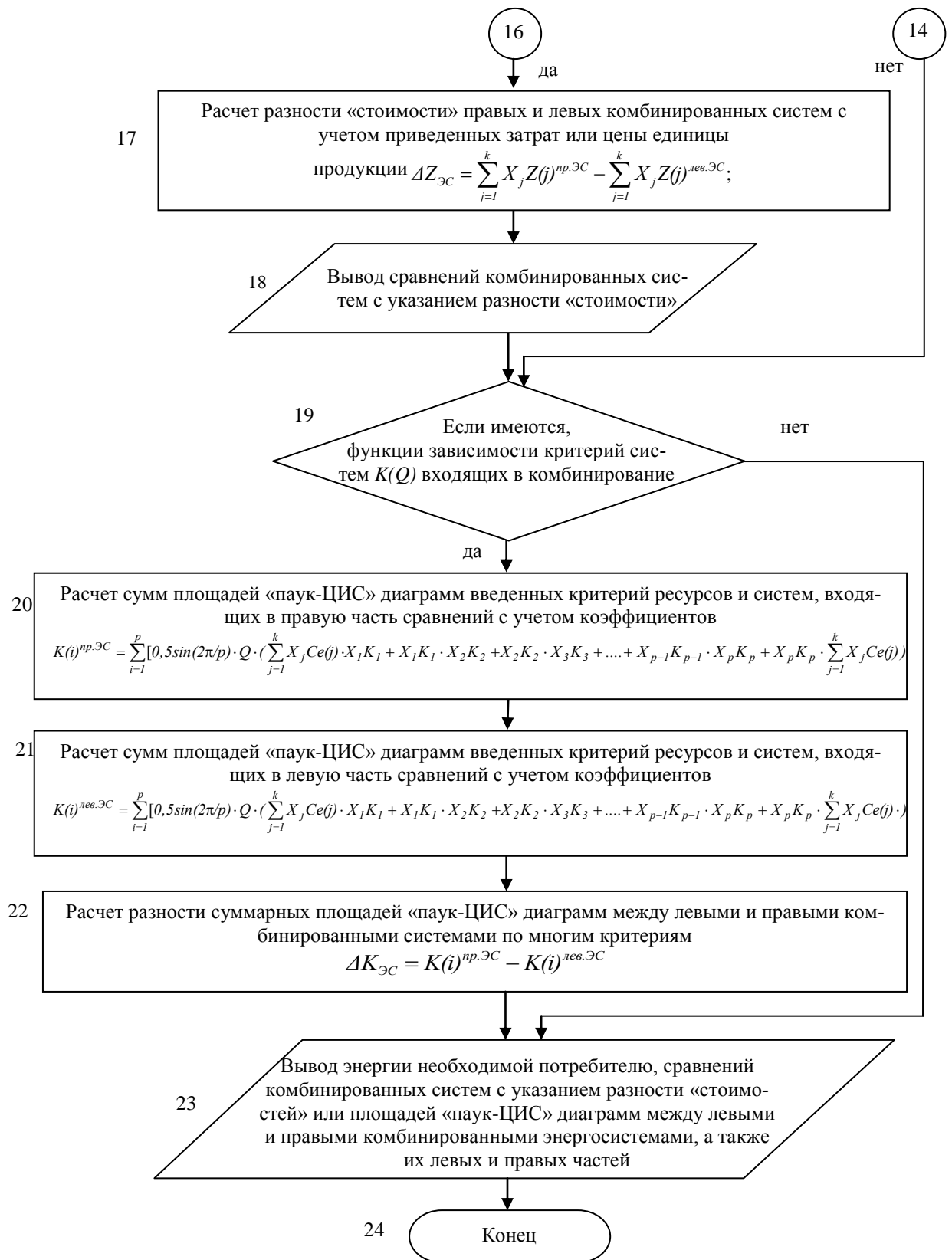


Рисунок 4.2 – Алгоритм оптимизации энергоснабжения автономного потребителя с использованием ВИЭ

Рисунок 4.3 – Блок-схема расчета необходимой тепловой нагрузки потребителя и выбора оптимальной системы его комбинированного энергоснабжения







Для этого вначале вводятся данные, характеризующие потребителя, в виде отдельного файла "C:\bd\DP.pac" в следующей последовательности:

- число жителей,  $Nn$ ;
- общая полезная площадь жилых домов,  $m^2$ ,  $Sh$ ;
- отапливаемая площадь общественных зданий,  $m^2$ ,  $So$ ;
- удельный расход теплоты на отопление  $1m^2$  общей площади при расчетной температуре наружного воздуха,  $ккал/m^2 \cdot час$ ,  $qll$ ;
- усредненная расчетная температура внутри отапливаемого помещения,  $^{\circ}C$ ,  $tv$ ;
- средняя температура наружного воздуха за отопительный сезон,  $^{\circ}C$ ,  $tcpo$ ;
- продолжительность отопительного сезона, в час,  $T$ ;
- расчетная температура наружного воздуха для проектирования системы отопления,  $tno$ ;
- среднесуточный расход горячей воды в литрах на человека при температуре  $55^{\circ}C$ ,  $aa$ ;
- температура холодной воды в зимний период,  $txz$ ; температура холодной воды в летний период,  $txl$ ;
- потребное количество электроэнергии для 1 дома в горном селе,  $EE$ ;
- число домов в селе,  $nd$ ;
- нормативный коэффициент эффективности капвложений,  $EH$ .

Вычисляются по нормативным данным потребное количество тепловой энергии на: отопление жилой площади домов  $Q1$ ; отопление и вентиляцию общественных зданий за отопительный период  $Q2$ ; на горячее водоснабжение за год  $Q3$ ; расходуемое на приготовление пищи за год  $Q4$ . Затем вычисляется суммарное потребное количество тепловой и электрической энергии  $Q$ , в ГДж.

Предварительно определив имеющиеся ресурсы (органического происхождения и природные возобновляемые), вводят их в отдельный файл "C:\bd\Resurs.pac".

Вводят также коэффициенты полезного действия (КПД) существующих ныне систем теплоснабжения на основе соответствующих видов ресурсов, в долях

единицы, и теплотворную способность соответствующих топлив, ГДж/кг, файл "C:\bd\kpd.pac".

Вычисляются ресурсы соответствующих видов с учетом КПД и теплотворной способности по формуле:

$$Q_p(ij) = m_j \cdot C_j, \text{ ГДж.}$$

Далее приступают к формированию вариантов для сравнения, которое осуществляется вводом матрицы  $A[ij]$  коэффициентов, которые равны или меньше единицы, и показывают доли использования того или иного вида ресурса в данном варианте, файл "C:\bd\Doli.pac". Если какой-либо вид ресурса не используется, то коэффициент принимается равным нулю, а если используется только один вид ресурса, то коэффициент выбирается таким, чтобы произведение этого коэффициента на значение ресурса по данному виду было равно требуемому количеству тепла  $Q$ .

При использовании одного или нескольких видов ресурсов (комбинированная система) в сравниваемых вариантах должно выполняться условие:

$$\begin{aligned} \sum Q_p(ij) \cdot a_{ij} &= Q, \\ \text{или } \sum Q_p(ij) \cdot a_{ij} - Q &< 5, \end{aligned} \tag{4.36}$$

т. е. необходимо, чтобы потребитель был полностью обеспечен необходимым количеством энергии (с запасом до 5 ГДж).

Большое значение имеет выбор самих показателей, по которым будут сравниваться варианты. Поэтому определяется приоритет показателей. Для энергосберегающих технологий показатель приведенных затрат имеет высший приоритет и не подлежит исключению при анализе.

Для минимизации приведенных затрат вводят матрицу затрат  $B[i,j]$  (таблица 4.3), файл "C:\bd\Zatrat.pac". Она включает:

- удельные затраты на эксплуатацию энергетической установки, для частного сектора – трудозатраты человека на подготовку дров, кизяка, газа и т. д. в необходимом количестве с теплосодержанием 1 ГДж,  $(b_{i,1})$ , руб/ГДж;

- удельные капиталовложения,  $(b_{i,2})$ , руб/ГДж;
- удельные амортизационные отчисления,  $(b_{i,3})$ , руб/ГДж;
- стоимость массы соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж в районе его потребления, руб/кг,  $(b_{i,4})$ ;
- стоимость перевозки на единицу длины дороги соответствующего вида топлива, руб/км,  $(b_{i,5})$ ;
- длина дороги, по которой перевезен соответствующего вид топлива, км,  $(b_{i,6})$ ;
- стоимость погрузки на транспорт массы (объема) соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж,  $(b_{i,7})$ , руб/кг;
- стоимость разгрузки и складирования с теплосодержанием 1 ГДж массы соответствующего вида топлива,  $(b_{i,8})$ , руб/кг.

Согласно введенным данным вычисляются приведенные затраты  $Z(j)$  и цены за единицу продукции  $Cena(j)$ . Эти показатели являются основными для сравниваемых вариантов, и их не исключают из учета.

Ввод остальных критериев для оценки вариантов сравнения осуществляется в виде матрицы (таблица 4.4).

Оценка сравниваемых вариантов осуществляется по правилу: **диаграмма, очерчивающая наименьшую площадь, соответствует оптимальному варианту энергоснабжения потребителя** (см. рисунок 4.1). Площадь "паук-диаграммы" каждого варианта вычисляется как сумма площадей треугольников по формуле 4.17 (см. раздел 4.3).

Сравнение разных вариантов энергоснабжения осуществляется вводом матрицы используемых разных энергоустановок и типов потребляемой энергии потребителем по методике изложенной в разделе 4.3.

Таким образом, составив программно-вычислительный комплекс (ПВК) по данным блок-схемам, с меньшими трудозатратами, более обоснованно можно выбрать с оценкой экологического влияния оптимальный вариант комбинированной системы энергоснабжения с использованием ВИЭ [21, 27, 37, 58].

#### **4.6 Программно-вычислительный комплекс оптимизации комбинированной системы энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии**

На основе предложенной теории, алгоритма и блок-схемы (рисунки 4.2, 4.3) разработан программно-вычислительный комплекс (ПВК) "*Optimum*" [25, 59] и "*Optimization of energysystems*" [50], который позволяет выбрать оптимальный вариант комбинированного энергоснабжения с аккумулярованием путем сравнения огромного количества вариантов комплексных технических систем с использованием ВИЭ по многим взаимосвязанным технико-экономическим, энергетическим, экологическим и социальным критериям [34]. Разработанный ПВК [25, 59, 50] позволяет кроме получения конечного решения, просмотреть и обработать промежуточные результаты, оценивать экологическое влияние каждой системы энергоснабжения и т.д.

ПВК построен так, чтобы обеспечить выработку энергии больше, чем потребитель в ней нуждается, на 5 ГДж, но никак не меньше, иначе программа потребует заново ввести коэффициенты для формирования вариантов. Кроме того, необходимо сформировать до пяти вариантов для сравнения. Если вариантов меньше, чем пять, то коэффициенты для оставшихся вариантов можно взять такие же, как и у одного из вариантов, только чтобы ресурс по вариантам не равнялся нулю ( $V_i \neq 0$ ). Если эти условия не выполняются, то программа требует заново ввести матрицу. Варианты формируются вводом матрицы, где в строках указываются виды существующих ресурсов и органических топлив  $i$  ( $i = 9$ ), а в столбцах – доли участия того или иного вида ресурса по вариантам  $j$  ( $j = 5$ ).

Сравнение вариантов энергоснабжения производится по созданной программе "*Optimization of energysystems*" [50].

Входными данными для анализа и выбора оптимальной комбинированной системы энергоснабжения потребителя являются отдельные блочные системы,



виды энергии, в которой нуждается потребитель, матрица инцидентов, зависимость критериев отдельных систем от значения нагрузки потребителя. Количество сравниваемых отдельных блочных систем и видов потребляемой энергии не ограничивается

Входная информация, например, когда в сравнениях участвуют 12 энергетических систем ( $n = 12$ ) на основе 6 видов ресурсов – солнечной, ветровой, биогазовой, водной, природного газа и жидких топлив (СС, Вет, Бг, МГ, Пргаз, ЖТ) и 2 видов потребляемой энергии – тепловой и электрической (Т, ЭС), в итоге выглядит следующим образом:

12,6,2;  
 СС, Вет, Бг, МГ, Пргаз, ЖТ;  
 Т, ЭС;  
 ССТ, ССЭС, ВетТ, ВетЭС, БгТ, БгЭС, МГТ, МГЭС, ПргазТ, ПргазЭС, ЖТТ, ЖТЭС;  
 -1,0,1,1,1,1,1,0,1,1,1,0;  
 0,-1,1,1,0,1,1,0,0,1,1,0;  
 0,0,-1,1,0,1,1,0,0,1,1,0;  
 0,0,0,-1,0,1,1,0,0,1,1,0;  
 0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1,1;  
 0,0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1;  
 0,0,0,0,0,0,-1,1,0,1,1,0;  
 0,0,0,0,0,0,0,-1,0,1,1,1;  
 0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0;  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1;  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1;  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1;  
 0:0:0:0:0:0:0:0:0:0:0:0;  
 (100+1020+60+0+0+0+0)\*x  
 (50+812+50+0+0+0+0)\*x  
 (100+750+130+0+0+0+0)\*x  
 (100+709+130+0+0+0+0)\*x  
 (100+475+120+0+0+0+0)\*x  
 (200+475+120+0+0+0+0)\*x  
 (100+302+100+0+0+0+0)\*x  
 (80+302+90+0+0+0+0)\*x  
 (1000+0+0+200+1.5+200+10)\*x  
 (2000+0+0+200+1.5+200+10)\*x  
 (1000+0+0+135+1.5+200+10)\*x  
 (2000+0+0+135+1.5+200+10)\*x

где числа после матрицы: x – потребляемая энергия, в ГДж; *слагаемые в функциях для каждой из систем по порядку*: 1 – затраты на эксплуатацию энергетической установки, руб/ГДж; 2 – капиталовложения, руб/ГДж; 3 – амортизационные отчисления, руб/ГДж; 4 – стоимость массы соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж в районе его потребления, руб; 5 –

стоимость перевозки на единицу длины дороги соответствующего вида топлива, руб/км; 6 – стоимость погрузки на транспортное средство массы (объёма) соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж, руб; 7 – стоимость разгрузки и складирования массы соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж, руб.

При сравнении по площадям «Паук-ЦИС» диаграмм входная информация после матрицы, согласно формуле 4.17, будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 &(100*1020+1020*60+60*0+0*0+0*0+0*0+0*100)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(50*812+812*50+50*0+0*0+0*0+0*0+0*50)*0.5\sin(360/7)*x*x \\
 &(100*750+750*130+130*0+0*0+0*0+0*0+0*100)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(100*709+709*130+130*0+0*0+0*0+0*0+0*100)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(100*475+475*120+120*0+0*0+0*0+0*0+0*100)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(200*475+475*120+120*0+0*0+0*0+0*0+0*200)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(100*302+302*100+100*0+0*0+0*0+0*0+0*100)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(80*302+302*90+90*0+0*0+0*0+0*0+0*80)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(1000*200+200*1.5+1.5*200+200*10+10*0+0*0+0*0)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(2000*200+200*1.5+1.5*200+200*10+10*0+0*0+0*0)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(1000*135+135*1.5+1.5*200+200*10+10*0+0*0+0*0)*0.5\sin(360/7)*x \\
 &(2000*135+135*1.5+1.5*200+200*10+10*0+0*0+0*0)*0.5\sin(360/7)*x
 \end{aligned}$$

В матрице «0» означает левые части сравниваемых вариантов, «1» - правые части вариантов сравнения. Записываются критерии сравниваемых систем и функции зависимости этих критериев по порядку их расположения в матрице.

Введением входных данных программа выдает сравнительные характеристики комбинированных систем между сочетаниями систем с «0» и «1» в матрице (с указанием левых и правых комбинированных систем, и разности суммарных критериев между правыми и левыми сочетаниями согласно формуле 4.20) при любой заданной нагрузке потребителя. Сочетания программа формирует сама в зависимости от заданных масок «0-1», «00-11», «000-111» и т.д.

На рисунке 4.4 показан экран программы при загрузке исходной информации.

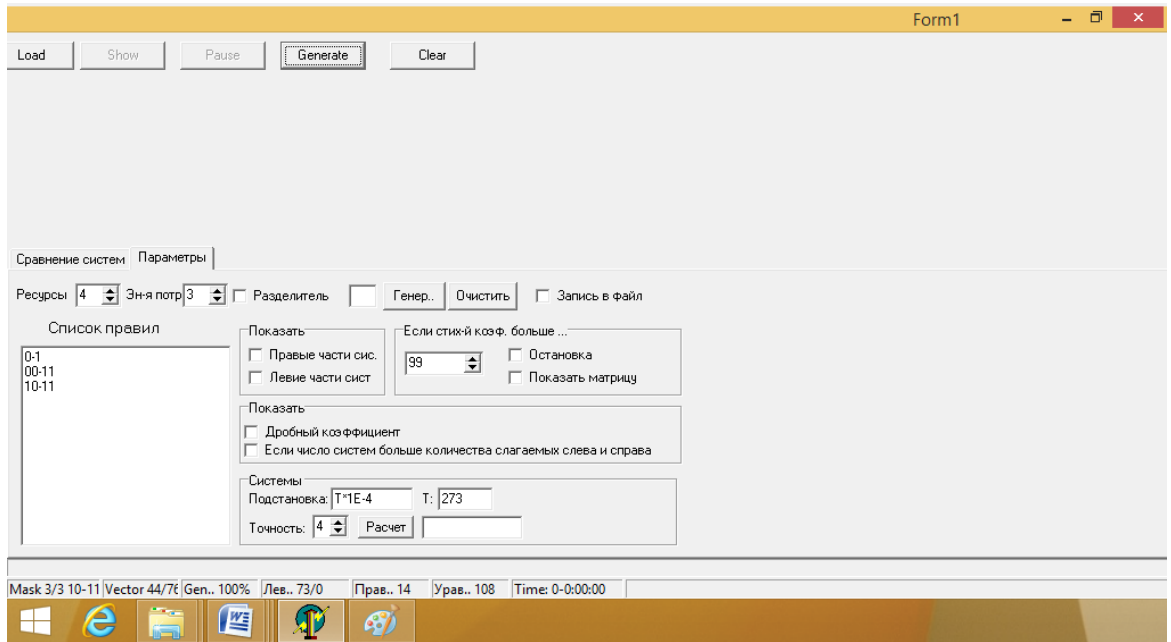


Рисунок 4.4 – Экран программы при загрузке исходной информации

Программа [50] позволяет сравнивать неограниченное количество вариантов комбинированного энергоснабжения при заданной нагрузке потребителя по неограниченному количеству критериев и выбрать наиболее эффективную систему при заданной нагрузке потребителя.

ПВК позволяет также определять, при каком значении нагрузки потребителя тот или иной вариант комбинированного энергоснабжения становится оптимальным.

Программа апробирована для оптимизации энергоснабжения конкретного автономного потребителя.

После нажатия кнопки «Generate» программа выдает сравниваемые варианты с указанием разности сумм площадей «паук-ЦИС» диаграмм между правыми и левыми сочетаниями комбинированных систем, построенных на основе критериев по формуле 4.19.

На основе входной информации (см. матрицу 12/6/2) программой «*Optimization of energysystems*» [50] выявлены 123 сравнительные характеристики энергетических систем, некоторые из которых приведены ниже.

**С//П 2//2** - с двумя типами систем (С) по два вида потребляемой энергии (П)

1. МГЭС + ПргазТ = МГТ + ПргазЭС +103,00
2. МГТ + ЖТЭС = МГЭС + ЖТТ --103,00
3. БрЭС + ПргазТ = БрТ + ПргазЭС +90,00
4. БрТ + МГЭС = БрЭС + МГТ +13,00
5. ВерЭС + ПргазТ = ВерТ + ПргазЭС +104,10
6. ВерЭС + БрТ = ВерТ + БрЭС +14,10
7. ВерТ + ЖТЭС = ВерЭС + ЖТТ --104,10
8. ВерТ + МГЭС = ВерЭС + МГТ --1,10
9. ССЭС + ПргазТ = ССТ + ПргазЭС +126,80
10. ССЭС + БрТ = ССТ + БрЭС +36,80
11. ССТ + ЖТЭС = ССЭС + ЖТТ --126,80
12. ССТ + МГЭС = ССЭС + МГТ --23,80

**С//П 3//2**

13. МГТ + ПргазТ + 2ЖТЭС = МГЭС + ПргазЭС + 2ЖТТ --103,00
14. БрЭС + МГЭС + 2ПргазТ = БрТ + МГТ + 2ПргазЭС +193,00
15. БрТ + 2МГЭС + ПргазТ = БрЭС + 2МГТ + ПргазЭС +116,00
16. ВерЭС + 2ПргазТ + ЖТЭС = ВерТ + 2ПргазЭС + ЖТТ +104,10
17. ВерЭС + МГЭС + 2ПргазТ = ВерТ + МГТ + 2ПргазЭС +207,10
18. ВерТ + ПргазТ + 2ЖТЭС = ВерЭС + ПргазЭС + 2ЖТТ --104,10
19. 2ВерТ + МГЭС + ЖТЭС = 2ВерЭС + МГТ + ЖТТ --105,20
20. ВерТ + 2МГЭС + ПргазТ = ВерЭС + 2МГТ + ПргазЭС +101,90
21. ВерТ + БрТ + 2ЖТЭС = ВерЭС + БрЭС + 2ЖТТ --194,10
22. ССЭС + 2ВерТ + ЖТЭС = ССТ + 2ВерЭС + ЖТТ --81,40
23. ССЭС + БрЭС + 2ПргазТ = ССТ + БрТ + 2ПргазЭС +216,80
24. ССЭС + ВерЭС + 2ПргазТ = ССТ + ВерТ + 2ПргазЭС +230,90
25. ССЭС + МГЭС + 2ПргазТ = ССТ + МГТ + 2ПргазЭС +229,80
26. ССТ + ПргазТ + 2ЖТЭС = ССЭС + ПргазЭС + 2ЖТТ --126,80

**С//П 4//2**

27. БрЭС + МГЭС + 3ПргазТ + ЖТЭС = БрТ + МГТ + 3ПргазЭС + ЖТТ +193,00
28. ССТ + БрТ + ПргазТ + 3ЖТЭС = ССЭС + БрЭС + ПргазЭС + 3ЖТТ --216,80
29. ВерЭС + БрТ + МГЭС + ПргазТ = ВерТ + БрЭС + МГТ + ПргазЭС +117,10
30. ССЭС + ВерЭС + 3ПргазТ + ЖТЭС = ССТ + ВерТ + 3ПргазЭС + ЖТТ +230,90
31. ССЭС + МГЭС + 3ПргазТ + ЖТЭС = ССТ + МГТ + 3ПргазЭС + ЖТТ +229,80
32. ССЭС + БрЭС + МГЭС + 3ПргазТ = ССТ + БрТ + МГТ + 3ПргазЭС +319,80
33. ССЭС + ВерЭС + БрТ + ПргазТ = ССТ + ВерТ + БрЭС + ПргазЭС +140,90
34. 3ССЭС + ВерТ + БрТ + ПргазТ = 3ССТ + ВерЭС + БрЭС + ПргазЭС +186,30
35. ССЭС + ВерТ + БрТ + МГЭС = ССТ + ВерЭС + БрЭС + МГТ +35,70
36. ССТ + БрТ + МГЭС + ЖТЭС = ССЭС + БрЭС + МГТ + ЖТТ --113,80
37. ССТ + ВерЭС + ПргазТ + ЖТЭС = ССЭС + ВерТ + ПргазЭС + ЖТТ --22,70
38. ССТ + МГЭС + ПргазТ + ЖТЭС = ССЭС + МГТ + ПргазЭС + ЖТТ --23,80
39. 3ССТ + ВерЭС + МГЭС + ЖТЭС = 3ССЭС + ВерТ + МГТ + ЖТТ --173,30
40. ССТ + ВерЭС + МГЭС + ПргазТ = ССЭС + ВерТ + МГТ + ПргазЭС +80,30
41. ССТ + ВерТ + МГЭС + ЖТЭС = ССЭС + ВерЭС + МГТ + ЖТТ --127,90

**С//П 5//2**

42. ВерЭС + БрТ + МГЭС + 2ПргазТ + ЖТЭС = ВерТ + БрЭС + МГТ + 2ПргазЭС + ЖТТ +117,10
43. ВерТ + БрТ + МГЭС + ПргазТ + 2ЖТЭС = ВерЭС + БрЭС + МГТ + ПргазЭС + 2ЖТТ --91,10
44. ССЭС + БрЭС + МГЭС + 4ПргазТ + ЖТЭС = ССТ + БрТ + МГТ + 4ПргазЭС + ЖТТ +319,80
45. ССЭС + ВерЭС + МГЭС + 4ПргазТ + ЖТЭС = ССТ + ВерТ + МГТ + 4ПргазЭС + ЖТТ +333,90
46. ССЭС + ВерТ + 2БрТ + МГЭС + ЖТЭС = ССТ + ВерЭС + 2БрЭС + МГТ + ЖТТ --54,30
47. ССТ + ВерЭС + БрТ + ПргазТ + 2ЖТЭС = ССЭС + ВерТ + БрЭС + ПргазЭС + 2ЖТТ --112,70
48. ССТ + ВерТ + БрТ + ПргазТ + 4ЖТЭС = ССЭС + ВерЭС + БрЭС + ПргазЭС + 4ЖТТ --320,90
49. ССТ + БрТ + МГЭС + ПргазТ + 2ЖТЭС = ССЭС + БрЭС + МГТ + ПргазЭС + 2ЖТТ --113,80

**С//П 6//2**

50. ССЭС + ВерТ + БрТ + МГЭС + ПргазТ + ЖТЭС = ССТ + ВерЭС + БрЭС + МГТ + ПргазЭС + ЖТТ +35,70
51. ССТ + ВерЭС + БрТ + МГЭС + ПргазТ + ЖТЭС = ССЭС + ВерТ + БрЭС + МГТ + ПргазЭС + ЖТТ --9,70

## **4.7 Апробация программы на основе местных энергоисточников и выбор оптимальной комбинированной системы энергоснабжения потребителя – местного микроэнергокомплекса (МЭК)**

### **4.7.1 Перспективные схемы энергоснабжения автономных потребителей на основе возобновляемых источников энергии**

В настоящей работе электростанции на возобновляемых источниках рассматриваются в качестве единственного источника энергии для местных потребителей.

Возобновляемые источники существуют только на местах, значит, возобновляемая – это также местная энергетика, местная энергосистема (микроэнергокомплекс – МЭК).

Если мы ставим целью улучшение энергоснабжения на местах, то именно "местная" энергетика, режим работы МЭК и должны быть объектом внимания.

Анализ литературных данных по применению различных комбинированных систем на основе ВИЭ в энергокомплексах [2, 8, 9, 148, 160 – 162, 188, 203, 207, 237, 238, 282, 311, 313, 316 – 318] позволяет выявить наиболее часто используемые типичные варианты. Ими являются установки, использующие солнечную энергию, энергию водных потоков, энергию ветра и энергию биомассы.

Так как практически в МЭК для каждого из потребителей применимы не более 2-3-х типов энергоустановок, использующих ВИЭ, вторичных энергоресурсов (ВЭР) и ТНУ. Перспективные схемы энергоснабжения автономных потребителей на основе возобновляемых источников энергии (оптимальный МЭК) могут быть сформированы сравнением практически возможных сочетаний по 2 – 3 типа энергоустановок из ССТ, СЭС, ФЭП, ВЭУ, МГЭС, ЖТС, БГУ, местных топлив.

Таблица 4.7 – Перспективные комбинированные энергосистемы на основе ВИЭ и возможные количества вариантов МЭЖ в зависимости от используемых элементов

Энергетические системы и количество разных элементов в них	Варианты с указанием количества разных элементов систем								
	I	II	III	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.Аккумуляторы (тепловые) (8)	2	2	2	3	3	3	1	2	4
электрические АБ (3)	1	1	1	1		1	1	1	
2.Солнечные системы теплоснабжения (2)	2	2		2			1	1	
3.Солнечные системы электроснабжения (3)				1					
4.Ветроэнергетическая установка (4)	4			3			2		
5.Микро ГЭС (4)		4				4		2	
6.Биогазовые установки (5)			4						
7.Геотермальные станции (2)									2
8.Местные биотоплива, дрова, кизяк, уголь (4)			3		4				
9.Жидкотопливные и газовые генераторы (3)	3								
10.Системы на основе низкотемпературных источников и тепловых сбросов (ТНУ) (4)							2	3	2
<b>Количество возможных сочетаний:</b>	<b>792</b>	<b>126</b>	<b>210</b>	<b>252</b>	<b>21</b>	<b>56</b>	<b>21</b>	<b>126</b>	<b>56</b>

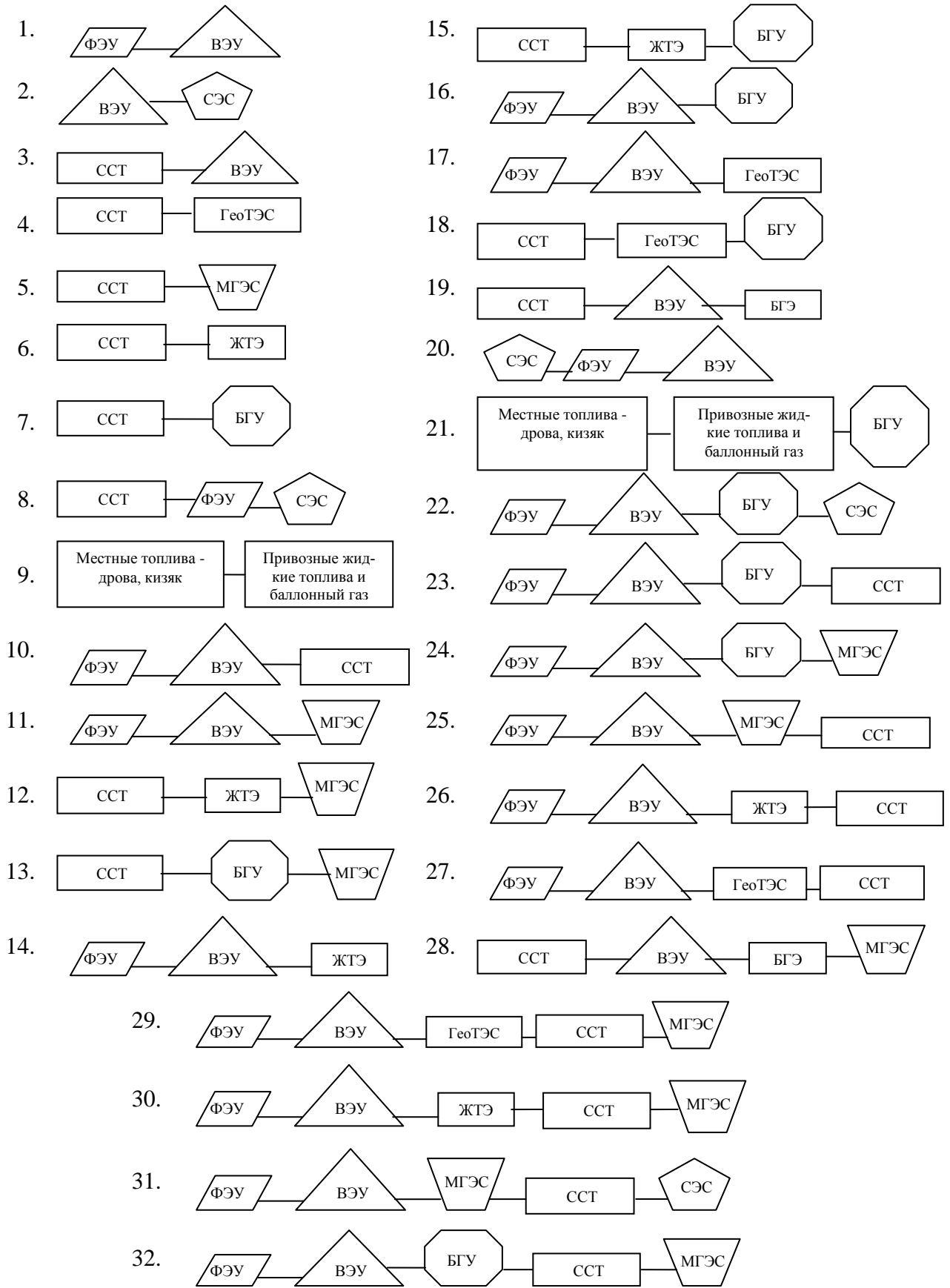


Рисунок 4.5 – Некоторые сформированные для сравнения варианты комбинированного энергоснабжения потребителя

В таблице 4.7 приведены перспективные сочетания в комбинированные энергосистемы на основе ВИЭ и возможные сочетания вариантов МЭК по формуле (4.12) с учетом несовместимости ряда сочетаний.

В общем случае для любого потребителя может быть составлено огромное количество вариантов МЭК. Поиск оптимального варианта МЭК, соответствующего минимальным приведенным затратам, очень трудоемкая работа и использование для этого программно-вычислительного комплекса имеет большое значение.

При формировании комбинированных систем автономного энергоснабжения на основе ВИЭ в связи с территориальной неравномерностью распределения ВИЭ необходимо также учитывать расположение потребителя [289].

После анализа имеющихся ресурсов по ВИЭ и энергосистем сформированы варианты для сравнения программой "*Optimization of energysystems*", некоторые из которых приведены на рисунке 4.5.

#### **4.7.2 Перспективные группы потребителей (на примере Дагестана). Графики тепловой и электрической нагрузок характерных потребителей**

Электростанции местного микроэнергокомплекса – МЭК в основном работают автономно и требуют большого внимания к качеству энергии, так как это влияет на надежность работы элементов, а также всей системы в целом. При комплексном использовании нескольких источников энергии, которые способны производить электроэнергию постоянного тока, проблема качества энергии не стоит так остро, как в системах переменного тока. Здесь колебания напряжения небольшие, и существуют современные способы его регулирования. Кроме того, требования к качеству в основном определяются классом приборов или нагрузок, подключаемых к данной системе. Требования невысокие, например, при использовании ВЭУ для получения тепловой энергии.

Все потребители делятся на три категории:

1. не допускающие перерыва в энергоснабжении;
2. допускающие кратковременные перерывы в энергоснабжении;



### 3. допускающие длительные перерывы в энергоснабжении.

К первой категории относятся холодильник и бытовые насосы. Ко второй – вся производственная нагрузка, включая зарядку аккумуляторов. К третьей категории отнесена вся бытовая нагрузка. При этом учитывается, что наличие индивидуальных аккумуляторов позволяет потребителям третьей категории питаться электроэнергией автономно.

При планировании развития электроэнергетики сельскохозяйственных районов важным является определение потребности в электроэнергии каждого дома, каждого села, что определяется социальными нуждами населения. Потребность семьи в электроэнергии зависит от множества факторов, но основным является уровень дохода.

Одними из важных автономных потребителей, расположенных на территории Республики Дагестан, являются пограничные заставы и фермерские хозяйства, которые расположены в горной и равнинной зонах, куда централизованная подача энергии представляет большие трудности.

Потребление электроэнергии в фермерских хозяйствах осуществляется по первому варианту комфортности с добавлением затрат на утреннюю и вечернюю дойку крупного рогатого скота в зависимости от количества животных и мощности дойных аппаратов.

В качестве объекта исследований рассматривается автономный энергоэффективный дом, в котором основное потребление электроэнергии обеспечивается за счет ВИЭ при трех уровнях комфорта, определяемых набором домашнего оборудования и, следовательно, потребляемой в течение суток электроэнергии[191]:

1. Нагрузка с суточным потреблением электроэнергии до 0,5 кВт·ч: первый (минимальный) уровень комфорта («охотничий» домик), подразумевающий электроснабжение только жизненно важных процессов и приборов, а именно: радиосвязь, освещение и небольшой телевизор.

2. Нагрузка с суточным потреблением электроэнергии до 2,5 кВт·ч: второй (средний) уровень комфорта (сельский дом).

3. Нагрузка с суточным потреблением электроэнергии до 5,0 кВт·ч; третий уровень комфорта (круглогодичный сельский дом), соответствующий современным стандартам жизни городского жителя.

Суточное потребление электроэнергии в доме  $N_{iД}$  (Вт·ч/сутки) определяется по формуле:

$$N_{iД} = \frac{\sum N_{ном,i}^{приб} t_i^{приб}}{\eta_{инв} \eta_{пр}} + \sum N_{доп,j}, \quad (4.37)$$

где  $N_{ном,i}^{приб}$  – номинальная мощность  $i$ -го прибора, (Вт);  $t_i^{приб}$  – суточный режим эксплуатации  $i$ -го прибора (час);  $N_{доп,j}$  – суточное потребление энергии  $j$ -м автоматическим прибором (холодильник или пр.) (Вт·ч/сутки);  $\eta_{инв}$  – КПД инвертора, если предполагается использование электробытовых приборов переменного тока;  $\eta_{пр}$  – КПД преобразователя постоянного тока, если предполагается использование электробытовых приборов постоянного тока.

Данная программа [59] апробирована для реальных условий Республики Дагестан – для среднего села, расположенного в горной зоне, которое характеризуется следующими данными, файл C:\bd\dp.pas:

1. 300 – число жителей ( $Nn$ );
2. 2700 – общая полезная площадь жилых домов ( $Sh$ ), м<sup>2</sup>;
3. 1000 – отапливаемая площадь общественных зданий ( $So$ ), м<sup>2</sup>;
4. 290 – удельный расход теплоты на отопление 1 м<sup>2</sup> общей площади при расчетной температуре наружного воздуха данной местности ( $qll$ ), ккал/м<sup>2</sup>·час;
5. 20 – усредненная расчетная температура внутри отапливаемого помещения ( $tв$ ), °С;
6. –1,5 – средняя температура наружного воздуха за отопительный сезон ( $tсрo$ ), °С;
7. 3600 – продолжительность отопительного сезона ( $T$ ), в часах;
8. –25 – расчетная температура наружного воздуха для проектирования системы отопления ( $tно$ ), °С;

9. 50 – среднесуточный расход горячей воды на человека при температуре  $55^{\circ}\text{C}$  ( $aa$ ), в литрах;
10. 4 – температура холодной воды в зимний период ( $txz$ ),  $^{\circ}\text{C}$ ;
11. 20 – температура холодной воды в летний период ( $txl$ ),  $^{\circ}\text{C}$ ;
12. 5,0 – среднее потребное количество электроэнергии для одного дома в селе при втором уровне комфортности и с учетом потребления энергии всеми учреждениями, находящимися в населенном пункте ( $EE$ ), кВт·ч/сутки;
13. 60 – число домов в селе ( $nd$ );
14. 0,15 – нормативный коэффициент эффективности капвложений ( $EH$ ).

Исходя из этих данных, программа вычисляет годовое потребное количество энергии потребителя по видам в ГДж. Результат расчета можно посмотреть в файле `C:\bd\rezultat.pas`.

На следующем этапе проектирования строятся графики нагрузки местной энергосистемы, из которых наибольшее значение имеют: график суточной нагрузки; график годовых среднесуточных мощностей; график годового хода максимальных суточных нагрузок.

При этом учитывается, что речь идет об изолированном микроэнергокомплексе (МЭК), на который возлагается задача выработки энергии в необходимом количестве и надлежащего качества. Графики нагрузки дают исходную информацию для дальнейшего определения значений генерирующих мощностей МЭК с учетом их дублирования и необходимого резерва.

Мощность бытовых приборов и распределение нагрузок в течение суток для третьего уровня комфортности сельского дома приведены на рисунке 4.б.

Максимальное значение мгновенной потребляемой мощности имеет место в 19 часов и составляет 676 Вт.

Колебания в показателях энергопотребления по всем сельским районам невелики. Это позволяет создать расчетную модель для определения потребностей в энергии как единичного потребителя, так и населенного пункта в целом.

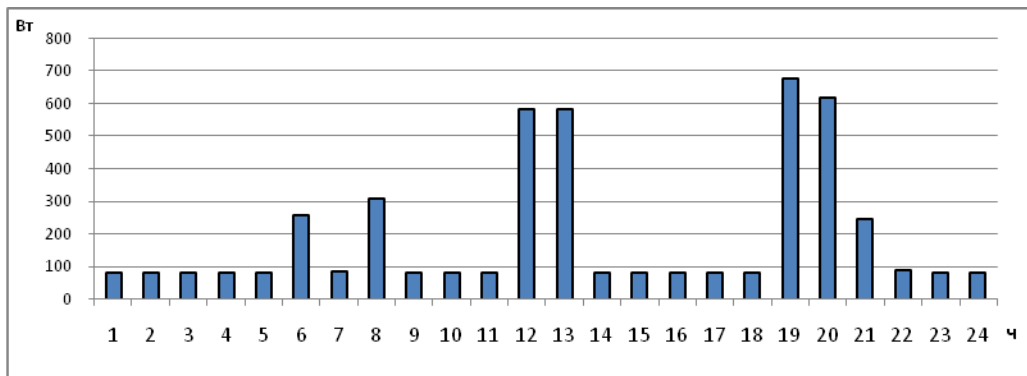


Рисунок 4.6 – Среднесуточный график электроэнергетической нагрузки одного дома по третьему уровню комфортности.

В среднем села состоят из 20 - 350 домов. Используемое оборудование для трудовой деятельности в селе разнообразно. Это могут быть лесопильные, деревообрабатывающие установки, маленькие станки для изготовления традиционных сувениров, сушильные и упаковочные установки, мукомольные агрегаты, маслобойные установки, механические мастерские. Во многих населенных пунктах имеются культовые сооружения – церковь, мечеть и т.д. Их количество зависит от числа жителей. У данных потребителей энергии основной рост наблюдается в дни религиозных праздников.

Во всех населенных пунктах имеются клубы и административные здания, где имеется освещение и печное отопление, в основном, или электронагревательные приборы, которые запрещены в связи с нехваткой мощностей централизованных сетей.

Сельские школы рассчитаны от нескольких десятков до нескольких сотен учеников. В них занятия проходят при дневном свете, а электричество используется, в основном, в школьных мастерских. Отопление печное, топливо – местные дрова или привозной уголь.

Имеющиеся медицинские учреждения, медпункты оснащены холодильником для хранения лекарств, вакцин и т.д., установкой для стерилизации и прочим медицинским оборудованием. Имеется освещение, отопление такое же, как и в школах.

Основные улицы в населенных пунктах имеют уличное освещение.

Во многих селах наиболее предпочтительным потребителем электроэнергии является электроплита, используемая для приготовления пищи, но из-за нехватки мощности сетей пользование ими также запрещено.

Таким образом, представив общие тенденции в структуре потребления энергии в сельских районах, можно определить усредненную потребность в энергии населенного пункта как суммарного потребителя, учитывая оптимальную потребность каждого хозяйства. Средним единичным потребителем энергии в таком «типовом» селе является «типовой» дом.

Расчетная мощность для потребителей типового села можно определить по формуле:

$$N_T = \sum_{i=1}^n N_{ид} + \sum_{j=1}^m N_{jmn} + \sum_{k=1}^r N_{kcco} + \sum_{l=1}^b N_{looc} + N_{\Delta}, \quad (4.38)$$

где  $N_T$  – суммарная расчетная мощность для автономных потребителей;  $N_{ид}$  – мощность, необходимая для одного типового дома в зависимости от уровня комфортности;  $N_{jmn}$  – мощность производственных установок;  $N_{kcco}$  – мощность установок в социальной сфере;  $N_{looc}$  – мощность, идущая на освещение и прочие нужды;  $N_{\Delta}$  – мощность, учитывающая увеличение потребления и перспективное развитие на длительный срок.

Прогнозные характеристики электропотребления для «типового» села из 60 домов со всей инфраструктурой с учетом бытовой и производственной нагрузки составляют: максимальная мощность потребления 15 кВт; суточное потребление электроэнергии – 298 кВт·ч/сут.

Графики нагрузки горячего водоснабжения в течении суток имеют два характерных пика и два провала, в выходные дни наблюдается рост расхода воды, а в течение года расход практически не меняется (см. рисунок 1.1).

Наоборот, график нагрузки на отопление в течение суток не меняется, зато резко изменяется в течение года. Отопительный сезон по Республике Дагестан начинается в ноябре и заканчивается в апреле.

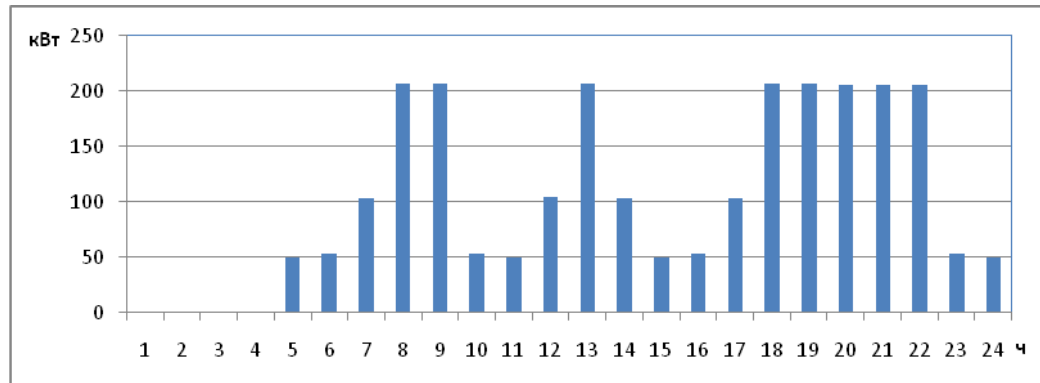


Рисунок 4.7 – Суточный режим работы МЭЖ для характерного дня июля

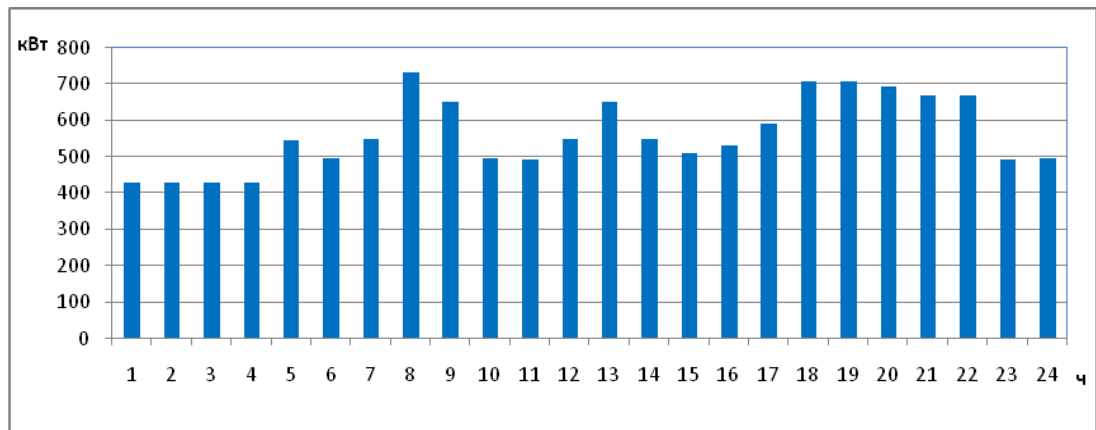


Рисунок 4.8 – Суточный режим работы МЭЖ для характерного дня января (отопительный период с ноября по апрель)

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены характерные суточные графики нагрузки МЭЖ для летнего и зимнего месяцев для условий Республики Дагестан. Особенностью графика нагрузки для зимнего месяца является дополнительное потребление энергии на отопление.

На рисунках 4.9, а и б показаны годовые графики нагрузок МЭЖ по месяцам в зависимости от типов потребляемой энергии и суммарной.

Суммарная среднегодовая нагрузка на отопление и вентиляцию жилых и общественных зданий составляет 7797,84 ГДж, на горячее водоснабжение и пищеприготовление – 1232,06 ГДж и электроэнергии на освещение и бытовые приборы – 394,20 ГДж. Общая годовая нагрузка МЭЖ – 9424,1 ГДж.

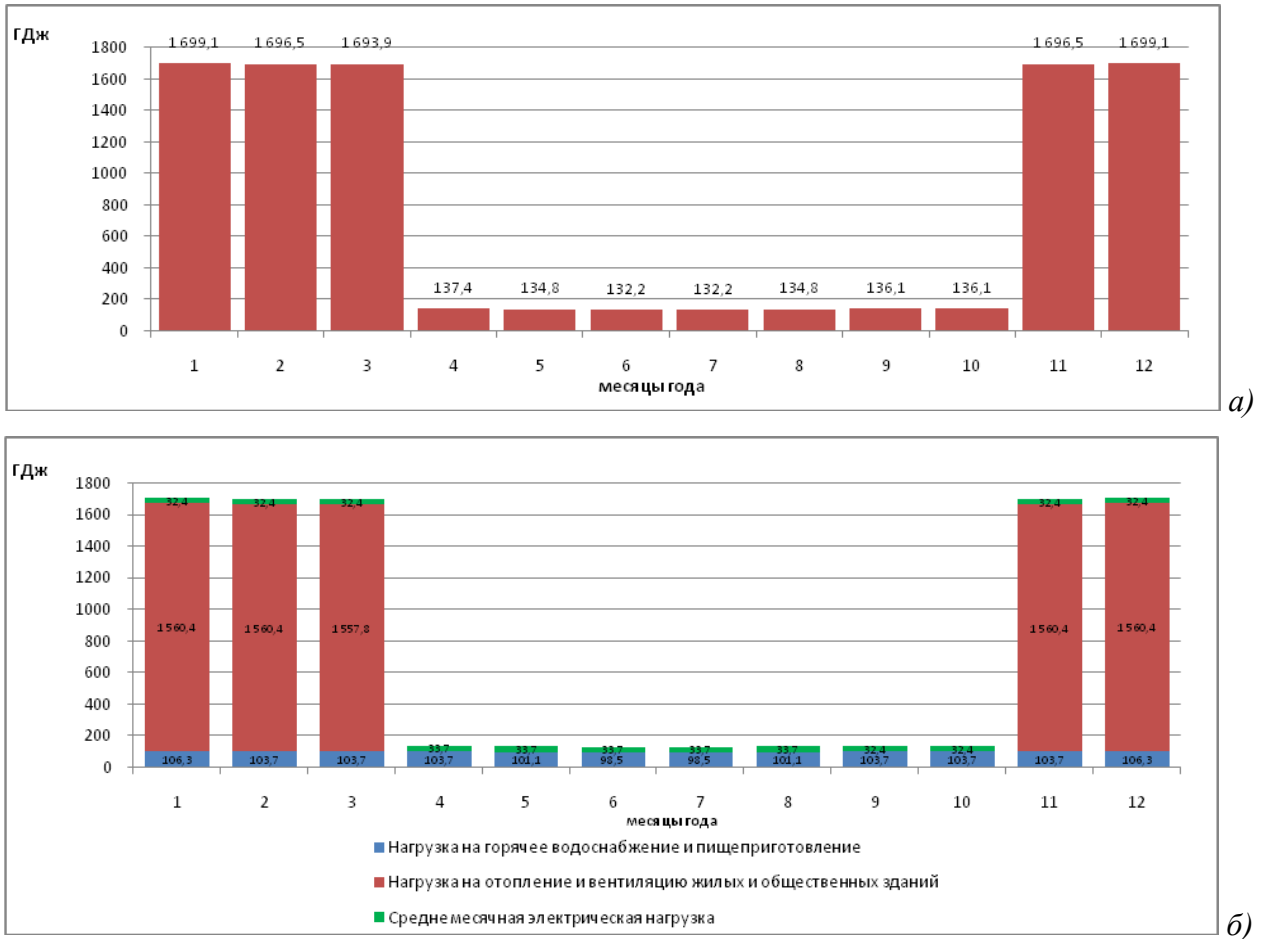


Рисунок 4.9 – Годовые графики нагрузок МЭК по месяцам: а – суммарные нагрузки; б - нагрузки по типам

На рисунке 4.10 показаны среднемесячные мощности нагрузок МЭК по типам энергии.

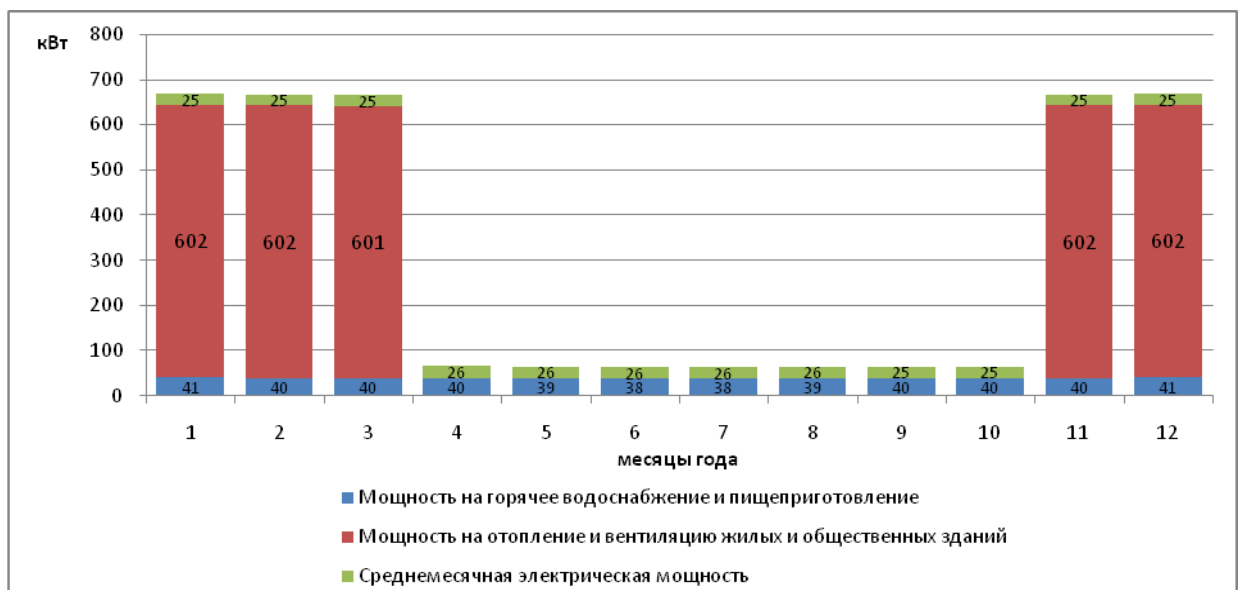


Рисунок 4.10 – Среднемесячные мощности нагрузок МЭК по типам энергии

После определения режимных характеристик автономного потребителя энергии для формирования оптимального МЭК необходимо рассчитать местные ресурсы по возобновляемым источникам энергии.

#### **4.7.3 Выбор оптимальной комбинированной системы энергоснабжения потребителя – местной энергосистемы**

Для апробации и выбора оптимальной системы энергоснабжения для энергоснабжения потребителя (среднего села в горном районе Республики Дагестан) на основе возобновляемых источников энергии необходимо узнать имеющиеся местные ресурсы ВИЭ.

После определения местных энергетических ресурсов (см. Приложение А) можно приступить к выбору оптимальной системы энергоснабжения автономного потребителя с помощью разработанной программы. В программе предусмотрен ввод девяти видов энергоресурсов. Значения вводимых ресурсов определяются по формуле  $Q_p(i) = \frac{Q_{\text{оби}}}{C[i]}$  согласно условию, чтобы потребитель был полностью обеспечен энергией от каждого вида ресурса ( $C[i]$  – КПД установок использующих соответствующий вид ресурса, или теплотворная способность используемых топлив, см. далее). Эти данные вводятся столбиком  $M[i]$  в виде отдельного файла `C:\bd\Resurs.pas` в следующей последовательности:

1. 15706.84 ГДж (ресурс солнечной энергии для горной зоны на площади 1 км<sup>2</sup> с учетом облачности, коэффициента заполнения 0,95 и угла наклона, равно-го широте местности – 2268243 ГДж, см. таблицу П.А.1 в Приложении А);
2. 62827.40 ГДж – ресурс солнечной энергии для ФЭУ;
3. 9424.10 ГДж – ресурс ветровой энергии (технический ресурс ветроэнергии на высоте 50 м на площади 1 км<sup>2</sup> – 80460 ГДж, см. таблицу П.А.10 в Приложении А для горной зоны ст. Ахты);
4. 15706.84 ГДж – ресурс биоэнергии, удельная теплота сгорания 0,0123 ГДж/кг;



5. 0 – ресурс геотермальной энергии, ГДж/км<sup>2</sup> – для горного села нет;
6. 10471.23 ГДж – ресурс для МГЭС (ресурс водной энергии на площади 1 км<sup>2</sup> согласно [224] для бассейн реки Самур – 77969600 ГДж);
7. 766187.00 ГДж – дрова, кизяк, удельная теплота сгорания 0,0123 ГДж/кг;
8. 203105.61 ГДж – газ, удельная теплота сгорания 0,0464 ГДж/кг;
9. 218656.62 – жидкие топлива, удельная теплота сгорания 0,0431 ГДж/кг.

Далее вводятся коэффициенты полезного действия для существующих в данное время систем энергоснабжения по соответствующим видам ресурсов [116, 148, 268, 311, 317] и теплотворные способности органических топлив (угля, дров, керосина и т. д.) – по справочникам. Эти данные вводятся в виде столбиков  $C[i]$  в отдельный файл  $C:\backslash\text{bd}\backslash\text{kpd.pas}$ :

1. 0,6 – КПД систем солнечного теплоснабжения, солнечную энергию предусматривается использовать только для отопления;
2. 0,15 – КПД ФЭУ;
3. 1,0 – КПД ветроэнергетических систем равен 1,0, так как взят технический ветроэнергетический ресурс;
4. 0,6 – КПД биогазогенераторов;
5. 0,6 – КПД ГеоТЭС;
6. 0,9 – КПД МГЭС;
7. 0,0123 – теплотворная способность дров, ГДж/кг;
8. 0,0464 – теплотворная способность природного газа, ГДж/кг;
9. 0,0431 – теплотворная способность жидких топлив, ГДж/кг.

Выбираются варианты комбинированного энергоснабжения потребителя с указанием долей участия в вариантах энергоснабжения разных энергосистем  $a_{ij}$  (см. таблицу 4.8). Чтобы выполнялось условие (4.36) и потребитель был полностью обеспечен энергией сумма  $\sum a_i$  по каждому из вариантов  $j$  должна быть равна 100%. Задавая разные доли участия разных энергосистем  $a_{ij}$ , программа выбирает оптимальный вариант для энергоснабжения потребителя.

Таблица 4.8 – Варианты комбинированного энергоснабжения потребителя с указанием долей участия каждой энергосистемы

Виды используемых энергоресурсов	Доли участия того или иного вида ресурса по вариантам				
	I	II	III	IV	V
1. ССТ + АТ с ФТАМ	37,8	6,3	61,00	0	0
2. ФЭУ	4,0	3,0	4,0	0	0
3. СВЭУ + АТ с ФТАМ	20,0	6,0	35	0	0
4. БГУ + АТ с ФТАМ	38,2	5,0	0	0	0
5. Геотермальная	0	0	0	0	0
6. МГЭС + АТ + АБ	0	79,7	0	0	100
7. Дрова, кизяк	0	0	0	50	0
8. Баллонный привозной газ	0	0	0	25,0	0
9.Привозные жидкие топлива (ЖТЭ)	0	0	0	25,0	0

Программа “Optimum” апробирована для вариантов (I – ССТ + ФЭУ + СВЭУ + БГУ + АТ + АБ; II – ССТ + ФЭУ + СВЭУ + БГУ + МГЭС + АТ + АБ; III – ССТ + ФЭУ + СВЭУ + АТ + АБ; IV – местные топлива (дрова и кизяк) + баллонный привозной газ + привозные жидкие топлива (ЖТЭ) + АТ + АБ; V – МГЭС + АТ + АБ) с использованием долей каждого вида энергоресурса для энергоснабжения потребителя в полном объеме в файл C:\bd\ doli.pas (см. таблицу 4.8).

Определение удельных приведенных затрат и себестоимости пяти сформированных вариантов комбинированного энергоснабжения выполнено на основе данных, введенных в виде матрицы  $B[i,j]$  (см. таблицу 4.9), файл Zarat.pas.

Необходимо отметить, что данные таблицы 4.9 сильно зависят от района расположения потребителя и быстро меняются со временем. Поэтому эти данные являются волатильными и в каждом конкретном случае необходимо их вводит в программу.

Таблица 4.9 – Показатели для определения приведенных затрат систем энерго-снабжения

Системы энерго-снабжения	Показатели для определения приведенных затрат							
	Затраты на эксплуатацию энергетической установки, для частного сектора это трата труда человека на подготовку дров, кизяка, газа и т.д., руб/ГДж	Капиталовложения, руб/ГДж	Амортизационные отчисления, руб/ГДж	Стоимость массы соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж в районе его потребления, руб	Стоимость перевозки на единицу длины дороги соответствующего вида топлива, руб/км	Длина дороги, по которой перевезен соответствующий вид топлива, км	Стоимость погрузки на транспорт массы (объема) соответствующего вида топлива с теплосодержанием 1 ГДж, руб	Стоимость разгрузки и складирования с теплосодержанием 1 ГДж массы соответствующего вида топлива, руб
ССТ + АТ с ФТАМ	100	1020	60	0	0	0	0	0
ФЭУ	50	812	50	0	0	0	0	0
СВЭУ + АТ с ФТАМ	100	609	130	0	0	0	0	0
БГУ + АТ с ФТАМ	200	475	120	0	0	0	0	0
Система с геотермальной энергией	200	317	100	0	0	0	0	0
МГЭС + АБ + АТ	80	302	90	0	0	0	0	0
Дрова и кизяк	2000	0	0	150	5	20	20	10
Природный газ	2000	0	0	200	1,5	200	10	5
Жидкие топлива, ЖТЭ	2000	0	0	35	1,5	200	10	5

*Примечание:* Данные взяты из [228, 312, 320], а стоимости дров, кизяка, угля, газа и жидких топлив по опросу сельских жителей в 2015 г.

Программа апробирована при количестве критериев сравнения до десяти. При вводе матрицы критериев (таблица 4.4) нужно иметь в виду, что первым 4 строкам матрицы можно присвоить любые значения (можно «1»), так как программа выполнена так, что она сама вычисляет, с учетом долей участия видов ресурсов, и присваивает:

первой строке – значения себестоимостей вариантов энергоснабжения, вычисленных исходя из матрицы  $B[i,j]$ ,  $Cena[i]$ ;

второй – значения удельной материалоемкости в кг/кВт,  $mate[i]$ , вычисленных на основе удельных показателей материалоемкости по видам энергосистем [320], данных в той же последовательности, в которой следовали и виды энергоресурсов, файл C:\bd\material.pas (см. таблицу 4.9).

15  
10  
260  
10  
90  
30  
0  
0  
0

третьей строке – значения использования территорий га/МВт [268],  $teri[i]$ , вычисленных на основе показателей использования территорий по видам энергосистем [228, 268, 320], в той же последовательности, файл C:\bd\teritor.pas

1,1  
1,1  
10  
20  
1,9  
10  
20  
0  
0

четвертой строке – удельные значения числа обслуживающего персонала, необходимого для обслуживания комбинированной системы энергоснабжения, по вариантам с учетом долей участия каждого вида энергоресурса, чел./МВт,  $pers[i]$ , вычисленных на основе показателей обслуживающего персонала каждого вида энергосистемы [228, 320], в той же последовательности, файл C:\bd\Personal.pas:

2  
1  
2  
0,1  
3

0.1  
0  
0  
0,1.

Остальные значения критериев, начиная с пятой строки в данном случае, можно ввести в матрицу  $kk[i]$  (см. таблицу 4.4), файл C:\bd\criteri.pas.

Если какие-либо критерии не учитываются, тогда их значения для всех видов вводят в матрицу одинаковыми, например «1», тогда они не будут влиять на сравнение суммарных значений площадей «Цис-Паук» диаграмм вариантов систем комбинированного энергоснабжения.

Программа апробирована на сравнении вариантов по четырем получаемым вычислениями значениям первых четырех типов показателей систем и по штрафным экологическим баллам для различных видов используемых энергоисточников [268], файл criteri.pas:

```
1 1 1 1 1 0
1 1 1 1 1 0
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 0.12 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1.
```

Выбор оптимальной системы из сравниваемых вариантов осуществляется на основе исходных данных, вводимых в виде матрицы  $kk[i,j]$  по площади «паук-диаграммы».

Оптимальный вариант энергоснабжения потребителя и промежуточные расчетные значения программа дает в виде отдельного файла C:\bd\Rezultat.pas:

Q1 – отопление полезной площади жилых домов, ГДж = 5629.46

Q2 – отопление и вентиляция общественных зданий, ГДж = 2168.38

Q3 – горячее водоснабжение, ГДж = 830.78

Q4 – приготовление пищи, ГДж = 401.28

Q5 – электроэнергия на освещение и бытовые приборы, ГДж = 394.20

Q – общая нагрузка, ГДж = 9424.10

$$V1= 9424.10$$

$$V2= 9424.10$$

$$V3= 9424.10$$

$$V4= 9424.10$$

$$V5= 9424.10$$

$$Qp1= 1360945.80$$

$$Qp2= 453648.60$$

$$Qp3= 80460.00$$

$$Qp4= 1224.00$$

$$Qp5= 0.00$$

$$Qp6= 46781760.00$$

$$Qp7= 9840.00$$

$$Qp8= 83520.00$$

$$Qp9= 8620.00$$

$$Zatrat(1)= 4004906.64 \quad Cena(1)= 424.96$$

$$Zatrat(2)= 2758847.39 \quad Cena(2)= 292.74$$

$$Zatrat(3)= 3711412.80 \quad Cena(3)= 393.82$$

$$Zatrat(4)= 22617828.38 \quad Cena(4)= 2400.00$$

$$Zatrat(5)= 2497422.91 \quad Cena(5)= 265.00$$

$$K(1)= 8042.61$$

$$K(2)= 8003.75$$

$$K(3)= 8033.45$$

$$K(4)= 8623.05$$

$$K(5)= 7995.60$$

$$Kmin(5)= 7995.60.$$

Оптимальным вариантом для энергоснабжения горного села для нашего случая является энергоснабжение малыми гидроэлектростанциями, т. е. пятый вариант, для которого приведенные затраты  $Z(5) = 2497422,91$  руб., себестоимость  $Ц(5) = 265,00$  руб/ГДж, площадь, очерчиваемая диаграммой  $K(5) = 7995,60$ . На

втором месте второй вариант – комбинированное энергоснабжение с использованием ССТ – 6,3%, ФЭУ – 3,0%, СВЭУ – 6,0%, БГУ – 5,0%, МГЭС – 79,7% с АБ и АТ, для которого  $Z(2) = 2758847,39$  руб,  $C(2) = 292,74$  руб/ГДж. На третьем месте третий вариант комбинированного энергоснабжения ССТ, ФЭУ, СВЭУ с АБ и АТ,  $Z(3) = 3711412,80$  руб,  $C(3) = 393,82$  руб/ГДж, на четвертом месте первый вариант ССТ, ФЭУ, СВЭУ, БГУ, ( $C(1) = 424,96$ ). И на последнем пятом месте четвертый вариант – энергоснабжение дровами, кизяком, привозным баллонным газом и жидкими топливами, который является основным на сегодня в горных селах Дагестана. Для него  $Z(4) = 22617828,38$  руб,  $C(4) = 2400,00$  руб/ГДж.

Таким образом, разработанная программа “Optimum“ позволяет выбрать систему энергоснабжения, которая является оптимальной, и сохранить стабильное состояние природной среды при создании безопасной и комфортной среды жизнедеятельности [35, 51, 78].

Укрупненная схема электрической части микроэнергокомплекса по выбранному оптимальному второму варианту показана на рисунке 4.11.

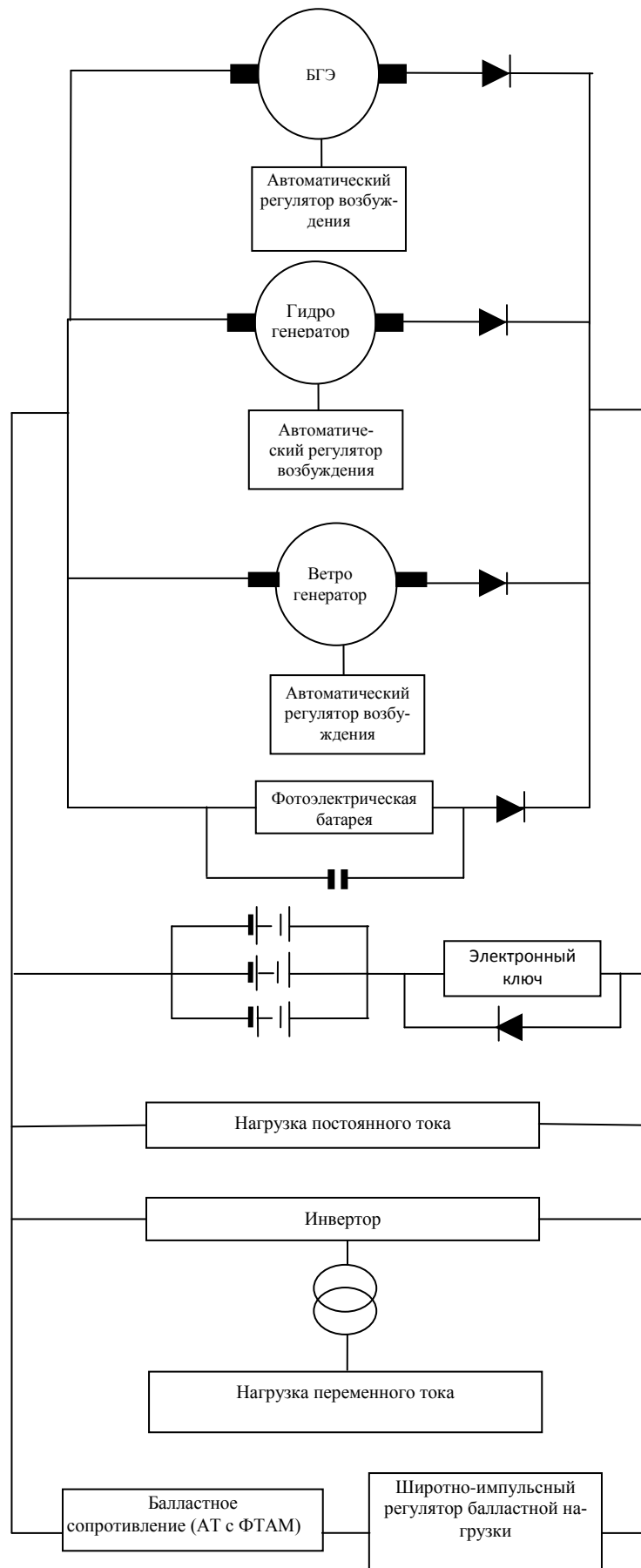


Рисунок 4.11 – Укрупненная электрическая схема МЭК по второму оптимальному варианту энергоснабжения



В ней на выводах биогазового электрогенератора (БГЭ), электрогенераторов гидротурбины и ветроколеса установлены полупроводниковые приборы для исключения работы генераторов "друг на друга" при изменении мощности первичных двигателей. Фотоэлементы солнечной установки снабжены собственными конденсаторными батареями для выравнивания выдаваемой в сеть мощности. Работа АБ в режиме заряда или разряда обеспечивается автоматическим электронным ключом в зависимости от соотношения между ЭДС на зажимах АБ и напряжением в сети постоянного тока. Инвертор и повышающий трансформатор обеспечивают работу потребителей переменного тока.

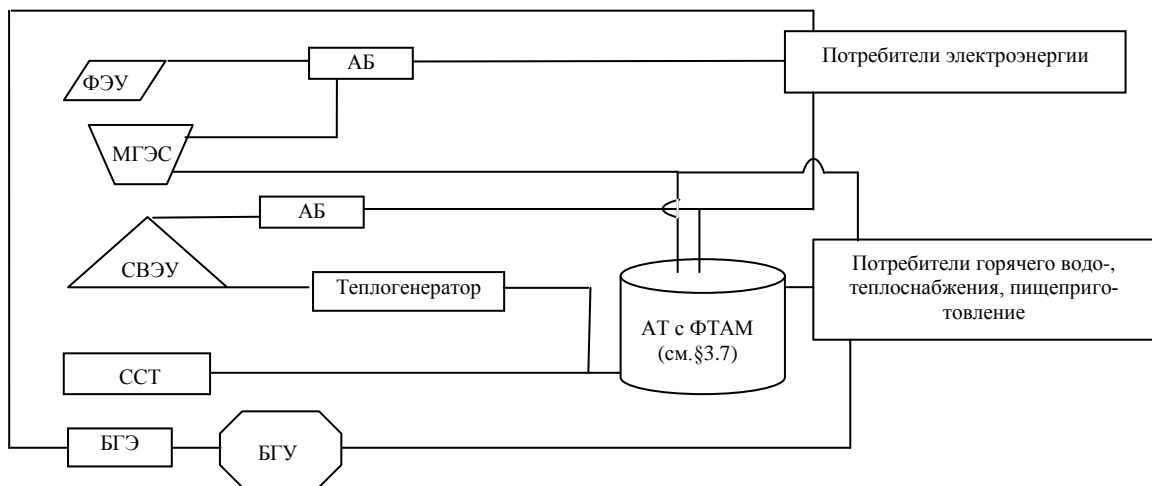


Рисунок 4.12 – Схема выбранной системы комбинированного энергоснабжения

Сам микроэнергокомплекс представляет собой силовой узел, в котором компактно размещены биогазовая, солнечная электрическая и тепловая, ветровая, гидроэлектрические и энергоаккумулирующие установки (см. рисунков 4.12, 4.13).

В непосредственной близости размещаются мощные потребители: насосные установки, механические мастерские, устройства по переработке сельхозпродукции, жилые и общественные здания. Питание бытовых потребителей осуществляется с помощью индивидуальных аккумуляторных батарей, зарядка которых производится на силовом узле.

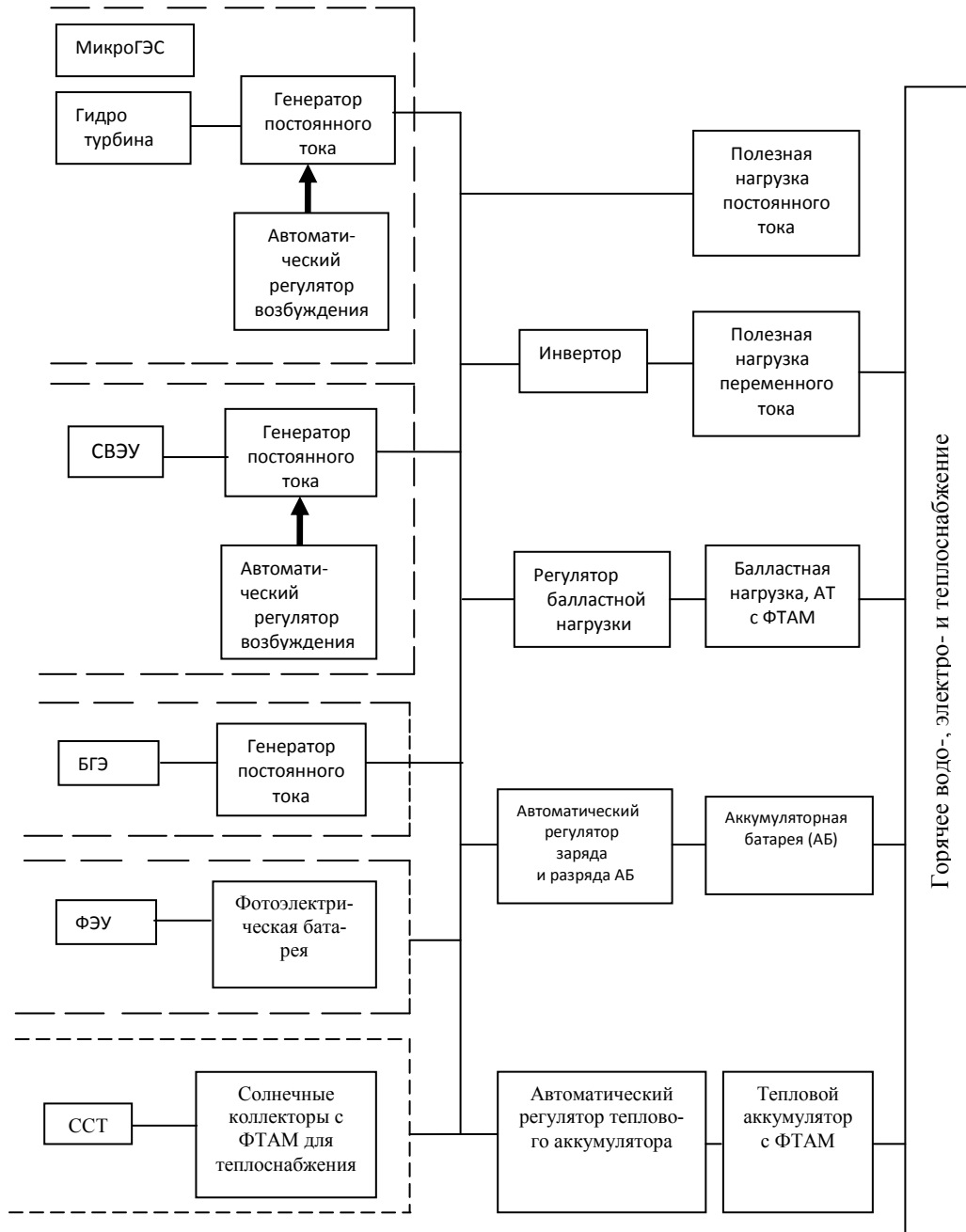


Рисунок 4.13 – Укрупненная блок-схема МЭК

## 4.8 Анализ режимов работы местной энергосистемы (микро-энергокомплекса – МЭК) на базе возобновляемых источников энергии

### 4.8.1 Общие положения

При разработке графика нагрузки автономного потребителя необходимо учесть, что речь идет об изолированном МЭК, на который возлагается задача вы-

работки энергии в необходимом количестве и надлежащего качества. Графики нагрузки (см. рисунки 4.9, 4.10) дают исходную информацию для дальнейшего определения значений генерирующих мощностей МЭК с учетом их дублирования и необходимого резерва.

Суточная неравномерность проявляется как за счет изменения полезной нагрузки потребителей в течение года, так и естественных внутрисуточных колебаний в поступлении энергоресурсов от солнца и ветра.

Работа МЭК на постоянном токе позволяет осуществлять индивидуальное аккумулирование электроэнергии для использования в быту сверх того минимума, который регламентируется.

В основу модели функционирования микроэнергокомплекса в течение суток положено уравнение баланса мощностей:

$$N_{\text{нагр}} = N_{\text{ФЭУ}} + N_{\text{ССТ}} + N_{\text{ВЭУ}} + N_{\text{МГЭС}} + N_{\text{БГУ}} + N_{\text{ЭАУ}} + N_{\text{балластного ТА}} \quad (4.39)$$

Переходя в (4.11) к удельным мощностям СЭС и ВЭУ, получим

$$N_{\text{нагр}} = F_{\text{ФЭУ}} \cdot N_{\text{ФЭУ}}^{\text{уд}} + F_{\text{ССТ}} \cdot N_{\text{ССТ}}^{\text{уд}} + F_{\text{ВЭУ}} \cdot N_{\text{ВЭУ}}^{\text{уд}} + N_{\text{МГЭС}} + N_{\text{БГУ}} + N_{\text{ЭАУ}} + N_{\text{балластного ТА}} \quad (4.40)$$

где  $F_{\text{ФЭУ}}$ ,  $F_{\text{ССТ}}$ ,  $F_{\text{ВЭУ}}$ ,  $N_{\text{ФЭУ}}^{\text{уд}}$ ,  $N_{\text{ССТ}}^{\text{уд}}$ ,  $N_{\text{ВЭУ}}^{\text{уд}}$  – площади и удельные значения мощностей фотоэлектрических устройств, солнечной системы теплоснабжения и ветроэнергетической установки, согласно графиков суточного изменения, соответственно;  $N_{\text{МГЭС}}$ ,  $N_{\text{БГУ}}$ ,  $N_{\text{ЭАУ}}$ ,  $N_{\text{балластного ТА}}$  – мощности микро-гидроэлектростанции, биогазовой установки, энергоаккумулирующих устройств и мощность, рассеиваемая балластным сопротивлением на тепловое аккумулирование, соответственно. В качестве балласта может быть предусмотрен резервный тепловой аккумулятор с ФТАМ.

На основании анализа существующих ВЭУ в [191] получена зависимость скорости ветра и удельной мощности в кВт/м<sup>2</sup>:

$$N_{\text{ВЭУ}}^{\text{уд}} = K \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot v^3, \quad (4.41)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от типа ВЭУ и скорости ветра.

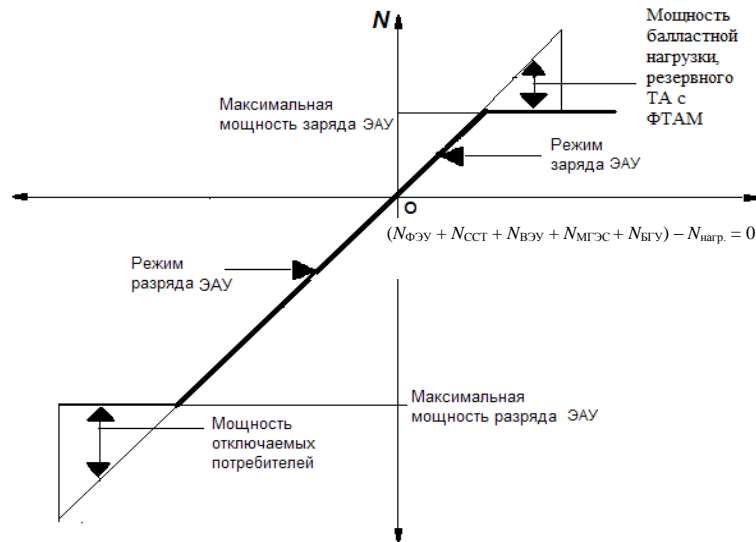


Рисунок 4.14 – Модель работы ЭАУ и балластной нагрузки

Характер изменения энергоаккумулирующей мощности  $N_{\text{ЭАУ}}$  от соотношения между генерирующими мощностями и мощностью нагрузки показан на рисунке 4.14. Текущая емкость ЭАУ ( $W_{\text{ЭАУ}}$ ) определяется по формуле:

$$W_{\text{ЭАУ}} = W_{\text{ЭАУ}}^0 + \int_0^T (N_{\text{АБ}} \cdot \eta_{\text{АБ}} + N_{\text{ТА}} \cdot \eta_{\text{ТА}}) dt. \quad (4.42)$$

где  $W_{\text{ЭАУ}}^0$  – емкость ЭАУ на начало суток;  $N_{\text{АБ}}, N_{\text{ТА}}, \eta_{\text{АБ}}, \eta_{\text{ТА}}$  – мощности и КПД аккумуляторных батарей (аккумуляторов электрической энергии) и тепловых аккумуляторов, соответственно.

Показанная на рисунке 4.14 модель работы отличается тем, что для обеспечения работоспособности МЭК включают комбинированную энергоаккумулирующую установку (ЭАУ), в состав которой входят АБ для аккумуляции электрической энергии и АТ с ФТАМ, основные и резервные в качестве балласта.

Мощности ЭАУ компенсируют естественные колебания в поступлении энергоресурсов. Если генерирующие мощности превышают мощность нагрузки в течение всех суток (см. рисунок 4.14), то неравномерность может быть компенсирована аккумуляцией энергии в ЭАУ. Такая ситуация характерна для солнечных дней, когда среднесуточная мощность ФЭУ и ССТ равна установленной.

В работе разработаны методики выбора и определения значения необходимого аккумулирования энергии для компенсации взаимного небаланса внутри суток генерирующих мощностей и нагрузки.

В расчетах режимов МЭК с аккумулированием энергии необходимо учитывать три обстоятельства:

- в течение суток нужна избыточная генерирующая мощность для заряда АБ и плавления ФТАМ в АТ;
- мощность заряда АБ и плавления ФТАМ имеют ограничения сверху, которые определяются емкостью АБ и объемом ФТАМ;
- баланс энергий должен рассчитываться с учетом КПД аккумулирования.

Избыточная среднесуточная генерирующая мощность для аккумулирования может быть получена в многоводный период за счет дублирования мощностей МГЭС, СЭС и ВЭУ; а в наиболее напряженный период года – за счет нагрузочного резерва, который вводится при выполнении оптимизационных расчетов.

Задача состоит в том, чтобы подобрать такую емкость аккумулятора электрической энергии и объем ФТАМ, которые обеспечивали бы:

- компенсацию взаимной внутрисуточной неравномерности генерирующих мощностей и нагрузки;
- необходимую мощность заряда.

С ростом емкости АБ мощность заряда увеличивается, что облегчает условия регулирования нагрузки. Фактически мощность заряда АБ – это скорость нарастания ее емкости в течение одного часа. Емкость АБ пересчитывалась из ампер-часов в кВт·ч с учетом того, что при напряжении 12 В мощности в 1 кВт соответствует ток 83 А. Отсюда 100 А·ч эквивалентны  $1,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч} = 4,32 \text{ МДж}$ .

В [191] представлена зависимость мощности заряда от емкости, полученная в результате обобщения данных по АБ, выпускаемым рядом американских, европейских и азиатских фирм.

Математическая модель суточных режимов работы микроэнергокомплекса реализована в среде EXCEL. Исходные данные и результаты расчетов представлены в табличном и графическом виде. Расчеты можно выполнить для характерных суток каждого календарного месяца. Для этого лишь вводятся исходные данные по внутрисуточному распределению солнечной радиации и скоростей ветра, мощностей МГЭС и БГУ. С изменением этих данных изменяется вся информация о работе МЭК в табличной и графической форме. Фактические значения мощностей МГЭС, БГУ и площадей ФЭУ, ССТ, ВЭУ корректируются с учетом изменения их среднесуточных значений.

Разработанные методики оптимизации параметров МЭК реализованы в виде компьютерной программы, которые позволяют пользователю эффективно контролировать исходные данные, промежуточные и конечные результаты расчета.

#### **4.8.2 Режим работы МЭК с суточным аккумулярованием энергии для характерного дня летнего месяца**

В качестве примера расчет суточных режимов выполнен для одного из оптимизированных вариантов энергоснабжения потребителя (по второму варианту) параметров МЭК, включающих ССТ, ФЭУ, ВЭУ, БГУ и МГЭС (см. таблицу 4.10 и рисунок 4.15).

Для генерации необходимой мощности и обеспечения потребителя электроэнергией для освещения, работы бытовых приборов, пищеприготовления и вентиляции помещений, обеспечения горячей водой необходимы площади: ФЭУ – 140 м<sup>2</sup>; ССТ – 156 м<sup>2</sup> (обеспечивает потребителя горячей водой); ВЭУ – 242 м<sup>2</sup> (площади выбраны из соображений: ССТ – только горячее водоснабжение, ФЭУ – электроэнергия, БГУ – пищеприготовление).

При летнем суточном режиме работы МЭК, поскольку энергию в основном получаем от ФЭУ, ССТ и ВЭУ, в конце суток ЭАУ должна иметь емкость, которой хватит для энергоснабжения в режиме разряда в течение до трех дней (запас предусмотрен на облачную погоду) (см. рисунок 4.15).

Таблица 4.10 – Пример расчета суточного режима МЭЖ для характерного дня июля

Время суток	СР, Вт/м <sup>2</sup>	v <sub>вет-ра</sub> , м/с	Удельные мощности			Генерирующие мощности						Нагрузка (электро-эн, гор.вода, пище-приг.), кВт	Избыток генерир. мощности, кВт	Емкость аккумуляторов, кВт·ч
			ФЭУ, кВт/м <sup>2</sup>	ССТ, кВт/м <sup>2</sup>	ВЭУ, кВт/м <sup>2</sup>	ФЭУ, кВт	ССТ, кВт	ВЭУ, кВт	МГЭС, кВт	БГУ, кВт	Суммарная мощность, кВт			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0	3,53	-600	15	18,5	0,08	18,45	1200
2	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0	3,53	-600	15	18,5	0,08	18,45	1218,45
3	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0	3,53	-600	15	18,5	0,08	18,45	1236,91
4	0	5,2	0,000	0,000	0,021	0	0	5,10	-600	15	20,1	0,08	20,02	1255,36
5	0	5,2	0,000	0,000	0,021	0	0	5,10	-600	15	20,1	25	-4,90	1275,38
6	0	5,7	0,000	0,000	0,028	0	0	6,72	-600	15	21,7	27	-5,28	1270,49
7	140	5,7	0,049	0,091	0,028	6,86	14,20	6,72	-600	15	42,8	50	-7,22	1265,21
8	273	7,6	0,096	0,177	0,066	13,377	27,68	15,93	-600	15	72,0	103	-31,01	1257,99
9	394	7,6	0,138	0,256	0,066	19,306	39,95	15,93	-600	15	90,2	104	-13,81	1226,98
10	497	9,5	0,174	0,323	0,129	24,353	50,40	31,12	-600	15	120,9	27	93,87	1213,18
11	578	9,5	0,202	0,376	0,129	28,322	58,61	31,12	-600	15	133,1	25	108,05	1307,05
12	632	9,8	0,221	0,411	0,141	30,968	64,08	34,17	-600	15	144,2	52	92,22	1415,10
13	658	9,8	0,230	0,428	0,141	32,242	66,72	34,17	-600	15	148,1	104	44,13	1507,32
14	654	10,2	0,229	0,425	0,159	32,046	66,32	38,52	-600	15	151,9	53	98,88	1551,45
15	621	10,2	0,217	0,404	0,159	30,429	62,97	38,52	-600	15	146,9	25	121,92	1650,33
16	559	10,2	0,196	0,363	0,159	27,391	56,68	38,52	-600	15	137,6	25	112,60	1772,25
17	472	7,5	0,165	0,307	0,063	23,128	47,86	15,31	-600	15	101,3	52	49,30	1884,85
18	364	5,8	0,127	0,237	0,029	17,836	36,91	7,08	-600	15	76,8	104	-27,17	1934,15
19	239	5,8	0,084	0,155	0,029	11,711	24,23	7,08	-600	15	58,0	104	-45,97	1906,98
20	104	4,6	0,036	0,068	0,015	5,096	10,55	3,53	-600	15	34,2	103	-68,83	1861,01
21	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0,00	3,53	-600	15	18,5	103	-84,47	1792,18
22	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0,00	3,53	-600	15	18,5	102	-83,47	1707,71

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
23	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0,00	3,53	-600	15	18,5	25	-6,47	1624,25
24	0	4,6	0,000	0,000	0,015	0	0,00	3,53	-600	15	18,5	25	-6,47	1617,78
Итого, кВт·ч						303,07	635,16	359,41	-14400	360	1649,6	1238,32		
Итог за 215 дней, МДж						234572,31	491613	278183	-11145600	278640	1276816,6	958459,68		

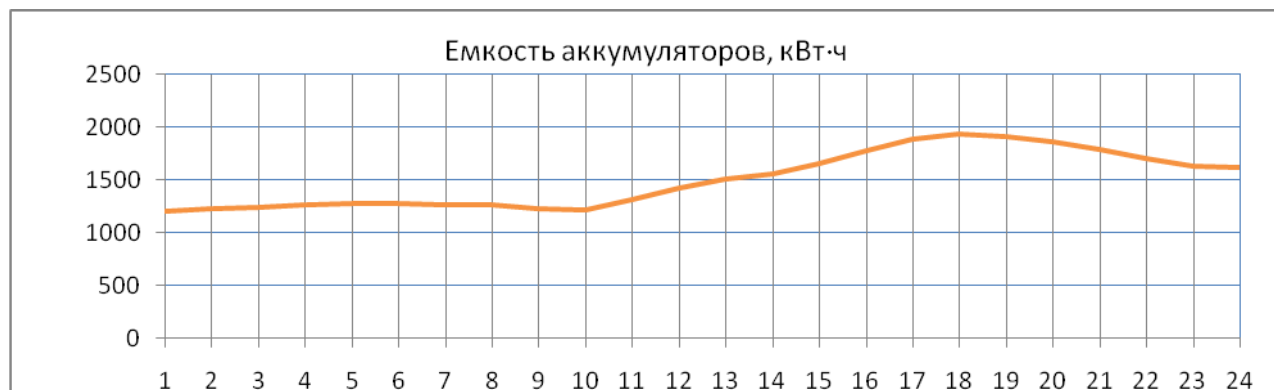
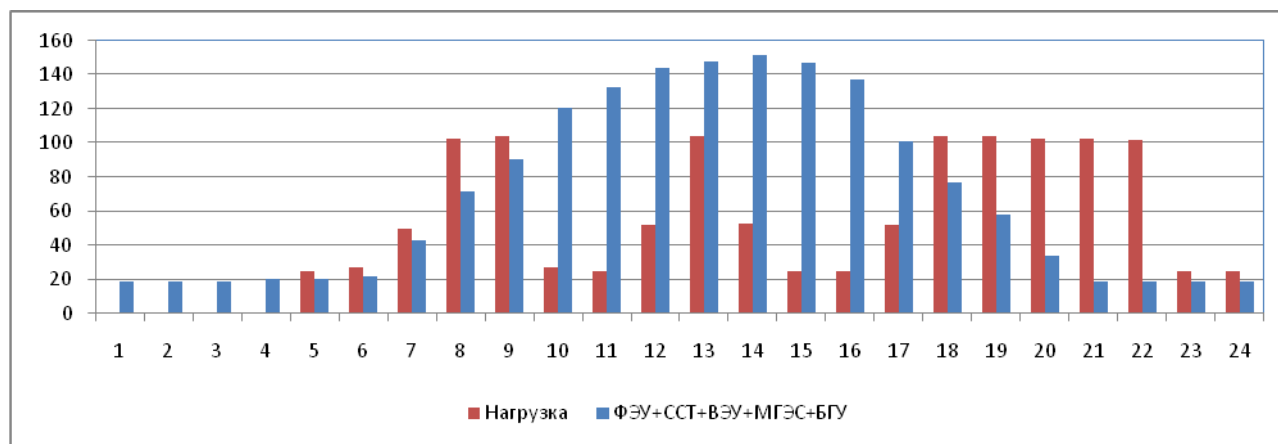


Рисунок 4.15 – Суточный режим работы МЭК для характерного дня июля



### 4.8.3 Режим работы МЭК с суточным аккумулярованием энергии для характерного дня зимнего месяца

По программе “Optimum” [59] использование ССТ, ФЭУ и ВЭУ для отопления в зимний период не является оптимальным вариантом. Оптимальным вариантом является использование МГЭС в отопительный сезон. Пример расчета суточного режима МЭК по второму варианту энергоснабжения потребителя для характерного дня января месяца приведен в таблице 4.11 и на рисунке 4.16.

По окончании отопительного периода, учитывая огромные местные гидроэнергетические ресурсы, МГЭС может работать на сторонних потребителей. За сезон на продажу МГЭС может выработать 3096, 4 МВт·ч (11145,6 ГДж) энергии (см. таблицу 4.10).

В январском суточном режиме работы МЭК в конце суток ЭАУ должна иметь емкость, равную потребной в начале следующего дня, так как базис суточного графика нагрузки обеспечивается гидроэлектростанцией, а переменная часть – ФЭУ, ВЭУ и ЭАУ в режиме разряда.

Таблица 4.12 – Состав ЭАУ

Емкость ЭАУ	АБ – 2000 кВт·ч = 1408 МДж
	АТ – 7200 МДж
АБ (326 шт по 4,32МДж/шт)	1408 МДж
Масса/объем ФТАМ парафина при $H_{пл.} = 240$ кДж/кг	24132 кг/ 25,7 м <sup>3</sup>
Масса ФТАМ – эвтектического состава системы (LiF) <sub>2</sub> – CaF <sub>2</sub> – BaMoO <sub>4</sub> с $H_{пл.} = 748$ кДж/кг	7743 кг

Общая емкость ЭАУ составляет 2000 кВт·ч = 7200 МДж и включает в себя обычные электрические АБ с общей емкостью 1408 МДж и АТ с ФТАМ, например, парафина с теплотой фазового перехода  $\Delta H_{пл.} = 240$  кДж/кг, массой 24132 кг, объемом 25,7 м<sup>3</sup>. А при использовании в АТ эвтектического состава системы (LiF)<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub> с  $\Delta H_{пл.} = 748$  кДж/кг необходима масса 7743 кг (см. таблицу 4.12).

Таблица 4.11– Пример расчета суточного режима МЭК для характерного дня января (отопительный период с ноября по апрель)

Время суток	СР, Вт/м <sup>2</sup>	v <sub>вет-ра</sub> , м/с	Удельные мощности			Генерирующие мощности						Нагрузка (то же + отопление), кВт	Избыток генерир. мощности, кВт	Емкость аккумуляторов, кВт·ч
			ФЭУ, кВт/м <sup>2</sup>	ССТ, кВт/м <sup>2</sup>	ВЭУ, кВт/м <sup>2</sup>	ФЭУ, кВт	ССТ, кВт	ВЭУ, кВт	МГЭС, кВт	БГУ, кВт	Суммарная мощность, кВт			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0	5,7	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	5,38	610	15	630,38	601,78	28,60	1200
2	0	5,7	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	5,38	610	15	630,38	601,78	28,60	1228,60
3	0	5,7	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	5,38	610	15	630,38	601,78	28,60	1257,20
4	0	6,3	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	7,26	610	15	632,26	601,78	30,48	1285,79
5	0	6,3	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	7,26	610	15	632,26	626,7	5,56	1316,28
6	0	7,7	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000	13,26	610	15	638,26	628,7	9,56	1321,84
7	0	7,7	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000	13,26	610	15	638,26	651,7	-13,44	1331,39
8	105,8	8,5	0,037	0,069	0,074	5,184	10,728	17,83	610	15	658,75	704,7	-45,95	1317,95
9	199,7	8,5	0,070	0,130	0,074	9,785	20,250	17,83	610	15	672,87	705,7	-32,83	1272,00
10	271,2	11,3	0,095	0,176	0,173	13,289	27,500	41,90	610	15	707,69	628,7	78,99	1239,17
11	312,1	11,3	0,109	0,203	0,173	15,293	31,647	41,90	610	15	713,84	626,7	87,14	1318,16
12	317,9	11,3	0,111	0,207	0,173	15,577	32,235	41,90	610	15	714,71	653,7	61,01	1405,30
13	288	11,3	0,101	0,187	0,173	14,112	29,203	41,90	610	15	710,22	705,7	4,52	1466,31
14	225,7	12,1	0,079	0,147	0,213	11,059	22,886	51,45	610	15	710,39	654,7	55,69	1470,83
15	138	12,1	0,048	0,090	0,213	6,762	13,993	51,45	610	15	697,20	626,7	70,50	1526,52
16	34,7	12,1	0,012	0,023	0,213	1,700	3,519	51,45	610	15	681,67	626,7	54,97	1597,02
17	0,5	9,5	0,000	0,000	0,103	0,025	0,051	24,90	610	15	649,97	653,7	-3,73	1651,99
18	0	9,5	0,000	0,000	0,103	0,000	0,000	24,90	610	15	649,90	705,7	-55,80	1648,26
19	0	7,8	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	13,78	610	15	638,78	705,7	-66,92	1592,46
20	0	7,8	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	13,78	610	15	638,78	704,7	-65,92	1525,54
21	0	6,9	0,000	0,000	0,039	0,000	0,000	9,54	610	15	634,54	704,7	-70,16	1459,62
22	0	6,9	0,000	0,000	0,039	0,000	0,000	9,54	610	15	634,54	703,7	-69,16	1389,46

Продолжение таблицы 4.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
23	0	6,9	0,000	0,000	0,039	0,000	0,000	9,54	610	15	634,54	626,7	7,84	1320,30
24	0	5,7	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	5,38	610	15	630,38	626,7	3,68	1328,14
Итого за сут. кВт·ч						92,79	192,01	526,14	14640	360	15810,94	15679,12		
Итого за 150 сут, МДж						50104,66	103686	284116,6	7905600	194400	8537907,24	8466724,8		
Итого за год, ГДж												9425,18		
Резерв, ГДж												1,08		

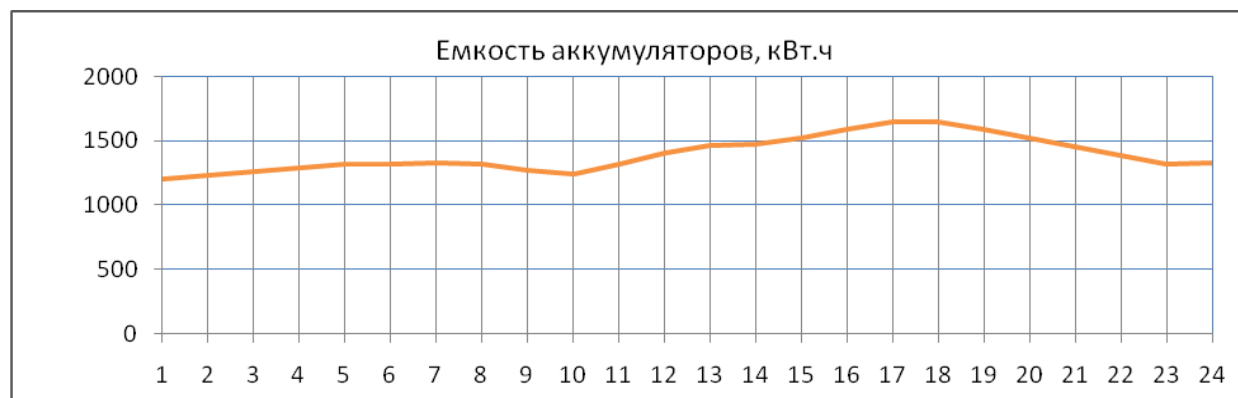
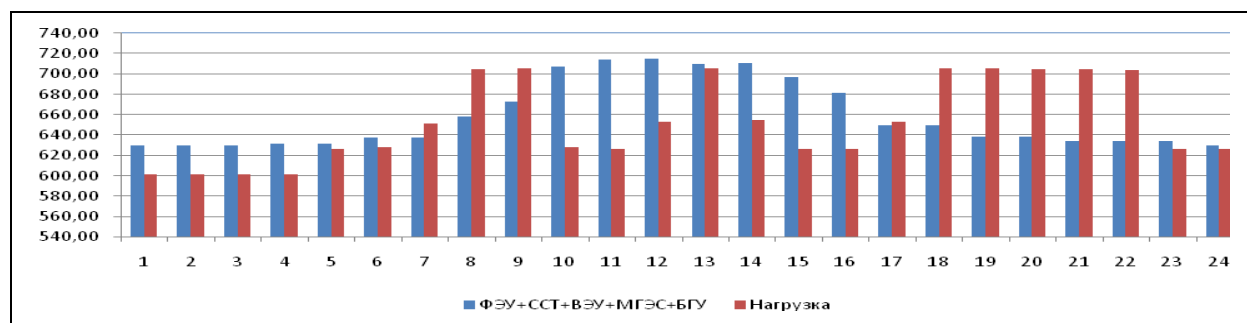


Рисунок 4.16 – Суточный режим работы МЭК для характерного дня января

Таким образом, разработанные методика оптимизации системы энергоснабжения автономных потребителей на основе возобновляемых источников энергии и параметров МЭК, и методика расчета его экономической эффективности, реализованные в виде компьютерной программы, позволяют пользователю эффективно контролировать исходные данные, промежуточные и конечные результаты расчета.

## **ВЫВОДЫ по главе 4**

- 4.1. Разработанные простейшие принципы оптимизации систем энергоснабжения на основе возобновляемых источников энергии позволяют получать необходимые технические данные для проектирования комплексной генерирующей установки, а также предварительного определения видов используемых источников энергии.
- 4.2. В качестве критериев оптимизации параметров энергетических установок предлагается принять не только себестоимость единицы продукции при заданном годовом потреблении тепло- и электроэнергии, но и до неограниченного количества взаимосвязанных технико-экономических, социальных и экологических критериев.
- 4.3. Оптимизация системы энергоснабжения осуществляется сравнением большого количества вариантов. Варианты для сравнения формируются с учетом всех видов имеющихся местных ресурсов и долей их участия в каждом варианте в виде матрицы. Матричный метод формирования вариантов позволяет более обоснованно выбрать оптимальную систему комбинированного энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии путем автоматизированного сравнения большого количества возможных вариантов по многим показателям.
- 4.4. Технология оптимизации систем энергоснабжения автономного потребителя заключается в том, что строится диаграмма вычисленных показателей в полярных координатах «паук». Оценка сравниваемых вариантов осуществляется по правилу «диаграмма, очерчивающая наименьшую площадь, соответствует

лучшему варианту», так как все показатели преобразуются так, что чем меньше их значения, тем система предпочтительнее.

- 4.5. Разработанные методики расчета нагрузки, оптимизации систем энергоснабжения автономного потребителя с использованием возобновляемых источников энергии реализованы в виде компьютерной программы. Составленная программа для сравнительного анализа резко уменьшает трудозатраты и позволяет более обоснованно выбрать оптимальный вариант. Программа позволяет пользователю сравнивать большое количество вариантов, меняя исходные данные, и получать промежуточные и конечные результаты в виде отдельного файла.
- 4.6. Апробация разработанной программы по 9 видам ресурсов для среднего села в горном районе с количеством жителей 300 человек показывает, что оптимальным вариантом тепло- и электроснабжения является энергоснабжение от малых ГЭС и комбинированная система с включением микроГЭС, СЭС, ВЭУ и БГУ. Система энергоснабжения автономного потребителя должна базироваться на создании небольших автономных установок с комплексным использованием различных возобновляемых источников энергии.
- 4.7. При апробации программы определены имеющиеся ресурсы возобновляющихся источников энергии по Дагестану:
- плотность потока суммарной солнечной радиации на горизонтальную поверхность за год изменяется от 4756,8 до 5643,0 МДж/м<sup>2</sup>;
  - средний ежегодный прирост фитомассы в зависимости от вида почв составляет от 50 ÷ 2000 г/м<sup>2</sup>;
  - потенциальные ресурсы волновой энергии за год в береговой полосе Каспийского моря составляют около  $1,057 \cdot 10^4$  кВт·ч на 1 м волнового фронта или примерно  $0,8 \cdot 10^3$  кВт·ч на 1 м<sup>2</sup> поверхности моря;
  - технические ветроэнергоресурсы с 1 км<sup>2</sup> в приземном слое на высоте 10 м для прибрежного района составляют 3,34 млн. кВт·ч в год, для равнинного и предгорного – 2,15 млн. кВт·ч в год и для горного – 3,77 млн. кВт·ч в год, на

высоте 50 м эти данные соответственно равны 7,45, 6,02 и 11,56 млн. кВт·ч в год.

4.8. Разработанный ПВК позволяет выбрать систему энергоснабжения, которая является оптимальной, и сохранить стабильное состояние природной среды при создании безопасной и комфортной среды жизнедеятельности.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Впервые экспериментально исследованы характеристики фазовых равновесий и химических взаимодействий в системах Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; NaF- NaCl- NaNO<sub>3</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub>, которые представляют практический интерес для теплового и термохимического аккумулирования.
2. Впервые экспериментально выявлены эвтектические составы солевых расплавов на основе МКС, обладающие высокими значениями энтальпий плавления от 189 до 782 кДж/кг, и перспективные для использования в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов. Даны рекомендации по практическому использованию результатов физико-химических методов анализа для использования в системах энергоснабжения потребителей энергии в качестве теплоносителей и фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.
3. Разработаны методика, алгоритм и программа описания химических и термохимических реакций в МКС в зависимости от температуры независимо от компонентности в рамках которой:
  - решена задача описания при разных температурах стехиометрических термохимических реакций в любой точке фигуры конверсии МКС независимо от числа компонентов;
  - определены температуры, при которых реакции обладают наибольшим тепловым эффектом;
  - определены объемные расширения при химических превращениях в МКС;
  - вычислены значения тепловых эффектов реакций и раскрыта картина химических взаимодействий в МКС Li, Na, Ca, Ba//F, MoO<sub>4</sub>; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> в зависимости от температуры.

4. Предложены эффективные конфигурации энергоустановок на ВИЭ и разработаны конструкции используемых в них фазопереходных тепловых аккумуляторов, в том числе: гелиосушилка, устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара, стеновая панель здания, солнечный коллектор, конструкция теплового аккумулятора. Выполненные экспериментальные исследования разработанных устройств подтвердили эффективность использования в них аккумуляторов тепла на фазовых переходах. Ряд разработанных устройств внедрен в практику.
5. Разработаны алгоритм, методика расчета нагрузки и принципы оптимизации систем энергоснабжения автономного потребителя с использованием возобновляемых источников энергии и разработан программно-вычислительный комплекс (ПВК). ПВК позволяет рассчитывать необходимые данные для проектирования энергогенерирующей установки, обоснованно выбрать оптимальный вариант энергоснабжения с меньшими трудозатратами, позволяет сформировать оптимальный МЭК. Оптимизация осуществляется сравнением большого количества вариантов по взаимосвязанным технико-экономическим, социальным и экологическим критериям.
6. Апробация разработанной программы по 9 видам ресурсов для среднего села в горном районе с количеством жителей 300 человек показывает, что оптимальным вариантом тепло- и электроснабжения его является энергоснабжение от МГЭС и комбинированная система с включением МГЭС, ССТ, ФЭУ, ВЭУ и БГУ. Система энергоснабжения автономного потребителя должна базироваться на создании небольших автономных установок с комплексным использованием различных возобновляемых источников энергии.
7. Разработана методика оптимизации параметров отдельных энергетических систем, входящих в микроэнергокомплекс. Проведенный анализ ра-



боты такого МЭК, включающего МГЭС, ССТ, ФЭУ, ВЭУ и БГУ с суточным аккумулярованием для летнего и зимнего периодов времени, позволяет оптимизировать параметры всех энергетических блоков, входящих в МЭК, и автоматизировать режим регулирования потребления и генерации энергии.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абдрахманов Р. С., Переведенцев Ю. П. Возобновляемые источники энергии.–Казань: Изд. Казанского университета, 1992. –134 с.
2. Ададунов Е. А. Повышение эффективности использования аккумуляторов теплоты с возобновляемыми источниками энергии: дис. ... канд. техн. наук.–М.: РГБ, 2005. –173 с.
3. Акопов Е.К., Очеретный В.А. Исследование процессов обмена в четверных взаимных системах по степени конверсии и отношению между независимыми реакциями //Журн. неорган. химии.–1969. –Т.14.–В.11.–С.3118-3123.
4. Алексеев В. В. Перспективы развития солнечной энергетики. –М.: Вестник МГУ. –1992. –№3. –С. 16–23.
5. Алексеева Е.А. Теоретическое и экспериментальное исследование многокомпонентных конденсированных солевых взаимных систем: дисс. канд. хим. наук.–М.: 1969. –213 с.
6. Аллонкль Р. Исследование теплового аккумулятора со скрытой теплотой в периодическом режиме. Применение к материалу, заключенному в оболочку// *Revue Generale de Thematique*, fevrier. –1983. –Т.22, –№254. –С.161-167 (пер. с фр.).
7. Алферов Ж.И. Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии// АН СССР. –М.: –1981. –С. 7 – 70.
8. Алхасов А. Б. Возобновляемая энергетика. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. –256 с.
9. Амерханов Р.А. Оптимизация сельскохозяйственных энергетических установок с использованием возобновляемых видов энергии. –М.: Колосс, 2003. –532 с.
10. Андреев В.Н. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. –Л.: Наука, 1989. –310 с.
11. Андреев Е.И. Основы естественной энергетики. –СПб: Нев. Жемчужина,

2004. –582с.
12. Андреев В.М., Забродский А.Г., Когновицкий С.О. Интегрированная солнечно-ветровая энергетическая установка с накопителем энергии на основе водородного цикла // Альтернативная энергетика и экология. –2007. –№ 2(46). –С. 99–105.
  13. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. –М.: Наука, 1976. –305 с..
  14. Асарин А. Е. Наводнения - природные и рукотворные. Недавний опыт и давние мысли // Использование и охрана природных ресурсов в России, –2002. –Т.7-8. –С.57–63
  15. Асос Фатих Расул. Комбинированное использование солнечной и гидравлической энергии автономными потребителями: дисс...канд. техн. наук. –М.: Всеросс. НИИ электрификации сельского хозяйства, 1992.–178 с.
  16. Атлас волнения и ветра Среднего и Южного Каспия. –Л.: Гидрометеиздат, 1968. –92 с.
  17. Атлас Дагестанской АССР. –М.: Изд. Гл. управление геодезии и картографии при совмине СССР, 1979. –32 с.
  18. Ахмедов Р. Б. Актуальные проблемы снижения неравномерности производства и потребления энергии: тез. -докл. на Всесоюз. совещ. «Аккумуляция энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии».–М.: 1983. –С. 3–4.
  19. Ахмедов Р. Б., Берченко М. А. Использование солнечной энергии в процессах переработки топлива и аккумуляирования энергии. – В кн.: Проблемы создания крупных солнечно-топливных электростанций в Узбекистане. –Ташкент: Фан, 1983. –С. 23 – 30.
  20. Бабаев Б. Д. Сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла, перспективные направления разработок новых методов и устройств для аккумуляирования тепловой энергии. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы VI Школы молодых

- ученых им. Э. Э. Шпильрайна. 23 – 26 сентября 2013 г. /Под ред. д.т.н. А. Б. Алхасова. –Махачкала: ИП Овчинникова (АЛЕФ), 2013. –С. 125 – 137.
21. Бабаев Б. Д. Алгоритм оптимизации тепло- и энергоснабжения автономных потребителей с использованием возобновляемых источников энергии // Вестник ДГУ. Естеств. науки. –Махачкала: ИПЦ ДГУ, –2004. –В. 1. –С. 24 – 26.
  22. Бабаев Б. Д. Анализ процесса теплообмена в плоском слое фазопереходного теплоаккумулирующего материала. Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Сб. труд. Междунар. конф. 21 – 23 ноября 2010 г. –Махачкала:2010. –С. 266 – 267.
  23. Бабаев Б. Д. Анализ систем теплохладоснабжения с водоаммиачным теплоносителем на основе диаграммы  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ . II Всероссийская научно-практическая конференция «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» 8–9 декабря 2010 г. г. –Махачкала: 2010. –С. 26 – 32.
  24. Бабаев Б. Д. Анализ целесообразности использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии на территории республики Дагестан: тез. докл. Международной конференции «Геотермальная энергетика – геологические, экономические и энергетические аспекты». Крым, Никита, 19–22 сентября. –Симферополь: 2000. –С. 13–14
  25. Бабаев Б. Д. База данных программы “Optimum”. С. 2003620015, РФ.
  26. Бабаев Б. Д. Бак-аккумулятор для термохимического и фазопереходного аккумулирования тепла. Возобновляемая энергетика 2003: Состояние, проблемы, перспективы. 4–6 ноября 2003 г. Сборник докладов. –СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. –С. 528 – 530.
  27. Бабаев Б. Д. Блок-схема выбора оптимальной комбинированной системы теплоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии. –Рус. –Деп. в ВИНТИ 05.03.02, –№ 408-В2002.
  28. Бабаев Б. Д. Блок-схема описания химических реакций в многокомпонентных взаимных системах // Журн. неорган. химии. –2005. –Т. 50, –№ 5.–С. 815 – 818.

29. Бабаев Б. Д., Бабаев Э. Б. Патент № 2536413, РФ, МПК F 03 В 13/22, 13/18, 13/26, E 02 В 9/08. Волновая электростанция / –№ 2013108072/06; Заяв. 22.02.2013. Оpubл. 20.12.2014, Бюл. № 35.
30. Бабаев Б. Д. Патент 2312276, РФ, МПК F24 J2/32. Гелиосистема / Б. Д. Бабаев (РФ). – №2006114310/06; Заяв. 26.04.06; Оpubл. 10.12.07, Бюл. № 34.
31. Бабаев Б. Д. Патент № 2506504, РФ, М кл.<sup>3</sup>F 24 J 3/02, F 24 J 2/00, 2/42. Гелиоустановка для химических реакций / Б. Д. Бабаев (РФ). – № 2012126271/06; Заяв. 22.06.2012. Оpubл. 10.02.14, Бюл. № 4.
32. Бабаев Б. Д. Корреляционная связь между значениями скоростей ветра и плотность его энергии в трех пригородных точках Махачкалы // Вестн. Дагестанского государственного университета. Естественные науки. ИПЦ ДГУ, –2001. –Вып. 4. –С. 17 – 19.
33. Бабаев Б. Д. КПД термохимических преобразователей солнечной энергии // Электронный научный журн. «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. ISSN 1819-5830. –В. I. –2003. [Электронный ресурс] –Режим доступа: <http://fh.kybstu.ru/fams>.
34. Бабаев Б. Д. Критерии выбора альтернативных комбинированных систем энергоснабжения // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. –2003. –Приложение № 1. –С. 49 – 50.
35. Бабаев Б. Д. Метод расчета параметров комбинированной энергосистемы на основе солнечной и ветровой энергий // Междун. технико-экономический журнал. –2014. –№ 2. –С. 95 – 100.
36. Бабаев Б. Д. Основы сравнительной оценки экологического влияния энергосистем. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы V Школы молодых уч. им. Э. Э. Шпильрайна. 11 – 12 октября 2012 г/ Под ред. А. Б. Алхасова. –Махачкала: АЛЕФ (ИП Овчинников), 2012. –С. 184 – 190.
37. Бабаев Б. Д. Метод расчета энергетической нагрузки автономного потребителя с учетом местных возобновляемых топлив // Вестник Дагестанского гос. техн. ун-та. Техн. науки. –2012. –№ 24 (1). –С. 20 – 26.

38. Бабаев Б. Д. Ресурсы возобновляемых источников энергии Республики Дагестан: Учебно-справочное пособие. – Махачкала: Изд-во «Радуга», 2015. – 102 с.
39. Бабаев Б. Д. Система  $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaNO}_3$  // Неорган. материалы. – 2002, – Т. 38. – № 1. – С. 96 – 97.
40. Бабаев Б. Д. Система теплоснабжения с новым типом солнечного коллектора. Энергоснабжение в теплоэнергетике и теплоэлектротехнологиях: Междунар. науч.-практ. конф. 19 апреля 2010 г. / под ред.: В. В. Шалая, А. С. Ненишева, А. Г. Михайлова и др. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – С. 173 – 174
41. Бабаев Б. Д. Патент 2234034, РФ, МПК F24J2/42, 2/34. Солнечная ветроустановка / Б. Д. Бабаев (РФ). – №2002132674; Заяв. 04.12.02; Оpubл. 10.08.04, Бюл. № 22.
42. Бабаев Б. Д. Патент ПМ (полезная модель) № 79989, РФ, МПК F24 J2/00. Солнечный тепловой коллектор / Б. Д. Бабаев (РФ). – №2008123807/22; Заяв. 11.06.08; Оpubл. 20.01.09, Бюл. № 2.
43. Бабаев Б. Д. Возобновляемый концентрационный гальванический элемент и его использование для получения водорода. Междунар. научн. журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2015. – №21. – С. 121 – 123.
44. Бабаев Б. Д. Стабильная мощность солнечной ветроэнергетической установки // Альтернат. энергетика и экология. – 2012. – № 1. – С. 26 – 27
45. Бабаев Б. Д. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы и их использование. – М.: – 2002. – 65 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 06.02.02 - № 245-B2002.
46. Бабаев Б. Д. Патент 2384735, РФ, МПК F03 G6/02, F03 G7/00. Тепловой двигатель / Б. Д. Бабаев (РФ). – №2009107653/06; Заяв. 03.03.09; Оpubл. 20.03.10, Бюл. № 8.
47. Бабаев Б. Д. Ветроэнергетический ресурс Дагестана // Вестник Дагестанского гос. техн. ун-та. Техн. науки. – 2012. – № 25 (2). – С. 123 – 130.
48. Бабаев Б. Д. Формирование вариантов систем энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии для сравнительной оценки // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2003. – № 1. – С. 31.

49. Бабаев Б. Д. Химические превращения и фазовые равновесия системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO<sub>4</sub>: дис. ... канд. хим. наук. –М.: РГБ, 1996.–147 с.
50. Бабаев Б. Д., Халилуллаев Г. М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2014613470 Оптимизация системы энергоснабжения потребителя "Optimizationofenergysystems" // Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 26.03.2014 г.
51. Бабаев Б. Д. Энергетическая система комбинированного теплоснабжения дома в отдаленной от центральных систем местности // Энергосбережение – теория и практика: Первой всероссийской Школы-семинара молодых ученых и специалистов. –М.: Издательство МЭИ, 2002. –С. 93 – 94.
52. Бабаев Б. Д. Энергетические характеристики двухкамерной системы солнечного энергоснабжения с водоаммиачным теплоносителем // Вестн. Дагестанского гос. ун-та. Естеств. науки. ИПЦ ДГУ, –2012.–Вып. 1. –С. 38 – 39.
53. Бабаев Б. Д., Бабаев Б. Э. Анализ состояния и обоснование целесообразности строительства малых ГЭС по разработанной программе. Материалы 1-й Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы электроэнергетики и пути их решения» 20 декабря 2010 г.–Махачкала: ИД «Эпоха», 2011. –С. 38 – 54.
54. Бабаев Б. Д. Патент № 2460949, РФ, МПК F24 J2/04, F28 D15/00. Система теплохладоснабжения / Б. Д. Бабаев, Э. Б. Бабаев (РФ). –№ 2011109423/06; Заяв. 11.03.2011. Оpubл. 10.09.12, Бюл. № 25.
55. Бабаев Б. Д. Патент 2350855, РФ, МПК F03 G7/06, F24 J2/42. Система солнечного энергоснабжения / Б. Д. Бабаев, Э. Б. Бабаев (РФ).– №2007144262/06; Заяв. 28.11.07; Оpubл. 27.03.09, Бюл. № 9.
56. Бабаев Б. Д., Бабаев Э. Б., Рузанов Р. О. Гибридная машина. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов// Материалы III Школы молодых ученых имени Э. Э Шпильрайна 27 –30 сентября 2010 г/ Под ред. А. Б. Алхасова. –Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2010. –С. 273

57. Бабаев Б. Д. Карта изолиний равных среднегодовых скоростей ветра Дагестана // Вестник Дагестанского гос. техн. ун-та. Техн. науки. –2012. –№ 27. –С. 122 – 127.
58. Бабаев Б. Д., Баламирзоев А. Г. Оптимизация энергоснабжения автономного потребителя с использованием возобновляемых источников энергии и ЭВМ // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. –2012. –№ 1. –С. 53 – 56.
59. Бабаев Б. Д., Баламирзоев А. Г. Программа "Оптимизация системы тепло- и энергоснабжения автономного потребителя "Optimum". А.с. №2002611012, РФ.
60. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{CaMoO}_4$  // Журн. неорганической химии. –1996. –Т. 41, –№ 5, –С. 863 – 866.
61. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Стабильный треугольник  $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaMoO}_4$  // Журн. неорганической химии. –1996. –Т. 41, –№ 11, –С. 1934 – 1936.
62. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Термический анализ системы  $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{BaMoO}_4$ . Термический анализ и калориметрия: тез. докл. Всеросс. конф. –Казань: 1996. –С. 127.
63. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Тройная взаимная система  $\text{Li,Na//F,MoO}_4$ : тез. докл. XI конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. –Екатеринбург: 1998. –Т. 1. –С. 115.
64. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Фазовая диаграмма системы  $\text{Li, Ba//F, MoO}_4$  // Журн. неорганической химии. –1997, –Т. 42. –№ 5. –С. 845 – 847.
65. Бабаев Б. Д., Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М. Четверная система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{CaMoO}_4 - \text{BaMoO}_4$  // Неорганические материалы, –2000, –Т. 36, –№9, –С. 1137 – 1141.
66. Бабаев Б. Д., Волшаник В. В. Волноэнергетические ресурсы Каспийского моря // Гидротехническое стр-во. –2012. –№ 9. –С. 51 – 53.



67. Бабаев Б. Д., Волшаник В. В. Использование естественных водотоков в солнечных системах горячего водоснабжения // Экология урбаниз. территорий.–2012.–№ 1. –С. 64 –65.
68. Бабаев Б. Д., Волшаник В. В. Исследование процессов сушки материалов в гелиосушилке для фруктов и овощей // Междунар. технико-экономический журнал. –2012. –№ 2. –С. 76 –83.
69. Бабаев Б. Д., Волшаник В. В. Прогнозирование экологической обстановки разработанной программой ЭВМ выявления химических взаимодействий //Вестник РУДН, серия: Инженерные исследования. –2012. –№ 4. –С. 135 –140.
70. Бабаев Б. Д., Волшаник В. В., Данилин В. Н. Энергетическая установка для использования тепла автомобильных дорог и улиц городов // Экология урбаниз. территорий. –2012. –№ 2. –С. 29 – 32.
71. Бабаев Б. Д., Гасаналиев А. М. Диаграмма состояния системы  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{BaF}_2-\text{BaMoO}_4$  // Журнал неорган. материалы, –2003, –Т. 39, –№ 11, –С. 1389 – 1393.
72. Бабаев Б. Д. Патент 2216699, РФ, МПК F26 В3/28, F24 J2/48. Гелиосушилка для сушки фруктов и овощей / В. Н. Данилин, Б. Д. Бабаев (РФ). – №2001114092; Заяв 22.05.01; Опубл. 20.11.03, Бюл. № 32.
73. Бабаев Б. Д., Данилин В. Н. Исследование воздушных потоков вдоль автотрасс // Энергосбережение – теория и практика: Первой всероссийской Школы-семинара молодых ученых и специалистов. –М.: Издательство МЭИ, 2002. –С. 223 – 224.
74. Бабаев Б. Д. Патент 2230263, РФ, МПК F24 J2/24. Солнечный коллектор / Б. Д. Бабаев, В. Н. Данилин (РФ). – №2002117347; Заяв. 28.06.02; Опубл. 10.06.04, Бюл. № 16.
75. Бабаев Б. Д., Данилин В. Н. Стеновая панель здания. Патент на изобретение № 2223451, РФ, 2004 г.
76. Бабаев Б. Д., Данилин В. Н. Энергоаккумулирующие установки. Учебн. пос. –Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002.–199 с.

77. Бабаев Б. Д., Данилин В. Н., Гасаналиев А. М. Расчет энергетических характеристик процессов зарядки и разрядки аккумулятора на основе системы  $MgO-Mg(OH)_2$  //II Всероссийская научная конференция, посвященная памяти профессора А. Г. Бергмана. –Махачкала: Изд-во ДГПУ (НИИ ОНХ). –2002. –С. 27 – 28.
78. Бабаев Б. Д., Джанмурзаев А. А. Разработка комбинированной системы энергоснабжения частного дома и его расчет. Труды Всеросс. научно-техн. конф. «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» 23 – 25 декабря 2008 г. –Махачкала: ДГТУ, 2009. –С. 58 – 62.
79. Бабаев Б. Д., Мамаев Н. И. Выбор размеров бака-аккумулятора и коллектора в системах солнечного теплоснабжения зданий // Изв. вузов. Сев. - Кавк. регион. Технические науки. –2002. –№ 1, –С. 113 – 114.
80. Бабаев Б. Д., Мамаев Н. И., Гасаналиев А. М. Система  $Li_2F_2-CaF_2-BaF_2-VaMoO_4$ : тез. докл. XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. –Нальчик:–2001. –Т I. –С. 87 – 89.
81. Бабаев Б. Д., Халиллуллаев Г. М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2003611876 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах "Тепловой эффект"» //Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 12.08.03.
82. Бабаев Б. Д., Халиллуллаев Г. М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2005610201 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах "Тепловой эффект в зависимости от температуры"» // Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 21.01.05.
83. Бабаев Б. Д., Халиллуллаев Г. М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ №2003611296 «Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах "Reaction"» // Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 28.05.03.

84. Безруких П. П., Арбузов Ю. Д., Борисов Г. А., Виссарионов В. И. и др. Ресурсы и эффективность использования возобновляемых источников энергии в России. –СПб.: Наука, 2002. –314 с.
85. Безруких, П. П. Возобновляемая энергетика: состояние проблемы, перспективы // Малая энергетика.–2008, –№ 1-2. –С. 3–20.
86. Бекетов Н.Н. Избранные произведения по физической химии. –Харьков: ХГУ, 1955. –276 с.
87. Бекетов Н.Н. Прямое определение теплот образования галоидных соединений // Изв. АН СССР. –1964.–Т.18. –№5. –С.183–191.
88. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулирование энергии: Пер. с англ. –М.: Мир, 1987.–272 с.
89. Беляев Ю. М. Солнечная ветроустановка. А. с. №1471756 от 02.07.1987.
90. Берг Л.Г. Введение в термографию. –М.: Наука, 1969.–396 с.
91. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных соляных систем: тез. докл. Всесоюзн. Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии, сост. 25.10–1.11. 1932. Харьков. –Киев: ГНТИ, –1935. –Т.2. –В.1.–С.631–637.
92. Бергман А.Г. Химия расплавленных солей //Успехи химии. –1936. –Т.5. –В.7-8. –С.1059–1075.
93. Беркман У., Клейн С., Даффи Дж. Расчеты систем солнечного теплоснабжения. –М.: Энергоиздат, 1982. –108 с.
94. Богун В. А., Глущенко Л. Ф. Об аккумулировании тепловой энергии на промышленном предприятии // Промышленная энергетика. –1988. –№4. –С.17–18.
95. Борисенко М. М. Распределение ветра в нижнем 200-метровом слое атмосферы над городом.(Тр./ГГО; Вып. 368). –Л.: Гидрометеиздат, 1977. –151 с.
96. Братенков В. Н., Хаванов П. В., Вескер Л. Я. Теплоснабжение малых населенных пунктов. –М.: Стройиздат, 1988. –223с.

97. Бухалова Г. А. Взаимоотношение обмена и комплексообразования во фторид-хлоридных взаимных системах: дис. ...канд. хим. наук. –Ростов: 1952.–207 с.
98. Быстров В. П., Ливчак А. В. Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода// Вопросы экономии теплоэнергетических ресурсов в системах вентиляции и теплоснабжения. Сб.науч. трудов. –М.: Изд. ЦНИИ-ЭПЙО, 1984. –С. 75–90.
99. Валов М. И., Казанджан Б. И. Системы солнечного теплоснабжения. –М.: Изд. МЭИ. 1991. –140 с.
100. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. –Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. –178с.
101. Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. –М.: Сов. радио, 1971. –248 с.
102. Васина Н. А., Грызлова С. Е., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных систем. –М.: Химия, 1984. –112 с.
103. Васина Н.А. Изучение реакций обмена в многокомпонентных системах на основе матриц взаимных пар солей:дис. ...канд. хим. наук. –М. 1978. –150с.
104. Васина Н. А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г., Посыпайко В.И., Гвирцман В.Н., Кузенков С.С. Алгоритм нахождения солевых составов с наибольшим теплосодержанием. // Докл. АН СССР. –1979. –Т.249, –№6. –С. 1391 –1395.
105. Вердиев М. Г. Теплофизические основы и методы расчета систем обеспечения тепловых режимов преобразования энергии: дис. ...д-ра техн. наук. –Махачкала: 1997, –444 с.
106. Вердиев Н. Н., Бабаев Б. Д., Гасаналиев А. М. Фазовые равновесия в системах Li,Na,Ba//MoO<sub>4</sub> и Li,Ca,Ba//MoO<sub>4</sub>// Журн. неорган. химии. –1996. –Т. 41, –№2.–С. 309 – 312.

107. Вердиев Н. Н., Бабаев Б. Д., Гасаналиев А. М., Курбанмагомедов К.Д. Фазовый комплекс системы  $\text{Li,Ca//F,MoO}_4$  // Журн. неорган. химии. –1996. –Т. 41, –№ 5. –С. 847 – 849.
108. Вердиев Н. Н., Гасаналиев А. М., Бабаев Б. Д. Обзор по граневым элементам низшей размерности пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li,Na,Ca,Ba//F,MoO}_4$  // Журн. прикл. химии. –СПб.: 1994. –19 с. –Рус. –Деп. ВИНТИ 11.07.94. №1745 - В94.
109. Вердиев Н.Н., Трунин А.С., Штер Г.Е., Султанов Ю.И., Гасаналиев А.М. Алгоритм описания химизма в многокомпонентных взаимных солевых системах с развитым комплексобразованием. –М.: 1988.–45с. –Рус. –Деп. В ОНИИ ТЭХИМ. 26.06.88.№834-88.
110. Ветроэнергетика: Новейшие разработки / Под ред. Д. де Рензо; пер. с англ. –М.: Энергоатомиздат, 1982.–320 с.
111. Виссарионов В. И., В. В. Волшаник, Л. А. Золотов и др. Использование волновой энергии: учеб. пособие. –М.: Изд. МЭИ, 2002. –144 с.
112. Виссарионов В.И., Белкина С.В., Дерюгина Г.В., Кузнецова В.А., Малинин Н.К. Энергетическое оборудование для использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии: Справочник / Под ред. В.И. Виссарионова.–М.:Издательский дом МЭИ, 2009. –144 с.
113. Виссарионов В. И. Методы расчета ресурсов возобновляемых источников энергии. учеб. пос./ А. А. Бурмистров, В. И. Виссарионов, Г.В. Дерюгина и др.; под ред. В.И. Виссарионова. -2-е изд., стер. –М.: Издательский дом МЭИ, 2009. –144 с.
114. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: уч. пос./ А. да Роза; пер. с англ. Под ред. С. П. Малышенко, О. С. Попеля. –Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; –М.: Издательский дом МЭИ; 2010. –704 с.
115. Волшаник В. В., Бабаев Б. Д. Энергоэффективность стеновой панели с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом // Журн. Кровельные и изоляц. материалы. –2012. –№ 3(45). –С. 13 – 16.

116. Волшаник В. В., Орехов Г. В. Низконапорные гидравлические двигатели. –М.: Изд. Ассоциации стр. вузов, 2009. –392 с.
117. Волшаник В. В., Пешнин А. Г., Хаманджода У., Щенникова Г. Н Экологические основы использования возобновляющихся источников энергии // Вестник МГСУ, –2010, –№ 4. –Т.2. –С. 108 – 119.
118. Волшаник В. В., Пешнин А. Г., Щенникова Г. Н. Обоснование методики экономической оценки объектов электроэнергетики при учете экологических и ресурсных факторов // Вестник ОН РААСН, –2010.–В.14, –Т.2. –С. 251 – 256.
119. Воскресенская Н. К. О направлении реакции обмена в солевых системах // Изв. сектора ФХА. –1949. –Т.18. –С.160–171.
120. Воскресенская Н. К. Плавкость безводных солевых систем // Итоги науки, химические науки. IV Физ. хим. анализ. –М.: АН СССР, –1959. –С. 62–91.
121. Воскресенская Н. К., Кривовязов Е.Л. Тепловые эффекты реакций обмена солей, содержащих одноименные ионы с разными зарядами//Журн. неорган. химии. –1962. –Т.7. –№10. –С.2426–2433.
122. Врине Е. Исследование установки, работающей в периодическом режиме, для аккумуляирования тепла скрытой теплотой // Revue Generale de Thermique, fevrier;(пер.с фр.). –1983, –Т.22, –№254.–С. 183 – 188.
123. Гаматаева Б. Ю. Теплоаккумулирующие материалы на основе пятерной взаимной системы Li, Na, K, Sr//Cl, NO<sub>3</sub>:дис. ... канд. хим. наук. –М.: ИОНХ, 1995.–108 с.
124. Гаркушин Н. К., Темирбулатова О. В., Сечной А. И., Трунин А. С. Химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе из хлоридов и вольфраматов натрия, калия, кальция и бария //Журн. неорган. химии. –1994. –Т.39. –№10. –С.1734–1737.
125. Гасаналиев А. М., Магомедов М. М., Бабаев Б. Д. Система MgF<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiF:тез. докл. XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. –Нальчик: –2001. –Т I. –С. 98 – 101.

126. Гасаналиев А. М., Магомедов М. М., Бабаев Б. Д. Система  $MgF_2-Li_2SO_4-LiCl$ . Электронный научный журн. «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. ISSN 1819-5830. В.І. 2003. [Электронный ресурс]–Режим доступа: <http://fh.kybstu.ru/fams>.
127. Гасаналиев А.М. Топология, обмен и комплексообразование в многокомпонентных взаимных солевых системах: дис. ... докт. хим. наук. – Махачкала: 1990. –385 с.
128. Гасаналиев А. М., Вердиев Н. Н. // Журн. неорган, химии. –1984. –Т. 29. –№ 8.–С. 2165.
129. Гасаналиев А. М., Дибиров М. А. Ограничивающие элементы четверной системы Na, K, Ca, Ba// $MoO_4$  // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физ. химии ионных и твердых электролитов. –Свердловск: 1979. –ч.1. –С. 153 – 154.
130. Гасаналиев А.М., Дибиров М.А., Трунин А.С. Дифференциация пятерной взаимной системы. // Журн. неорган. материалы. –1989. –Т.25.–№9. –С.1537–1441.
131. Гасаналиев А. М., Курбанмагомедов К. Д., Трунин А. С., Штер Г. Е., Моделирование хим. реакций в многокомпонентных системах на персональной ЭВМ. –Черкассы: 1988.–Рус.–Деп в ОНИИТЭХИМ 01154-88.
132. Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Дибиров М.А. Взаимная система Li, Ca//Cl,  $MoO_4$  // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –1981. –Т. 24. –В. 9.–С. 1618.
133. Гибилиско С. Альтернативная энергетика без тайн / Под ред. С. Гибилиско; пер. с англ. А. В. Соловьева.–М.: Эксмо, 2010.–368 с.
134. Гидроэлектрические станции: Учебник для вузов / Под ред. В. Я. Карелина, Г. И. Кривченко. 3 изд. –М.: Энергоатомиздат. 1987. –464 с.
135. Гиллер Р. А. Таблицы межплоскостных расстояний. –М.: Недра, 1966. –Т.2.–362 с.
136. Грибков В. М., Тэн И. А. Методика исследования тепловых характеристик в модели аккумулятора фазового перехода. / В сб. «Аккумулятива-

- ние энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии». Материалы Всес. научн. -техн. совещания. –М.: 1986.–Ч.1. –187 с.
137. Григорьев В. А. Разработка аккумуляторов теплоты с зернистым теплоносителем и методы их расчета на основе математического моделирования: дис. ... кан. техн. наук. –М.: РГБ, 2003, –147 с.
138. Григорьев В. А. Исследование режимов работы химических аккумуляторов теплоты // Материалы 55-56научн. -техн. конф. Воронеж, гос. архит. -строит, университет. –Воронеж: 2001.–С. 146–147.
139. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. –М.–Л.: Химия, 1966.–245 с.
140. Гриневич Г. А. Основы энергетической характеристики режима ветра // Методы разработки ветроэнергетического кадастра. –М.: Изд-во АН СССР, 1963. –С. 26 – 84.
141. Гриневич Г. А., Гарцман Л. Б., Рахимов Х. и др. Исследования характеристик режима возобновляющихся источников энергии - воды, ветра и солнца. –Ташкент: Изд. АН УзССР, 1963. –206 с.
142. Государственная программа Российской Федерации «Энергоэффективность и развитие энергетики». [Электронный ресурс].–Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/upload/iblock/afc/>
143. Гулия Н. В. Накопители энергии. –М.: Наука, 1980. –152 с.
144. Густавсон Г. Г. Опыт исследования реакций взаимного обмена в отсутствии воды // Журн. русск. физ.-хим. об-ва. –1873. –Т.5. –В.8. –С. 357 – 382.
145. Данилин В. Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов. Учеб. пособие. –Краснодар: изд. КПИ, 1981. –91 с.
146. Данилин В. Н., Бабаев Б. Д. Устройство для использования гелиевого тепла автомобильных дорог и улиц городов. Полезная модель №20011344Э1 от 17.12.2001, РФ.
147. Данилин В. Н., Бабаев Б. Д. Устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара. Полезная модель №200210968/20 (009590) от 08.04.2002, РФ.



148. Даффи Дж., Бекман У. Основы солнечной теплоэнергетики: Пер с англ. О. С. Попеля, С. Е. Фрида, Г. А. Гухмана и др: учебно-справочное руководство //Под ред. Попеля О. С. –Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013. –888 с.
149. Делимарский Ю. К. Пути практического использования ионных расплавов. –В кн.: Ионные расплавы. –Киев: Наукова думка. 1975. –В.3. –С. 3–22.
150. Диаграммы плавкости солевых систем / Справочник. Под. ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А.–М.: Metallurgy, 1979. –Ч.3. Двойные системы с общим катионом.–204с.
151. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы /Справочник. Под ред. Посыпайко В. Е., Алексеевой Е. А. –М.: Metallurgy, 1977. –216 с.
152. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы/ Под ред. В. И. Посыпайко и Е. А. Алексеевой. –М.: Химия, 1977. –391с.
153. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Справочник. Под ред. Посыпайко В. Е., Алексеевой Е. А. –М.: Metallurgy, 1977. –328 с.
154. Диаграммы плавкости солевых систем/ Справочник. Под ред. Посыпайко В. Е., Алексеевой Е. А.–М.: Metallurgy, 1977.–Ч.II. Двойные системы с общим катионом.–304 с.
155. Диаграммы плавкости солевых систем/ Справочник. Под ред. Посыпайко В. Е., Алексеевой Е. А. М.: Metallurgy, Ч.I. 1977. 416 с. Двойные системы с общим анионом.
156. Диогенов Г. Г. О классификации взаимных систем, образованных щелочными металлами//Журн. общ. химии. –1953. –Т.23. –В.1. –С.20–24.
157. Докукин И. Д. Динамика и специфика развития микрогидроэлектростанции // Электрич. Станции.–1995, –№5. –С. 35 – 42.
158. Домбровская Н. С. Безводные и солевые многокомпонентные системы: дис. ... докт. хим. наук. –М.: 1955. –319 с.

159. Домбровская Н. С., Алексеева Е. А. Методы разбиения диаграмм составов многокомпонентных систем по индексам вершин для призм 1-го рода // Журн. неорг. химии. –1960. –Т.5. –В.11. –С.2612–2620.
160. Елистратов В. В. Аккумуляция солнечной энергии. Материалы международной конференции "Нетрадиционная энергетика и технология". –Владивосток: 1995. –Ч.1.–С. 17 – 23.
161. Елистратов В. В. Мониторинг развития возобновляемой энергетики в мире и России. –М.: изд. Института народнохозяйственного прогнозирования РАН, 2008. –71 с.
162. Елистратов В. В. Гидравлическое аккумуляция солнечной энергии. Материалы междунар. конф. "Экология и безопасность жизнедеятельности".–Владивосток: ДГТУ. 1994. –С. 86 – 92
163. Емшанова Н. В., Степанова Н. Е. Оценка климатологически оптимального режима использования ветровой энергии // Тр. ВНИИ ГМИ-МЦД. –1985. –В. 125. –С. 10 – 19.
164. Жогин Д. Ю. Химические методы аккумуляции тепла на электростанциях и их перспективы. // Аккумуляция энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии: Материалы всесоюзного совещания 1985 г. – 4.2. Аккумуляционные энергоустановки, тепловые процессы и теплоаккумуляционные материалы. –М.: изд. ЭНИНа, 1986.–С. 75–80.
165. Жогин Д. Ю., Гелиотехника, –№4. –1982.–С. 16–20.
166. Замараев К. И. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы. –Новосибирск: Наука, 1985. –193 с.
167. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. –М.: Металлургия, 1978. – 293 с.
168. Захаров Л. А. Применение теплоты в сельском хозяйстве. –М.: Агропромиздат. 1986.–215 с.

169. Зубарев В. В., Минин В. А., Степанов И. Р. Использование энергии ветра в районах севера. –Л.: Наука, 1989. –208 с.
170. Зыков А. А. Теория конечных графов. –М.: Наука, 1960.–135 с.
171. Ибрагимов А. М., Абдулгамидов А. М. Оценка гидроэнергетического потенциала малых водотоков Дагестана и выбор наиболее выгодных участков для строительства (восстановления) МГЭС // Отчет №02880005884. –Махачкала: 1987. –40 с.
172. Ибрагимов А. М., Ахмедов Р. Б. О научно-исследовательской работе создания перспективных типов гравитационно-волновых энергетических установок (Отчет) № гос. регистрации от.84. 0043282. –Махачкала. 1985. –82 с.
173. Использование энергии малых рек в деле электрификации сельского хозяйства Дагестана. Государственный архив РД, фонд № Р-1335, опись №2, единица хранения № 54.1949.
174. Каблуков И.А. О реакциях обменного разложения между галогенидными солями калия и  $AgNO_3$  в отсутствие растворителя // Журн. рус. физико-хим. общ-ва. –1905. –Т.37. –577 с.
175. Каблуков И.А. Об обменном разложении между азотнокислым серебром и галоидными солями калия в отсутствие растворителя //Журн. русск. физ.-хим. об-ва. –1905. –Т.37. –В.4. –С.914–922.
176. Каблуков И.А. Термохимия. –М-Л.:ГОНТИ, 1943. –348 с.
177. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп.–М.: Высш. Школа, 1981. –333 с.
178. Каспийское море. –М.: Изд-во МГУ, 1965. –263 с.
179. Клемо М. и др. Использование солнечной энергии: практика и проекты. (Франция). Перевод Центра научно-технической информации по энергетике "ИНФОРМЭНЕРГО" №3953. –М.: 1979. –33 с.
180. Колесников Б.П., Каневич Е.И. Прогнозирование свойств гетерогенных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом. –Краснодар: Кубан. гос. технол. ун-т. 1994. –Рус.–Деп. в ВИНТИ, № 26005-Б94.

181. Коробка Е. И. Упрощенный расчет навески компонентов при исследовании соляных систем методом плавкости или растворимости // Изв. сектора физ.-хим. анализа, –1955. –Т.26. –С. 91–98.
182. Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: дис. ... канд. хим. наук. –Куйбышев: 1978. –207 с.
183. Краева А. Г., Давыдова Д. С., Первикова В. Н. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ//Докл. АН СССР, –1972. –Т.207. –№3. –С.603–606.
184. Краева А. Г., Первикова В. Н., Давыдова Л. С., Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Рациональные пути исследования многокомпонентных взаимных систем // Докл. АН СССР. –1972.–Т.202.–В.4.–С.850.
185. Краева А. Г., Посыпайко В. И. Применение ЭВМ при выявлении термохимической зависимости реакций в многокомпонентных системах // Докл. АН СССР. –1975.–Т.221.–№2.–С. 357–360.
186. Краткий справочник физико-химических величин. /Изд. 8-е, перераб. под ред. Равделя А. А. и Понамарёвой А. М. –Л.: Химия, 1983.–232 с.
187. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика.–М.: Металлургия, 1973.–256 с.
188. Куан У. Комбинированное использование солнечной и ветровой энергии с гидроаккумуляцией: автореф. дис. ... канд. техн. наук. –М.: 1995.–19 с.
189. Кукоз Ф. И., Труш Ф. Ф., Кондратенков В. И. Тепловые химические источники тока. –Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета. 1989. –176 с.
190. Курнаков Н.С. Избранные труды: в 3 т. –М.: АН СССР, –1960. –Т.1.–596 с, –Т.2. –560 с.
191. Курукуласурия Махинда. Использование гидравлической и других возобновляющихся источников энергии в сельскохозяйственных районах развивающихся стран:дис. ... докт. наук. –М.: 1996. –402 с.

192. Кудря С. А., Побережнюк М. М., Минченков Т. Г. Аккумуляция тепла низкоплавкими расплавами // Гелиотехника. –1984.–№3.–С.22–24.
193. Лазарева С. С. Исследование многомерных моделей при помощи графов с целью применения ЭВМ для построения сложных многокомпонентных физико-химических систем: автореф. дис. ... канд. техн. наук. –М., 1982.–18 с.
194. Левенберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстрем В. А. Аккумуляция тепла.–Киев: Техника, 1991. –С. 49–74.
195. Лепехина А. А., Недюрмагомедов Г. Г. Растительность Дагестана. Ч.2. Лесная и кустарниковая растительность. –Махачкала. ИПЦ ДГУ, 1997. –75 с.
196. Лепехина А. А., Недюрмагомедов Г. Г., Тутунова Ш. М. Растительность Дагестана. Ч.1. Травянистая растительность. –Махачкала. ИПЦ ДГУ, 1996. –105 с.
197. Лесных Д. С., Бергман А. Г. О взаимной растворимости некоторых солей лития и серебра в расплавах // Журн. физич. химии, –1956. –Т. 30. –№9. –С. 1959 – 1965.
198. Лидоренко Н. С., Евдокимов В. М., Стребков Д. С. Развитие фотоэлектрической энергетики. –М.: Информэлектро, 1988. –52 с.
199. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. –М.: Мир, 1972. –384 с.
200. Лукашов Ю. М., Токарь Б. З., Котенко Э. В. Исследование характеристик теплового аккумулятора на фазовом переходе // Теплоэнергетика: Межвузовский сб., ВПИ.–Воронеж: –1993г.–С. 13 – 28.
201. Лукашов Ю. М., Токарь Б. З., Котенко Э. В. Тепловой расчет аккумуляторов теплоты на фазовом переходе // В сб. докладов 4 съезда АВОК. –М.: 1995. –С. 178–192.
202. Лупейко Т. Г. Анализ солевых систем. –Ростов: РГУ, 1981.–144 с.

203. Лушников О. Г. Разработка экспертной системы проектирования энергокомплексов на базе возобновляемых источников энергии: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: 1995. – 20 с.
204. Магомедов М. М. Комплексная методология разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем: дис. ... канд. хим. наук. – М.: РГБ, 2000. – 167 с.
205. Мак-Кормик М. Преобразование энергии волн (пер. с англ.). – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 136 с.
206. Малинин Н.К. Современное состояние и перспективы малой гидроэнергетики за рубежом // Труды МЭИ. – 1982. – №581. – С. 85 – 94.
207. Мамаев Н. И., Бабаев Б. Д. Физические основы использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии: учебн. пос. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2001. – 116 с.
208. Манасыпов Р. Р., Лихтенштейн Э. Л. Математическое и физическое моделирование процессов теплообмена в аккумуляторе фазового перехода // Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура. – 1988. – №8. – С. 88–92.
209. Марков Б. Ф. Термодинамика комплексных соединений в расплавах солевых систем. – Киев: Наукова думка, 1988. – 81 с.
210. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 416 с.
211. Марков Б. Ф., Тишура Т. А., Бударина А. М. Термодинамические характеристики эвтектической системы KCl–LiCl // Укр. хим. журнал, – 1973, – Т. 39, – №1. – С. 84–86.
212. Мартинэ Ж., Пёб Ж. Системы термодинамического преобразования солнечной энергии / В кн.: Солнечная энергетика; пер. с англ. и франц. под ред. д-ров техн. наук Ю. Н. Малевского и М. М. Колтуна. – М.: Мир, 1970. – С. 30 – 38.
213. Матвеев В.М. Исследование тепловых аккумуляторов для космических солнечных энергоустановок / В кн.: Pgos/18<sup>th</sup> Intern. Astr. Congr. – N. Y.: Pergamon Press, – 1968, – vol.2. – P. 147–151.

214. Мелькумов В.Н., Турбин В.С. Тепло - и массообменные процессы в зернистых аккумулирующих насадках // В сб. научных трудов «Теплообмен в энергетических установках и повышение эффективности их работы». –Воронеж: ВПИ, 1995. –С.90–95.
215. Методические рекомендации и нормативы потребления тепловой энергии и топлива Жилищно-коммунальным комплексом. (Данные госплана ДАССР). –Махачкала: 1985. –35 с.
216. Методические рекомендации о порядке составления отчетного топливно-энергетического баланса предприятия за 1985 г. по форме № 1 – ТЭБ. –Махачкала: 1985. –21 с.
217. Методы разработки ветроэнергетического кадастра. –М.: Изд-во АН СССР, 1963. –196 с.
218. Мигем. Ж. В. Энергетика атмосферы. –Л.: Гидрометеиздат, 1977. –328 с.
219. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. –М.: Физ. мат. из-во, 1961. –863с.
220. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. –М.: Энергия. 1973. –320 с.
221. Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. –М.: Наука, 1975. –272 с.
222. Мозговой А. Г., Шпильрайн Э. Э., Дибиров М. А., Бочков М. М., Левина Л. Н., Кенисарин М. М. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты.–М.: ИВТАН АН СССР, –1990. –№2 (82).–105 с.
223. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета) / Справочник.–Л.: Химия, 1987. –192 с.
224. Муслимов В. Х. Гидроэнергетические ресурсы Дагестанской АССР. –Махачкала: Дагестанское книжное изд.. 1972. –211 с.

225. Научно-технические проблемы комплексного использования возобновляемых источников энергии: Сб. научн. тр./ ЭНИН им. Г. М. Кржижановского. –М.: 1986. –191 с.
226. Некрасов Б. В., Бочвар Д. А. Свойства ионов. Ионные радиусы и обменные реакции щелочных галогенидов//Журн. общ. химии. –1940. –Т.40.–В.13.–С.1218–1219.
227. Немцев З. Ф., Арсеньев Г. В. Теплоэнергетические установки и теплоснабжение: уч. пос. для втузов. –М.: Энергоиздат, 1982. –400 с.
228. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебн. пос. / Ю. Д. Сибикин, М. Ю. Сибикин. –М.: КНОРУС, 2010. –232 с.
229. Новый аэроклиматический справочник пограничного слоя атмосферы над СССР. Т. 2: Статистические характеристики ветра. Книги 1-10. –М.: Гидрометеиздат. 1986.
230. Оценка гидроэнергетического потенциала перспективных малых водотоков Дагестана и выбор наиболее выгодных участков для строительства (восстановления) МГЭС. Государственный архив РД. Инв. № 02880005884, № госрегистрации 01.87.0.001405.
231. Очеретный В. А., Акопов Е. К. Некоторые вопросы теории и расчета процессов обмена в четверных взаимных системах в отсутствие растворителя // Журн. неорган. химии. –1967. –Т12.В.11.–С.3199–3205.
232. Очеретный В. А., Бергман А. Г. О новом принципе разбиения и пересчета ионных составов на солевой в многокомпонентных взаимных системах // Журн. неорг. химии. –1967. –Т.12. –В.6.–С.1678–1687.
233. Палкин А. П. Взаимосвязь и развитие тройных и четверных взаимных систем в расплавленном состоянии. –Харьков: ХГУ, 1960. –380 с.
234. Панцхава Е. С., Березин И. В. Преобразование солнечной энергии в химическую энергию топлив через биомассу. В кн. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1./Под ред. Замираева К.И. –Новосибирск: Наука сибир. отд., 1985. –С. 143 – 169.



235. Петросян Ю. Г., Ткаченко Е. В., Жуковский В. М. Фазовая диаграмма  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{MMoO}_4$  (M—Ca, Sr, Ba) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. —1975. —Т. 11. —№ 9. —С. 1618 – 1621.
236. Попель О. С., Фортов В. Е. Возобновляемые источники энергии в мире и в России. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы VI Школы молодых ученых им. Э. Э. Шпильрайна. 23 – 26 сентября 2013 г. /Под ред. д.т.н. А. Б. Алхасова. —Махачкала: ИП Овчинникова (АЛЕФ), 2013. —С. 4 – 15.
237. Попель О. С., Фортов В. Е. Энергетика в современном мире: Научное издание.—Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2011. —168 с.
238. Попель О. С., Фрид С. Е, Шпильрайн Э. Э. и др. Солнечные и ветровые автономные энергоустановки с водородным накопителем // Перспективы энергетики. —2006. —Т.10. —С.77 – 90.
239. Попель О. С., Фрид С. Е., Коломиец Ю. Г., Киселева С. В., Терехова Е. Н. Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России, справочное издание. М.: изд. ОИВТ РАН, 2010. — 88 с.
240. Попов М. М. Термография и калориметрия. —М.: МГУ. 1954. —942 с.
241. Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. —М.: Наука, 1978. —254 с.
242. Посыпайко В. И., Васина Н. А., Грызлова Е. С., Гвирцман В. Н., Кузенков С. С., Шапошникова С. Г. Алгоритм нахождения солевых составов с наибольшим теплосодержанием // Докл. АН СССР.—1979. —Т.249. —№6.—С. 1393–1395.
243. Посыпайко В. И. Рациональные пути и методы исследования многокомпонентных взаимных систем: дис. ... д-ра хим. наук. —М., 1964. —420 с.
244. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Первикова В. Н., Краева А. Г. Новый метод триангуляции диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов // Журн. неорг. химии. —1973. —Т.18. —В.11.—С. 3051.

245. Посыпайко В. И., Васина Н. А. Изучение многокомпонентных взаимных систем из девяти солей на основе элементарных матриц // Журн. неорганической химии. –1972. –Т.17. –В.17. –С.2780.
246. Посыпайко В. И., Васина Н. А. Изучение четырехкомпонентных взаимных систем на основе элементарных матриц // Журн. неорганической химии. –1972. –Т.17. –В.5. –С.1450.
247. Посыпайко В. И., Васина Н. А., Грызлова Е. С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР, –1975. –Т. 223. –№ 5.–С.1191–1194.
248. Посыпайко В. И., Тарасевич С. А., Алексеева Е. А., Васина Н. А., Грызлова Е. С., Трунин А. С., Штер Г. Е., Космынин А. С., Васильченко Л. М. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. –М.: Наука, 1984.–213с.
249. Прогнозирование, планирование и оптимизация топливно-энергетического баланса (ТЭБ) и топливоснабжения электростанций Дагестана на уровне 1980, 1985, 1990 и 2000 гг. Гос. регистрац. № 76079416, инв. № Б574817. –Махачкала: 1976.
250. Проценко П. И., Проценко А. В., Третьяков Ю. Д., Венеровская Л. Н. Об электропроводности расплавов двойных нитрит-нитратных систем // Докл. АН СССР, –1964. –Т. 154. –№6.–С. 1171 – 1174.
251. Пузин Г. Н., Старостенко Н. И., Старостенко В. И. Основные способы аккумуляции энергии // Энергетическое строительство за рубежом. –1989. –№1.–С . 7–12.
252. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. –М.: Химия, 1978. –390 с.
253. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. –М.: 1963.–502с.–Деп. в ВИНТИ, NT-15616-63.
254. Радищев В. П. О стабильном комплексе взаимных систем //Изв. сектора физ.-хим. анализа. –1936. –Т.9. –С. 203–213.
255. Расчеты химико-технологических процессов: учеб. пособ. для вузов / Туболкин А. Ф., Гумаркина Е. С., Тарат Э. Я. и др.; под ред. И. П. Мухленова

- 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. –248 с.
256. Резницкий Л. А. Тепловые аккумуляторы. –М.: 1996.–91 с.
257. Рекомендации по определению климатических характеристик ветроэнергетических ресурсов. –Л.: Гидрометеиздат, 1989. –80 с.
258. Ресурсы поверхностных вод СССР. Том 9. Закавказье и Дагестан. В. 3. Дагестан. Бассейн Каспийского моря между реками Терек и Кусарчай / Под ред. Н. М. Алюшинской, Н. С. Кузина, В. В. Куприянова. –Л.: Гидрометеорологическое изд., 1966. –300 с.
259. Росс Д. Энергия волн. –Л.: Гидрометеиздат, 1981. –112 с.
260. Рустамов К.А. Гелиоэнергетика; анализ состояния, перспективы развития, воздействие на окружающую среду. –М.: Изд-во МГУ, 1995. –91с.
261. Сабинин Г. Х. Теория и аэродинамический расчет ветряных двигателей. –М.; Л.: ОГИЗ. Гос. науч.-техн. изд-во, 1931. –71 с.
262. Селиванов Н.В. Теплообмен высоковязких жидкостей в емкостях: Монография. –Астрахань: Изд-во АГТУ, 2001. –232 с.
263. Семенченко В. К. Физическая теория растворов. –М.Л.: Гостехиздат, 1941.–344 с.
264. Сечной А. И. Моделирование равновесного состояния смесей фаз в многокомпонентных физико-химических системах: дис. ... докт. хим. наук. –Новосибирск: 2003. –291 с.
265. Сечной А. И., Гаркушин Н. К., Трунин А. С. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации // Журн. неорган. химии. –1988. –Т.33. –№4. –С.1014–1018
266. Системы солнечного тепло- и холодоснабжения / Под ред. Э. В. Сарнацкого, С. А. Чистовича. –М.: Стройиздат, 1990.–210 с.
267. Соколов О.К., Беляев А. И. Применение кристаллических представлений для суждения о реакциях обменного разложения в расплавах // Журн. неорган. химии. –1962. –Т.7.–№6. –С.1328–1335.

268. Солнечная энергетика: учеб. пособие для вузов / В. И. Виссарионов, Г. В. Дерюгина, В. А. Кузнецова, Н. К. Малинин; под ред. В. И. Виссарионова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008.–276 с.
269. Соренсен Б. Преобразование, передача и аккумулирование энергии: Учебно-справочное руководство. –Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. –296 с.
270. Сотникова О.А., Турбин В.С., Григорьев В.А. Аккумуляторы теплоты теплогенерирующих установок систем теплоснабжения // Журнал «АВОК». –М.: –2003. –№5.–С.40–44..
271. Справочник по климату СССР. Вып. 1, ч. 3. Ветер. –Л.: Гидрометеиздат, 1965. –306 с.
272. Справочник по климату СССР. Вып. 2, ч. 3. Ветер. –Л.: Гидрометеиздат, 1966. –120 с.
273. Справочник по климату СССР. Вып. 3, ч. 3. Ветер. –Л.: Гидрометеиздат, 1966. –271 с.
274. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н. К.–М.:, Л.: АН СССР, 1961.–Т.1. –845с. Двойные системы.
275. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей /Под ред. Воскресенской Н. К. –М.:, Л.: АН СССР, 1961 –Т.2. –592с. Системы тройные и более сложные.
276. Справочник по расплавленным солям: Пер. с англ. под ред. Морачевского А. Г. –М: Химия, 1971. –Т. 3.–240 с.
277. Справочник по ресурсам возобновляемых источников России и местным видам топлива / Под ред. П. П. Безруких. –М.: ИАЦ Энергия, 2007.–312 с.
278. Справочник холодильщика 2-е изд. перераб. и дополнен. Н. С. Комаров. –М.: Машиностроительная литература, 1962. –419 с.
279. Сухарев И.П. Регулирование и использование местного стока. –М.: Колос, 1976. –272с.

280. Такахаси Есио. Разработка специальных материалов - ключ к решению проблемы аккумулирования скрытой тепловой энергии // Нахонно кагаку то гидзюцу. –1982. –С. 61–67.
281. Тарнижевский Б. В., Абуев И. М. Технический уровень и освоение производства плоских солнечных коллекторов в России // Теплоэнергетика. –1997. –№ 4. –С. 13 – 15.
282. Твайдейл Д., Уэйр А. Возобновляемые источники энергии. –М.: Энергоатомиздат, 1990. –302 с.
283. Теплотехника: учеб. для вузов / А. М. Архаров, С. И. Исаев, И. А. Кожин и др.; под общ. ред. В. И. Крутова. –М.: Машиностроение, 1986. –432 с.
284. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В. П. –М.: ИВТАН СССР, 1981. –В. X. –Ч. II. –650 с.
285. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В. П. –М.: ИВТАН СССР, 1979. –В. IX. –840 с.
286. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В. П. –М.: ИВТАН СССР, 1981. –В. X. –Ч. I. –450 с.
287. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // Под. ред. Глушко В. П. –М.: Наука, 1978. –Т. 1. Кн. 1, изд. 3<sup>е</sup>, 1978. –495 с.
288. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т./ Л. В. Гурвич, В. И. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. Т. IV. Кн. 1. –М.: Наука, 1982. –623 с.
289. Тихонов А. В. Повышение эффективности комбинированных систем автономного электроснабжения на основе возобновляемых источников энергии: дис. ... к.т.н. –М.: 2013. –150 с.
290. Токарь Б. З., Быковцев Ю. С., Котенко Э. В. Приближенный расчет температуры теплоносителя на выходе из фазопереходного аккумулятора теплоты (режим разрядки) // Труды Второй Российской национальной конференции по теплообмену. –М.: Издательство МЭИ, 1998. –Т. 7. –С. 217 – 220.
291. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. –Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. –308 с.

292. Трунин А. С., Лосева М. А., Космынин А. С. Высокотемпературные энергоемкие фазопереходные материалы на основе солевых систем.–Самара: Самар. ГТУ, 1995.– 11 с. –Деп. в ВИНТИ 21.08.95 №2478-В95.
293. Трунин А. С. Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем: дис. ... д-ра хим. наук.–Куйбышев: 1983. –Ч.1.–608 с, –Ч.2. –650 с.
294. Трунин А. С., Гаркушин И. К., Луканова А. С. Исследование поверхности ликвидуса системы  $\text{Li, Ba/MoO}_4, \text{WO}_4$  // Укр. хим. журн. –1980. –Т. 46. –№ 4. –С. 433 – 435.
295. Трунин А. С., Гасаналиев А. М., Дибиров М. А., Гаркушин И. К. Исследование стабильного тетраэдра  $(\text{NaCl})_2 - \text{BaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{BaMoO}_4$  проекционно-термографическим методом // Журн. неорган. химии. –1982. –Т. 27. –№ 6. –С. 1562 – 1567.
296. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод определения характеристик неинвариантных точек в пятерных конденсированных системах // Многокомпонентные системы. Физ. хим. анализ. Геометрия. –Новосибирск: Наука, 1977. –С.29–36.
297. Трунин А. С., Петров Д. Г. Визуально-политермический метод. –Деп. В ВИНТИ 6.02.1978. №584-78.–94 с.
298. Трунин А. С., Проскуряков В. Д., Штер Г. Е. Расчет многокомпонентных составов. Куйбышев: 1975. 31 с.
299. Трунин А. С., Штер Г. Е., Космынин А. С. Алгоритм описания химизма во взаимных солевых системах// Журн. прикл. химии. –1983. –Т.56. –№6. –С.965. –Деп. В ВИНТИ №584-83. –40 с.
300. Трунин А. С., Штер Г. Е., Космынин А. С. Система  $\text{Na, Ba/F, MoO}_4$  // Журн. неорган. химии. –1975. –Т. 20. –№ 6. –С. 1647 – 1651.
301. Трунов В. К., Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ: 2-е изд. доп. и перераб.–М.: МГУ, 1976.–232 с.
302. Турбин В. С., Курносоев А. Т. Бесфитильные тепловые трубы. –Воронеж: ВГУ, 1987. –112 с.

303. Турбин В. С. Эффективность аккумулирования тепловой энергии уходящих топочных газов котлов и печей в теплоутилизаторах с зернистой матрицей//Изв. ВУЗов. Энергетика, –№5-6, –1997.–С. 60–65.
304. Тягунов М.Г. Развитие энергетики возобновляемых источников на основе типовых гибридных комплексов в распределенных энергосистемах. Инноватика и экспертиза // Научные труды ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ. –2012. –№ 2. –С. 91 – 97.
305. Тягунов М. Г., Шарапов С.А., Шуркалов П.С. Гибридные энергетические комплексы и алгоритмы управления ими // ВестникМЭИ. –2013. –№ 4. –С. 64 – 67.
306. Туровский В. Б., Штер г. Е, Трунин А. С., Савушкина И. Н. Энергоемкие солевые композиции на основе системы их фторидов и хлоридов лития и магния для аккумулирования солнечной энергии. В сб.: Использование Солнца и других источников лучистой энергии в материаловедении. –Киев: Наукова думка, 1983. –С. 238–243.
307. Угай Я. А., Палкин А. П. Закономерности сдвига реакции обмена и замещения в отсутствие растворителя//Тр. хим. фак-та Воронеж. гос. ун-та. –1956. –Т.40.–С.11–16.
308. Уэндланд У. Термические методы анализа /Пер. с англ. под ред. Степанова В. А., Берштейна В. А. –М.: Мир, 1978. –526 с.
309. Фирма ЭКРОС[Электронный ресурс].–Режим доступа: [www.ecros.ru/index.php](http://www.ecros.ru/index.php)
310. Фортов В. Е, Попель О. С Возобновляемые источники энергии для энергоснабжения потребителей в России // Энергетический вестник. –2010. –№1 (8). –С. 9 – 29.
311. Харченко Н. В. Индивидуальные солнечные установки. –М.: Энергоатомиздат, 1991. –208 с.
312. Химические источники тока / Багоцкий В. С., Скундин А. М. –М.: Энергоиздат, 1981.–360 с.
313. Чистяков КН., Груздинский М.М., Ливчак В.И., и др. Повышение эффективности работы систем горячего водоснабжения. –М.: Стройиздат, 1988.

- 314 с.
314. Шейндлин А.Е. Проблемы новой энергетики. –М.: Наука, 2006. –405 с.
315. Шеклеин А. В. Обзор принципиальных схем солнечных энергетических станций (по материалам зарубежной печати). Сб. Солнечные энергетические установки. –М.: Изд. ЭНИН, 1974. –С. 6 – 31.
316. Шефтер Я. И. Ветроэнергетические агрегаты. М.: Машиностроение. 1972. 287 с.
317. Шефтер Я. И. Использование энергии ветра. –М.: Энергоатомиздат, 1983. –200 с.
318. Шишкин Н. Д. Комбинирование и эффективное использование источников тепловой энергии в автономных теплоэнергетических комплексах: включая возобновляемые источники: дис. ... д-ра техн. наук. –М.: РГБ, 2005.–312 с.
319. Штер Г. Е. Исследование химического взаимодействия в пятикомпонентной системе из девяти солей Na, K, Ba/F, MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> конверсионным методом: дис. ... канд. хим. наук. –Куйбышев: 1976. –192 с.
320. Экологические проблемы электроэнергетики. Обзорная информация. (сер. Электрические сети и системы, вып. 5) / Непорожний П. С., Козлов В. Б. –М.: Информэнерго, 1989. –52 с.
321. Энтальпия плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / Под ред. Чернеевой Л. И., Родионовой Е. К., Мартыновой Н.М. и др. –М.: ТВЦ ИВТАН, –1980. –№3 (23).–56 с.
322. Этъеван, Пёб, Виаларон, Аллар, Боннин, Фарабо. Проблемы теплового аккумулирования/ В кн.: Солнечная энергетика; пер. с англ. и франц. под ред. д-ров техн. наук Ю. Н. Малевского и М. М. Колтуна. –М.: Мир, 1970. –С. 138 – 153.
323. Юодвалкис И. А. Системы отопления сельских домов // Водоснабжение и санитарная техника. –1985. –№ 7. –С. 13 – 18.
324. Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage. Thermal energy storage, Lect. Course, Ispra, June, –1981. –P. 33–91.



325. Agenda 21, Earth Summit UN (Доклады конф. ООН по охране окружающей среды), –1992.
326. Aoki N., Kawase M. Development of high-performance thermophilic two-phase digestion process // *Wat. Sci.Tech.*, –1991, –№ 23. –P. 12–14.
327. Auhart C, Bully F., Reisinger O. Anaerobic digestion of mixed wastes. Biogas production and approach of bioconversion mechanisms // *Bioenergy* 84. London. –1985. V. Biomass conversion / Ed. by H. Egneus, A. Ellegard. –P. 322 – 326.
328. Bal Jean-Louis, Riedacker Artnr. Energie solaire dans les pays francophones (Солнечная энергия). Paris, –1993. –28 p.
329. BalcanSaban. Wärmespeicherantriebefür linienSchadstofffreienFahrzeugbetrieb. YDI. –1975. –117, –№9. –P. 422 – 429.
330. Berlani, 2005; Lund, et al., –2005.
331. Bonn, World Conference Center Renewables in global energy supply, –2007 (IEA.org).
332. Bottling Electricity: Strategic Tool for Managing Variability and Capacity Concerns in the Modern Grid, EAC Report December –2008.
333. BP Statistical Review of World Energy –2007 (BP.com)
334. David Linden, Thomas B. Reddy. (ed.) Handbook Of Batteries. –3rd ed. –New York: McGraw-Hill, –2002. –Chap. 35.
335. Dibirov M., Mozgovoy A., Popel O. // *The Heliograph*. –1988. – №4. – p. 38–43.
336. Equer B. Energie solaire photovoltaïque (Солнечная энергия). Physique et technologie de la conversion photovoltaïque. Paris, –1991. 190 p.
337. Gild W., Altrichter S. Die ZIS-Erfolgsspienee// *ZIS-Mitteilungen*. –11(1969). – 5. –S. 749 – 754.
338. Heat Transfer and Thermal Energy Transport Working group C. // *Proc. NATO Conference of Thermal Energy Storage held at Tzerberry*. 1-3 March. –1976. –P. 34–71.
339. <http://ru.wikipedia>. Состав вод Каспия и Волги. [Электронный ресурс] – Режим доступности: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

340. <http://www.inverta.ru/> Аккумуляторные батареи большой емкости ROLLS BATTERY (Канада). [Электронный ресурс] –Режим доступности: <http://www.inverta.ru/rolls>.
341. <http://www.oe.energy.gov>. Science & Technology. [Электронный ресурс] – Режим доступности: <http://www.oe.energy.gov/eac.htm>.
342. <http://www.pogoda.ru>. Архив погоды в мире. [Электронный ресурс] – Режим доступности: <http://www.pogoda.ru.net/weather.php?id=37472>, <http://rp5.ru/>
343. Jansen W.A.M. Horizontal axis fast running wind turbines for developing countries (Горизонтальные ветровые турбины для развивающихся стран), The Netherlands, SWD. –1996.
344. Janz G. J., Allen C. B., Bansal N. P. e. a. Physical Properties Data... – NSRDS–NBS 61. Washington, –1978. Part II. 243 p.
345. Key world energy statistics. –2007 (IEA.org)
346. Kubota mini hydroelectric Cat. №33-94(2)0058 (Каталог микроГЭС) Japan, – 1994
347. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. // Proc. Roy. Soc. – 1939. – A169. – P.317: A170. – P. 464.
348. Marchidan D. J., Pandele L. Thermal Properties of Mixture BaCl<sub>2</sub> – KCl. // Rev. Roum. Chem. –1977. V. 22. №1, p. 7–11.
349. Maria Skyllas-Kazacos, An Historical Overview of the Vanadium Redox Flow Battery Development at the University of New South Wales, Australia: <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>.
350. Merillot J.M. Biomasse et energie (Биомасса и энергия). Paris, –1993. 27 p.
351. Naumann R., Emons H. H. Salzhydrate als latentwärmespeicher materialen // Sitzungsberichte der AdW der DDR. – N 3. –1986. – S. 31–44.
352. Nayar C.V. Recent developments in decentralised mini-grid diesel power systems in Australia // Applied Energy. Vol. 52. Issue 2–3. –1995. PP:229–242.
353. Nelson D.B., Nehrir M.H., Wan C. Unit sizing of stand-alone hybrid wind/PV/fuel cell power generation systems // IEEE Transaction. –2005. PP:134–166.

354. Ozawa T., Kamimoto M., Sakamoto R., Takahashi Y., Kanari K. Screening of Eutectic Mixtures over a Range from 80 °C to 500 °C from Viewpoints of Energy Density and Material Cost. -Bull. Electrotechn. Lab., –1980, V. 44. N 11–12, p. 707–724.
355. Paska J., Klos M., Biczal P. Hybrid power systems - An effective way of utilising primary energy sources // Renewable Energy. Vol. 34. N 11.–2009.PP:2414–2421.
356. Photovoltaicforruralelectrification (Солнечные фотоэлементы для развития сельского хозяйства). Paris, –1993. 23 p.
357. Proceeding of the International Conference on Subsurface Heat Storage in Theory and Practice (Stockholm, June 6-8, 1983). Stockholm: Swedish Council for Building Research. –1983.
358. Renewables Global Status report. –2014 ([www.ren21.net/](http://www.ren21.net/)).
359. Schmitt A., Huard G., Kwiatkowsk G. PV-hybrid microplants and mini-grids for Decentralised Rural Electrification in Developing Countries // EDF Research and development. France, –2006.
360. Schroder J. Heat Accumulator. U. S. Patent 3709209. Int. Cl. F24 h 7/00. – 1973.
361. Second International Renewable Energy Storage Conference (IRES II), EU-ROSOLAR, World Council for Renewable Energy (Eurosolar.de).
362. Simmons J. A. Reversible Oxidation of Metal Oxides for Thermal Energy Storage // Proc. ISES Meeting. V. 8, –1976. – P. 219.
363. Sinistri C., Riccardo R., Magistris A. – Ber. Bunsenges. Phys. Chem., –1967. Wol. 71. №4, p, 376–380.
364. Stiebel Eltron Elektro - Feststoff - Sentralspeicher fur alle Warmwasser-Heizsystem // Stibel Eltron GmbH. – 1985. –2s.s.
365. Survey of energy resources 2007 (World energy Council 2007)
366. Talkes M. Radiant energy heat transfer device. US Patent № 2595905. –1952, 5pp. cl. 126 – 270.
367. Thermal Energy Storage (Lectures of Course Held at the Joint Research Centre, Ispra, June 1-5, –1981) (Berghi, G., ed.). Dordrecht-Boston-London: D. Rei-

- del. –1982.
368. WindPower (Энергияветра), ITDG, UK, –1993.
369. [www.gigavat.com](http://www.gigavat.com). Нетрадиционная энергетика. [Электронный ресурс] –  
Режим доступности: [www.gigavat.com/ses\\_optic\\_4.php#](http://www.gigavat.com/ses_optic_4.php#)
370. Zarzycki G.//Journ. Phys. Radium. –1957. –18, –65 A.
371. Zegers P. Overview of the thermal storage work within the energi R& D Programme of the European community. Thermal energy storage, Lect. Course, Ispra, June, –1981. –P. 101–113.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

**ПРИЛОЖЕНИЕ А****Расчет местных ресурсов возобновляемых источников энергии**

Чтобы сформировать оптимальный местный МЭК необходимо на основе предварительных экспериментальных исследований, анализа метеорологических данных определять имеющиеся энергетические ресурсы как по возобновляемым источникам энергии [66, 195, 196, 230], так и запасы органических топлив.

Для выбора оптимальной системы энергоснабжения автономного потребителя на основе местных энергоисточников были обработаны данные 24 метеостанций (МС), расположенных на территории Республики Дагестан (РД) за 1977 – 1988 и 1995 – 1999 годы. Определен технический ветроэнергетический ресурс на высотах 10 и 50 м [47, 57]. При этом территория РД разделена на три характерные зоны: низменная, предгорная и горная. Построена карта изолиний РД среднегодовых скоростей ветра с учетом рельефа местности, которая позволяет определить ветроэнергетический ресурс не только в местах расположения МС, но и в разных точках РД [47, 57].

Определен ресурс солнечной энергии для трех характерных зон и всей территории РД на горизонтальную и наклонную площадки (при угле наклона равном широте местности,  $\beta = \varphi$ ) с учетом коэффициента заполнения солнечных преобразователей (при их прямоугольной форме,  $K_{зан.} = 0,95$ ) на 1 км<sup>2</sup>, с учетом коэффициента использования территории ( $K_{исп.тер.} = 0,1\%$ ) и времени облачности по месяцам в %, полученным нами путем анализа метеоданных за 2005 – 2012 [38, 57].

Расчет проведен по программе Excel. Причем при изменении любого из параметров –  $\delta$ ,  $\varphi$ ,  $\beta$ , % облачности,  $K_{зан.}$ ,  $K_{исп.тер.}$  результаты расчетов меня-

ются автоматически. Таким образом можно определить ресурс солнечной энергии для любой точки РД.

Определены волноэнергетический ресурс прибрежной зоны Каспийского моря и ресурс биомассы [66, 195, 196].

Результаты расчета ресурса СЭ по РД приведены в таблицах П.А.1 – П.А.5. Суммарные среднегодовые ресурсы СЭ по Республике Дагестан (при  $K_{\text{зап}} = 0,95$ ,  $K_{\text{исп. тер}} = 0,001$  и времени облачности 45 – 80%, при  $\beta = \varphi$ ) составляют: по горной зоне  $4,5 \cdot 10^{10}$  МДж; по предгорной зоне  $2,2 \cdot 10^{10}$  МДж; по равнинной зоне  $4,45 \cdot 10^{10}$  МДж (см. таблицу П.А.4).

Гидроэнергетические ресурсы из возобновляемых являются самыми изученными и освоенными [188, 206, 224, 230].

Поэтому, не затрагивая технической стороны вопроса, оценили имеющиеся в отдаленных местах Республики Дагестан гидроэнергетические ресурсы для сравнительного анализа и выбора разработанной программой оптимальной системы энергоснабжения автономного потребителя – села [38].

Территория Дагестана имеет разветвленную речную сеть. Общее количество рек составляет 6255, которые относятся к бассейну Каспийского моря [224].

Бассейны рек имеют довольно благоприятные топографические и геологические условия для сооружения высоких плотин, позволяющих создавать емкие водохранилища [224, 258].

Согласно [224], потенциальная мощность водотоков Дагестана составляет 6297,66 МВт, из них на долю 6155 малых рек и речушек приходится 1011,23 МВт.

Большая работа проведена сотрудниками ЭНИН им. Г. М. Кржижановского, его Дагестанским филиалом по выявлению перспективных створов для строительства МГЭС на территории Дагестана [38, 173, 230].

Список перспективных створов для строительства МГЭС на территории местности, для которой выбираем оптимальную энергосистему, с указанием расхода воды и перепада приведен в таблице П.А.6.

В таблице П.А.7 приведенные общие характеристики МС, размещенных на территории Республики Дагестан. Статистической обработке подвергнуты результаты измерений по всем 24 МС за 1977 – 1981 гг. и по отдельным МС за 1995 – 2000 гг.

Учет условий открытости площадок метеостанций на местности имеет большое значение. Наиболее полно учет этого фактора нашел отражение в исследованиях М. Е. Подтягина, Г. А. Гриневича и В. Ю. Милевского [140, 141, 169, 271 - 273].

Распределение МС Дагестана по зонам и результаты расчета поправочных коэффициентов на открытость приведены в таблице П.А.8. Там же приведены результаты расчета поправочных коэффициентов на высоту, приведенные среднегодовые скорости ветра к условиям открытой ровной местности и к высоте 10 м по всем МС Дагестана. Определены средние приведенные скорости ветра на высоте 50 м для всех МС Дагестана (см. таблицу П.А.9) и технический ветроэнергетический ресурс для каждой метеостанции Дагестана на высоте 10 и 50 м (при  $\varepsilon = 0,45$ ;  $\eta_p = 0,9$ ;  $\eta_z = 0,95$ ,  $v_{minp} = 1$  м/с) [47, 57].

В таблице П.А.10 сведены результаты расчета годовой выработки энергии с 1 км<sup>2</sup> территории Дагестана по прибрежной, равнинно-предгорной и горной зонам.

Средний ежегодный прирост фитомассы по видам почв по Дагестану в зависимости от типа почв составляет от 50 для солончаковых почв до 2000 г/м<sup>2</sup> для горно-луговых черноземовидных [38, 195, 196].

Согласно [17, 195, 196] РД богата разнообразием полезных дикорастущих растений.



Сплошные рубки в лесах Республики не производятся, и древесина из них вырубается только в порядке мер ухода за лесом и уборки перестоя. Ежегодная вывозка древесины из лесных массивов Республики составляет 68 – 70 тыс.м<sup>3</sup>, в том числе деловой древесины – 27 тыс. м<sup>3</sup>.

Таким образом, запасы древесного топлива Дагестана не могут быть положены в основу как источник для удовлетворения потребности народного хозяйства в топливе.

Дагестан является аграрным сельскохозяйственным субъектом России. Важное место занимает животноводство. В сельских отдаленных от центральных систем энергоснабжения районах имеется большое количество ферм мелкого и крупного рогатого скота. Переработка отходов животноводства может намного облегчить доставку топлива в отдаленные горные районы.

Таблица П.А.1 – Ресурс СЭ по горной зоне РД ( $S=20$  тыс. кв.км,  $\varphi =41,5^{\circ}$ , при  $\beta=0$ , при  $\beta=\varphi$ ) по данным ст. Сулак В

Месяцы	$\delta$	$K_{np}$ , при $\beta = \varphi$	Сулак, $\varphi$	$tg\delta$	$tg\varphi$	$T_c$ , ч	$E_{ср.сут.}$ , по месяцам, МДж/(м <sup>2</sup> .сут), при		$R_{hmax}$ , Вт/м <sup>2</sup>
							$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
I	-21,3	1,883	41,5	-0,38967	-0,884070864	9,317944673	6,78	12,10	320
II	-13,65	1,713	41,5	-0,24272	-0,884070864	10,35310666	9,89	16,62	420
III	-2,82	1,4123	41,5	-0,04923	-0,884070864	11,6733024	13,27	18,64	500
IV	9,43	1,1013	41,5	0,166001	-0,884070864	13,13186069	18,51	20,44	620
V	18,83	0,9073	41,5	0,340826	-0,884070864	14,34548212	21,20	19,52	650
VI	23,36	0,827	41,5	0,431665	-0,884070864	14,99883127	22,17	18,84	650
VII	21,56	0,877	41,5	0,3949	-0,884070864	14,73193267	22,11	19,29	660
VIII	13,81	1,008	41,5	0,245679	-0,884070864	13,67953406	19,60	19,90	630
IX	2,22	1,275	41,5	0,038746	-0,884070864	12,26795368	15,34	19,63	550
X	-9,61	1,610	41,5	-0,16923	-0,884070864	10,85825511	11,11	17,53	450
XI	-19,91	1,886	41,5	-0,36199	-0,884070864	9,516212156	7,57	13,58	350
XII	-23,38	1,921	41,5	-0,43208	-0,884070864	9,010315372	5,74	10,13	280

Продолжение таблицы П.А.1

$E_{мес}$ , МДж/(м <sup>2</sup> .мес), при		Время облачности в месяц, %	Ресурс с учетом облачности, МДж/(м <sup>2</sup> .мес), при		Ресурс 1 кв.км (МДж), при $K_{зан.} = 0,95$ и при		Ресурс горной зоны (МДж), при $K_{исп.мер.} = 0,001$ и при	
$\beta = 0$	$\beta = \varphi$		$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$
<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
210,18	374,95	75	52,55	93,74	49918781,66	89050158,64	998375633,2	1781003173
276,85	465,43	75	69,21	116,36	65752184,77	110540371,4	1315043695	2210807428
411,43	577,96	65	144,00	202,28	136799858,3	192170626,9	2735997166	3843412538
555,40	613,32	55	249,93	275,99	237434538,3	262192999,5	4748690767	5243859990
657,29	605,04	50	328,65	302,52	312213999,2	287393743	6244279985	5747874861
665,06	565,22	45	365,78	310,87	347493663,1	295326300	6949873263	5906525999
685,38	598,02	55	308,42	269,11	293001630,6	255652481,4	5860032613	5113049629
607,49	617,04	60	243,00	246,81	230847783,3	234473562,9	4616955666	4689471259
460,28	588,94	65	161,10	206,13	153043991,9	195823447,2	3060879838	3916468944
344,43	543,42	70	103,33	163,03	98162966,05	154876091,9	1963259321	3097521838
227,21	407,55	70	68,16	122,26	64754035,42	116150541,1	1295080708	2323010822
177,84	314,07	75	44,46	78,52	42236886,33	74592386,61	844737726,7	1491847732
Итого: 5278,8	6270,95		2138,59	2387,62	2031660319	2268242711	40633206382	45364854213

Таблица П.А.2 – Ресурс СЭ по предгорно-прибрежной зоне РД ( $S=10,3$  тыс. кв.км,  $\varphi = 43^0$ ,  $\beta=0$  и при  $\beta= \varphi$ ) по данным ст. Махачкала

Месяцы	$\delta$	$K_{np}$ , при $\beta = \varphi$	Махачкала, $\varphi$	$tg\delta$	$tg \varphi$	$T_c$ , ч	$E_{ср.сут.}$ , по месяцам, МДж/(м <sup>2</sup> .сут), при		$R_{hmax}$ , Вт/м <sup>2</sup>
							$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
I	-21,3	1,689	43	-0,38967	-0,931804023	9,165944804	4,79	8,10	230
II	-13,65	1,618	43	-0,24272	-0,931804023	10,26231969	7,00	11,32	300
III	-2,82	1,427	43	-0,04923	-0,931804023	11,65532226	10,60	15,12	400
IV	9,43	1,144	43	0,166001	-0,931804023	13,19312447	16,50	18,87	550
V	18,83	0,936	43	0,340826	-0,931804023	14,47624952	20,74	19,42	630
VI	23,36	0,839	43	0,431665	-0,931804023	15,17002027	23,46	19,68	680
VII	21,56	0,863	43	0,3949	-0,931804023	14,88627303	23,36	20,16	690
VIII	13,81	1,007	43	0,245679	-0,931804023	13,77148484	21,29	21,44	680
IX	2,22	1,307	43	0,038746	-0,931804023	12,28209852	15,36	20,08	550
X	-9,61	1,611	43	-0,16923	-0,931804023	10,7957714	10,31	16,61	420
XI	-19,91	1,743	43	-0,36199	-0,931804023	9,376371562	5,97	10,40	280
XII	-23,38	1,713	43	-0,43208	-0,931804023	8,838932341	4,42	7,58	220

Продолжение таблицы П.А.2

$E_{мес}$ , МДж/(м <sup>2</sup> .мес), при		Время облачности в месяц, %	Ресурс с учетом облачности, МДж/(м <sup>2</sup> .мес), при		Ресурс 1 кв.км (МДж), при $K_{зан.} = 0,95$ и при		Ресурс прибрежной зоны (МДж), при $K_{исп.тер.} = 0,001$ и при	
$\beta = 0$	$\beta = \varphi$		$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$
<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
148,61	250,98	80	29,72	50,20	28235074,12	47687173,59	290821263,5	491177888
196,02	317,11	80	39,20	63,42	37243200,11	60251277,84	383604961,1	620588161,8
328,64	468,89	70	98,59	140,67	93661130,35	133634711,6	964709642,6	1376437530
494,99	566,09	50	247,50	283,05	235122276,2	268895463,8	2421759445	2769623278
642,87	601,93	45	353,58	331,06	335902442,7	314507441,2	3459795160	3239426644
703,69	590,35	45	387,03	324,69	367680998,9	308460476,9	3787114289	3177142912
724,04	624,83	50	362,02	312,41	343921192,5	296794529,8	3542388282	3056983656
660,11	664,71	55	297,05	299,12	282199381,6	284162276,6	2906653631	2926871449
460,81	602,45	65	161,28	210,86	153220450,2	200313965	1578170637	2063233840
319,62	514,87	70	95,89	154,46	91091549,08	146737271,2	938242955,5	1511393893
179,09	312,12	75	44,77	78,03	42534983,9	74129905,56	438110334,2	763538027,2
137,07	234,84	80	27,41	46,97	26043919,77	44620645,9	268252373,7	459592652,8
Итого: 4995,58	5749,2		2144,06	2294,94	2036856599	2180195139	20979622974	22456009931

Таблица П.А.3 – Ресурс СЭ по равнинной зоне РД ( $S=20$  тыс. кв.км,  $\varphi = 45^0$ , при  $\beta=0$  и при  $\beta= \varphi$ ) по данным ст. Бажиган

Месяцы	$\delta$	$K_{np}$ , при $\beta = \varphi$	Бажиган, $\varphi$	$tg \delta$	$tg \varphi$	$T_c$ , ч	Е <sub>ср.сут.</sub> , по месяцам, МДж/(м <sup>2</sup> .сут), при		$R_{lmax}$ , Вт/м <sup>2</sup>
							$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
I	-21,3	1,683	45	-0,38967	-0,99920399	8,949275472	3,66	6,16	180
II	-13,65	1,6103	45	-0,24272	-0,99920399	10,13369597	5,07	8,16	220
III	-2,82	1,480	45	-0,04923	-0,99920399	11,62993069	10,58	15,66	400
IV	9,43	1,176	45	0,166001	-0,99920399	13,27976198	16,00	18,83	530
V	18,83	0,947	45	0,340826	-0,99920399	14,66219095	21,00	19,88	630
VI	23,36	0,849	45	0,431665	-0,99920399	15,41467265	23,48	19,94	670
VII	21,56	0,879	45	0,3949	-0,99920399	15,10634403	23,01	20,23	670
VIII	13,81	1,026	45	0,245679	-0,99920399	13,90176875	21,12	21,73	670
IX	2,22	1,348	45	0,038746	-0,99920399	12,30207287	15,39	20,74	550
X	-9,61	1,635	45	-0,16923	-0,99920399	10,70740327	8,52	13,93	350
XI	-19,91	1,728	45	-0,36199	-0,99920399	9,177327203	4,59	7,93	220
XII	-23,38	1,718	45	-0,43208	-0,99920399	8,593995882	3,52	6,04	180

Продолжение таблицы П.А.3

$E_{мес}$ , МДж/(м <sup>2</sup> .мес)		Время облачности в месяц, %	Ресурс с учетом облачности, МДж/(м <sup>2</sup> .мес), при		Ресурс 1 кв.км (МДж), при $K_{зан.} = 0,95$ и при		Ресурс равнинной зоны (МДж), при $K_{исп.тер.} = 0,001$ и при	
при $\beta = 0$	при $\beta = \varphi$		$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$	$\beta = 0$	$\beta = \varphi$
<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
113,55	191,10	75	28,39	47,77	26968342,38	45386175,22	539366847,5	907723504,4
141,94	228,53	70	42,58	68,56	40454049,94	65131327,18	809080998,8	1302626544
327,92	485,43	65	114,77	169,90	109033267	161406812,1	2180665340	3228136242
480,13	564,81	55	216,06	254,16	205254221,5	241456540,6	4105084430	4829130813
651,13	616,44	45	358,12	339,04	340216970,3	322087544,7	6804339406	6441750894
704,53	598,14	45	387,49	328,97	368116447,4	312525587,9	7362328949	6250511757
713,45	627,16	50	356,73	313,58	338889443,7	297898959,6	6777788874	5957979193
656,56	673,70	55	295,45	303,17	280679852,2	288007065,3	5613597044	5760141306
461,56	622,13	60	184,63	248,85	175393865,6	236410658,2	3507877312	4728213164
264,17	431,91	65	92,46	151,17	87836315,74	143608994,1	1756726315	2872179882
137,73	237,94	70	41,32	71,38	39253065,17	67813119,16	785061303,4	1356262383
109,04	187,39	75	27,26	46,85	25897719,21	44504140,48	517954384,2	890082809,7
Итого: 4761,72	5464,67		2145,26	2343,41	2037993560	2226236925	40759871203	44524738492

Таблица П.А.4 – Среднегодовой ресурс СЭ РД по зонам при  $K_{зан.} = 0,95$ ,  $K_{исп. мер} = 0,001$  и времени облачности 45 - 80%, при  $\beta = 0$  и  $\beta = \varphi$ .

	Площадь, тыс.кв.км	$E_{мес}$ , МДж/(м <sup>2</sup> .мес)	Ресурс с учетом облачно- сти, МДж/(м <sup>2</sup> .мес)	Среднегодовой ресурс 1 кв.км, при $K_{зан.} =$ 0,95, МДж	Среднегодовой ресурс при $K_{исп. мер} = 0,001$ , МДж
$\beta = 0$					
Горная зона	20	5278,88	2138,59	2031660319	40633206382
Предгорная, при- брежная зона	10,3	4995,58	2144,06	2036856599	20979622974
Равнинная зона	20	4761,72	2145,26	2037993560	40759871203
Итого:	50,3	15036,16	6427,91	6106510479	1,02373E+11
$\beta = \varphi$					
Горная зона	20	6270,95	2387,62	2268242711	45364854213
Предгорная, при- брежная зона	10,3	5749,19	2294,94	2180195139	22456009931
Равнинная зона	20	5464,67	2343,41	2226236925	44524738492
Итого:	50,3	17484,81	7025,97	6674674774	1,12346E+11



Таблица П.А.5 – Число часов ясной погоды по месяцам и зонам РД

Месяцы	Количество дней в месяце	Время облачности, %	Число часов ясной погоды	Время облачности, %	Число часов ясной погоды	Время облачности, %	Число часов ясной погоды
		для горной зоны (Сулак)		для прибрежной зоны (Махачкала)		для равнинной зоны (Бажиган)	
I	31	75	186	80	148,8	75	186
II	28	75	168	80	134,4	70	201,6
III	31	65	260,4	70	223,2	65	260,4
IV	30	55	324	50	360	55	324
V	31	50	372	45	409,2	45	409,2
VI	30	45	396	45	396	45	396
VII	31	55	334,8	50	372	50	372
VIII	31	60	297,6	55	334,8	55	334,8
IX	30	65	252	65	252	60	288
X	31	70	223,2	70	223,2	65	260,4
XI	30	70	216	75	180	70	216
XII	31	75	186	80	148,8	75	186
		Итого за год:	3216		3182,4		3434,4

Таблица П.А.6 – Перечень перспективных створов МГЭС на территории местности для которого выбираем оптимальную энергетическую систему

Район	Наименование ГЭС	На какой реке сооружается	Тип установки	Напор, м	Расход, м <sup>3</sup> /с
1	2	3	4	5	6
Ахтынский	Фийская	Ахты-чай	деривационный	50	2,2
	Смугульская	– " –	деривационный	50	3,3
	Каладжухская	Усух-чай	деривационный	150	0,5
	Микрах-Казмалярская	– " –	деривационный	150	0,5
	Усухчайская	– " –	деривационный	150	0,5
Рутульский	Шиназская	Шиназская	деривационный	55	0,5
	Джилихюрская	Шиназская	деривационный	35	0,9
	Кальяльская	Самур	деривационный	20	2
	Цахурская	Самур	деривационный	20	3,6
	Лучекская	Самур	деривационный	14	4,3
	Рутульская	Самур	деривационный	14	4,3
	Борчская	Ахты - чай	деривационный	20	1

Таблица П.А.7 – Характеристика метеостанций, размещенных на территории Республики Дагестан

Наименование метеостанции	Высота станции над уровнем моря, м	Высота над поверхностью земли, м		
		анеморумбометра	флюгера с л/д	Флюгера с т/д
1. Махачкала	-21	10,6	10,0	-
2. Изберг	-19	10,5	14,8	14,4
3. Дербент	-19	10	11,5	-
4. Сулак гл.	-26	10,5	10,9	-
5. Крайновка	-25	10,5	10,3	10,7
6. Ю.Сухок	18	10,5	11,2	11,0
7. Кочубей	-23	10,8	10,8	-
8. Терекли-мектеб	17	10,0	11,2	11,5
9. Кизляр	-6	12,2	11,4	-
10. Бабаюрт	-3	11,1	11,4	-
11. Хасавюрт	115	12	11,2	-
12. Буйнакск	472	11,2	11,5	-
13. Сергокала	519	12,5	12,5	-
14. Леваша	1222	-	12,7	-
15. Маджалис	390	-	11,2	-
16. Касумкент	473	-	11,2	12,1
17. Ахты	1016	10,5	-	10,7
18. Лучек	1515	10	10	-
19. Тлярата	1415	10,5	10,5	-
20. Кумух	1796	10,4	10,5	10,4
21. Сулак В.	2927	-	11,0	10,7
22. Гуниб	1420	-	12,3	-
23. Хунзах	1795	10,7	13,3	-
24. Ботлих	983	10,5	10,5	10,3

Примечание: МС Крайновка и Сулак закрыты с 01.03.88 г.

Таблица П.А.8 – Приведенные среднегодовые скорости ветра к условиям открытой ровной местности и к высоте 10 м

Наименование метеостанции	Средняя много-летняя скорость ветра, м/с	Средний класс открытости станции по Милевскому	Высота расположения флюгера h, м	Поправочный коэффициент		Приведенная средняя скорость ветра, $v_{пр}$ , м/с
				на открытость, $K_{отк}$	на высоту, $K_H$	
1	2	3	4	5	6	7=2*5*6
а) Прибережная зона Дагестана ( $K_0 = 9$ ) 3 зона по характеру подстилающей поверхности						
1. Махачкала	3,9	6,5	10,6	1,38	0,991	5,3
2. Изберг	4,2	10	10,5	0,9	0,993	3,8
3. Дербент	2,2	8,0	10	1,125	1,0	2,5
4. Сулак (гл.)	4,5	7,5	10,5	1,2	0,993	5,4
5. Крайновка	4,6	9,6	10,5	0,938	0,993	4,3
б) Равнинно-предгорная зона Дагестана ( $K_0 = 8$ ) 4 зона по характеру подстилающей поверхности						
6. Ю.Сухок	4,1	6,6	10,5	1,212	0,99	4,9
7. Кочубей	4,0	6,1	10,8	1,31	0,98	5,1
8. Терекли-мектеб	3,1	6,4	10,0	1,25	1,0	3,9
9. Кизляр	2,8	6,5	12,2	1,23	0,96	3,3
10. Бабаюрт	3,0	6,0	11,1	1,333	0,98	3,9
11. Хасавюрт	2,8	4,9	12	1,63	0,96	4,4
12. Буйнакск	2,0	5,0	11,2	1,6	0,98	3,1
13. Сергокала	1,9	6,8	12,5	1,18	0,952	2,1
1	2	3	4	5	6	7
14. Леваша	1,1	4,0	12,7	2,00	0,949	2,1
15. Маджалис	1,0	4,0	11,2	2,00	0,98	2,0
16. Касумкент	1,1	6,0	11,2	1,333	0,98	1,4
в) Горный Дагестан ( $K_0 = 7$ ) 6 зона по характеру подстилающей поверхности						
17. Ахты	3,2	4,0	10,5	1,75	0,972	5,4
18. Лучек	3,6	4,0	10	1,75	1,0	6,3
19. Тлярата	1,0	4,0	10,5	1,75	0,972	1,7
20. Кумух	2,5	4,0	10,4	1,75	0,974	4,3
21. Сулак В.	2,3	4,0	11	1,75	0,962	3,9
22. Гуниб	0,7	4,0	12,3	1,75	0,928	1,1
23. Хунзах	1,9	4,8	10,7	1,46	0,985	2,7
24. Ботлих	1,9	4,0	10,5	1,75	0,987	3,3

Таблица П.А.9 – Определение средней приведенной скорости ветра на высоте 50 м.

Наименование метеостанции	Приведенная средняя скорость ветра на высоте 10, $v_{пр}^{10}$ , м/с	Поправочный коэффициент на высоту, $K_H$	Приведенная средняя скорость ветра на высоте 50, $v_{пр}^{50}$ , м/с
1	2	3	4
а) Прибрежная зона – 3 зона по характеру подстилающей поверхности			
1. Махачкала	5,3	1,37	7,3
2. Изберг	3,8	1,37	5,2
3. Дербент	2,5	1,37	3,4
4. Сулак (гл.)	5,4	1,37	7,4
5. Крайновка	4,3	1,37	5,9
б) Равнинно-предгорная зона – 4 зона по характеру подстилающей поверхности			
6. Ю.Сухокумск	4,9	1,56	7,6
7. Кочубей	5,1	1,56	8,0
8. Терекли-мектеб	3,9	1,56	6,1
9. Кизляр	3,3	1,56	5,2
10. Бабаюрт	3,9	1,56	6,1
11. Хасавьюрт	4,4	1,56	6,9
12. Буйнакск	3,1	1,56	4,8
13. Сергокала	2,1	1,56	3,3
14. Леваша	2,1	1,56	3,3
15. Маджалис	2,0	1,56	3,1
1	2	3	4
16. Касумкент	1,4	1,56	2,2
в) Горная зона – 6 зона по характеру подстилающей поверхности			
17. Ахты	5,4	2,19	11,8
18. Лучек	6,3	2,19	13,8
19. Тлярата	1,7	2,19	3,7
20. Кумух	4,3	2,19	9,4
21. Сулак В.	3,9	2,19	8,5
22. Гуниб	1,1	2,19	2,4
23. Хунзах	2,7	2,19	5,9
24. Ботлих	3,3	2,19	7,2

Таблица П.А.10 – Технический ветроэнергетический ресурс Дагестана в приземном слое толщиной 50 м

Наименование метеостанции, к которой прилегает территория	Годовая выработка энергии с 1 км <sup>2</sup> территории, млн. кВт·ч	
	на высоте 10 м	на высоте 50 м
а) Прибрежная зона – 3 зона по характеру подстилающей поверхности		
1. Махачкала	5,43	11,9
2. Изберг	2,03	4,89
3. Дербент	0,58	1,39
4. Сулак (гл.)	5,73	12,2
5. Крайновка	2,93	6,86
Средние значения по прибрежной зоне	3,34	7,45
б) Равнинно-предгорная зона – 4 зона по характеру подстилающей поверхности		
6. Ю.Сухокумск	5,02	12,85
7. Кочубей	5,68	14,0
8. Терекли-мектеб	2,58	8,25
9. Кизляр	1,56	4,96
10. Бабаюрт	2,56	7,1
11. Хасавьурт	3,7	11,05
12. Буйнакск	1,3	3,94
13. Сергокала	0,40	1,31
14. Леваша	0,4	1,31
15. Маджалис	0,35	1,15
16. Касумкент	0,12	0,4
Средние значения по равнинно-предгорной зоне	2,15	6,03
в) Горная зона – 6 зона по характеру подстилающей поверхности		
17. Ахты	7,98	22,35
18. Лучек	11,12	23,15
19. Тлярата	0,28	1,77
20. Кумух	4,37	17,53
21. Сулак В.	3,26	12,9
22. Гуниб	0,08	0,45
23. Хунзах	1,11	5,57
24. Ботлих	2,0	8,78
Средние значения по горной зоне	3,77	11,56
В среднем по всему Дагестану	3,09	8,35

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Теплоаккумулирующие материалы и реакции

Таблица П.Б.1 – Эвтектический состав, температура и удельная теплота плавления двухкомпонентных эвтектических составов

№	Компонент		Состав нонвариантной точки				Т <sub>плав</sub> , °С	$\Delta H_{пл}^{эксн}$ , кДж/кг	Лит-ра
			мол. %		вес %				
	I	II	I	II	I	II			
1.	LiF	CaMoO <sub>4</sub>	83.7	16.3	37.8	62.2	738	770	49
2.	LiF	MgF <sub>2</sub>	67	33	45.8	54.2	746	857.7	362
3.	LiF	KCl	21	79	7.6	92.4	715	469.9	102
4.	NaF	KF	40	60	32.5	67.5	710	516.9	321
5.	LiF	NaCl	41.5	58.5	24	76	680	476.9	102
6.	NaCl	KCl	50	50	43.9	56.1	660	305.2	350
7.	LiF	NaF	60	40	48.1	51.9	652	710.8	321
8.	NaF	ZnF <sub>2</sub>	62.5	37.5	40.4	59.6	640	311.5	321
9.	KCl	BaCl <sub>2</sub>	57.1	42.9	32.3	67.7	648	174.4	350
10.	LiCl	NiCl <sub>2</sub>	84	16	63.2	36.8	620	305	321
11.	LiF	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48.5	51.5	24.8	75.2	595	594.5	102
12.	NaCl	NiCl <sub>2</sub>	68.1	31.9	49	51	583	387	321
13.	LiF	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	40	26.1	73.9	540	348.9	102
14.	LiCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75.8	24.2	64.2	35.8	510	339.7	102
15.	LiCl	MgF <sub>2</sub>	97.2	2.8	95.9	4.1	573	431	306
16.	LiF	KF	50	50	30.9	69.1	492	380.8	321
17.	LiF	RbF	43	57	15.8	84.2	475	230	102
18.	KCl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.5	51.5	39	61	456	447.7	102

19.	LiF	LiOH	20	80	21.3	78.7	430	733.6	321
20.	TiBr	CdBr <sub>2</sub>	41.9	58.9	42.6	57.4	376	155.5	365
21.	NaBr	CdBr <sub>2</sub>	53	47	30	70	370	142	365
22.	LiCl	KCl	58	42	44	56	354	220.8	211
23.	CdBr <sub>2</sub>	KBr	42.5	57.5	76.8	23.2	338	227.2	365
24.	NaF	NaNO <sub>3</sub>	3.5	96.5	1.8	98.2	304	172.5	321
25.	NaNO <sub>3</sub>	NaSO <sub>4</sub>	97	3	95.1	4.9	300	163.8	321
26.	KCl	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63	37	37.5	62.5	331	194	123
27.	LiNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	2	96.8	3.2	255	354	321
28.	LiNO <sub>3</sub>	NaCl	98	2	98.5	1.5	255	359	321
29.	LiCl	LiNO <sub>3</sub>	11.8	88.2	7.6	92.4	245	363.2	321
30.	LiNO <sub>3</sub>	NaCl	85.2	14.8	87.2	12.8	233	363.5	321
31.	LiNO <sub>3</sub>	NaCl	12.5	7.5	93.6	6.4	220	363	123
32.	SNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	36.3	63.7	39.6	60.4	164	80.9	102
33.	AgNO <sub>3</sub>	AgBr	78	22	76.2	23.8	155	75	102
34.	AgNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	62	38	73.3	26.7	132	94.62	102
35.	AgNO <sub>3</sub>	RbNO <sub>3</sub>	69.8	30.2	72.7	27.3	128	82.35	102
36.	NaCl	AlCl <sub>3</sub>	36.8	63.2	20.3	79.7	108	284.5	346



Таблица П.Б.2 – Характеристики кристаллогидратов, предлагаемых для использования в качестве фазопереходных ТАМ [45, 145, 166].

Кристаллогидраты	Химическая формула	Температура плавления, °С	Теплота плавления, кДж/кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Шестигидратный хлористый кальций	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29 - 39	174,4	1633,8
Десятигидратный углекислый натрий	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32 - 36	328	1441
Двенадцатигидратный динатрийфосфат	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	36	426	1521
Четырехгидратный азотнокислый кальций	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39 - 42	138,5	1826
Десятигидратный сернокислый натрий (глауберова соль)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	31 - 32	334	1553
Пятигидратный тиосульфат натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48 - 49	200,3	1666

Таблица П.Б.3 – Органические кристаллические вещества, перспективные для создания ТАМ [145]

№ п.п	Вещество	Температура плавления, °С	Удельная теплота фазового перехода, кДж/кг
1.	Эйкозан	36,9	284,2
2.	Генэйкозан	40,0	213,9
3.	Октадекан	28,9	303,3
4.	Ксилит	93,5	212,3
5.	Пентаэритрит	202,0	244,0
6.	Тетрабромпентаэритрит	158,0	48,06
7.	Монопальмитат пентаэритрита	33,0 - 146,0	39,8
8.	Тетрапальмитат пентаэритрита	40,0	74,0
9.	Тетрасалицилат пентаэритрита	117,0 - 146,0	148,0
10.	Карнаубский воск	62,9-72,0	115,3

11.	Канделлильский воск	60,0-68,0	175,2
12.	Семеновский воск	76,1-87,6	167,3
13.	Технический воск	72,6-87,2	146,9
14.	Буроугольный воск	73,9-89,0	138,8
15.	Торфяной воск	46,0-69,0	54,0
16.	Озокерит	58,5-76,0	140,6
17.	Вощина	46,0-54,0	100,4
18.	Полиэтиленовый воск	103,8-109,5	161,0
19.	Полиоксиметилен	145,0-170,0	344,0
20.	Полиэтиленгликольсебацнат-2	60,0 - 71,0	112,3
21.	Полиэтиленгликольадапинат	42,0-52,0	74,0
22.	Полиэтиленгликольоксалат	128,0-150,0	68,4
23.	Полиоксиэтилен-100000	59,0-71,0	116,0
24.	Полиоксиэтилен-125000	57,0-71,0	180,0
25.	Полиоксиэтилен-2000000	59,0-71,0	112,4
26.	Полиоксиэтилен-2000000 (WCR-301)	59,0-73,0	170,0
27.	Полиэтилены высокой плотности: R-B	127,5	226,3

Таблица П.Б.4 – Характеристики холодоаккумулирующих материалов [18, 19, 45, 145, 166, 311]

№ п/ п	Холодоаккумулирующий материал	Температура плавления, °С	Теплота плавления, кДж/кг	Величина переохлаж- дения, °С
1	H <sub>2</sub> O + 5,9%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O + 16,5%KHCO <sub>3</sub>	от -2 до -5,3	-	-
2	16 - 18%-ный водный раствор кислого карбоната калия и 1 - 20% многооснов- ный спирт	от -8,5 до -10	-	-
3	Эвтектический раствор этилендиамина и диметилсульфоксида	-5	220	-
4	19,5%-ный водный раствор хлорида ка- лия и 1 - 5% нитрата калия, натрия, ам- мония или алюминия	-12,4	-	-

5	Водный раствор сульфата натрия	-1,2	280	3
6	Водный раствор карбоната натрия	-2,1	280	5
7	Водный раствор бикарбоната натрия	-2,3	250	5
8	Водный раствор бикарбоната натрия и сульфата натрия	-2,4	230	3
9	Водный раствор сульфата магния	-4,8	215	5
10	Водный раствор сульфата цинка	-6,7	165	5
11	Водный раствор сульфата магния и цинка	-7,9	180	5
12	Водный раствор хлорида калия	-10,6	280	3
13	Водный раствор хлорида аммония	-15,2	290	5
14	Водный раствор хлорида стронция	-18,7	190	5
15	Водный раствор хлорида натрия	-21,2	220	5
16	Водный раствор хлорида натрия, хлорида калия и бикарбоната натрия	-23,5	225	4
17	Водный раствор роданида аммония	-25,2	265	3
18	Водный раствор нитрата магния	-31,9	145	5
19	На основе этилацетата	-85	120	5

Таблица П.Б.5 – Термодинамические характеристики аккумуляирования энергии за счет фотохимических реакций диссоциации [166]

Реакция	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\lambda_0$ , нм
	ккал/моль		
1. $\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{NO} + 1/2\text{O}_2$	8,3	13,5	435
2. $\text{NOCl}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{NO} + 1/2\text{Cl}_2$	4,8	9,0	637
3. $\text{AgCl}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{Ag}_{(\text{тв})} + 1/2\text{Cl}_2$	26,2	30,4	405
4. $\text{AgBr}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{Ag}_{(\text{тв})} + 1/2\text{Br}_2$	22,9	23,8	460
5. $\text{AgI}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{Ag}_{(\text{тв})} + 1/2\text{I}_2$	15,9	14,9	440
6. $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} \leftrightarrow 2\text{Ag}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2$	2,6	7,3	-
7. $\text{BiOCl}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{BiO}_{(\text{тв})} + 1/2\text{Cl}_2$	33,5	37,4	>350
8. $3/2\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{O}_{3(\text{г})}$	39,1	34,0	254
9. $\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	61,5	67,7	169

Примечание.  $\lambda_0$  - длина волны «красной» границы для фотохимической реакции.

Таблица П.Б.6 – Термодинамические характеристики термохимических процессов, предлагаемых для преобразования солнечной энергии в химическую в замкнутых системах [166]

Реакция	$\Delta G^{\circ}_{298}$	$\Delta H^{\circ}_{298}$	Т, К
	ккал/моль		
1. $\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	16,7	23,5	1030
2. $\text{NH}_3 \leftrightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	4,0	11,0	470
3. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	36,0	59,8	960
4. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	40,8	59,1	960
5. $\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	23,4	49,3	570
6. $\text{H}_2\text{SO}_4(98\%) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(60\%) + \text{H}_2\text{O}$	12	20	>400
7. $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	1,29	13,9	330

Примечание: Т - температура, при которой термодинамические потенциалы Гиббса для исходных реагентов и продуктов реакции равны.

Таблица П.Б.7 – Аккумуляция солнечной энергии в процессах переработки органических топлив [145, 166]

Процесс переработки (с указанием $\Delta H^{\circ}_{298}$ , ккал/моль)	Теплота сгорания, ккал/моль		Аккумулярованное количество тепловой энергии, $10^6$ , кДж/т углерода	Обогащение топлива энергией, %
	исходного топлива	продуктов переработки топлива		
Паровая конверсия угля: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 - 31,4$	94,0	125,4	12	33
Углекислотная конверсия угля: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - 41,2$	94,0	135,3	14	44
Паровая конверсия природного газа: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO} - 49,3$	191,8	241,0	13	26
Углекислотная конверсия природного газа:	191,8	250,9	15,5	31

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 59,1$				
Железопаровая переработка угля: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2 + 5,2$ $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 20,3$ $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 62,8$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 - 10,3$ $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 + 4,6$ $2\text{C} + 2\text{CO}_2 = 4\text{CO} - 82,5$				
$4\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO} + 4\text{H}_2 - 125,6$	94,0	125,4	12	33

Таблица П.Б.8 – Термодинамические характеристики реакций на основе использования воды и газов атмосферы, перспективных для фотокаталитического аккумулирования солнечной энергии [19, 166]

Реакция	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\lambda_0$ , нм	Т, К
	ккал/моль			
1. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	56,7	68,3	1008	> 5000
2. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{НСООН} + 1/2\text{O}_2$	68,4	64,5	836	
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{СН}_2\text{O} + \text{O}_2$	124,8	134,6	916	>10000
4. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$	118,2	135,9	969	~4000
5. $2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{СН}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2$	167,9	173,6	1025	
6. $2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{СН}_4 + 2\text{O}_2$	195,5	212,8	1176	> 10000
7. $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{С}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$	318,3	336,8	1077	-
8. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 1/6\text{С}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$	114,7	111,6	997	-
9. $3/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 3/4\text{O}_2$	81,1	91,4	1059	> 10000
10. $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	181,3	148,7	629	-

*Примечание.* Значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  приведены для жидких  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{НСООН}$ ,  $\text{СН}_3\text{OH}$ ,  $\text{С}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  и твердого  $\text{С}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; остальные соединения взяты газообразными;  $\lambda_0$  – пороговая длина волны для фотохимического процесса.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица П.В.1– Термодинамические свойства соединений и индивидуальных солей системы Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> [186, 191, 284 – 288, 309]

№	Компоненты	M г/моль	$\Delta H_{298}^0$ кДж/ГЭКВ	T <sub>пл</sub> , °C	P, кг/м <sup>3</sup>		$\Delta V/V$ %	$\Delta H_{пл}$		H(0), кДж/моль
					т.ф.	ж.ф.		кДж/кг	МДж/м <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	LiF	25,939	614,67	849	2630	1798	31,6	1043,6	1876	615,73
2	LiCl	42,394	408,36	610	2070	1493	27,9	465,8	695	408,618
3	LiBr	86,845	351,04	550	3460	2516	27,3	203,3	512	344,744
4	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109,9396	718,60	858	2220	1996	10,1	84,9	169	1423,59
5	NaF	41,9882	572,83	996	2790	1951	30,1	797,2	1555	574,21
6	NaCl	58,4428	411,41	801	2165	1545	28,6	482,5	745	410,81
7	NaBr	102,8938	361,19	747	3210	2325	27,6	254,7	592	354,03
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,0372	694,75	884	2700	2060	23,7	165,0	340	1376,40
9	KF	58,0967	566,10	858	2480	1897	23,5	505,6	959	568,4
10	KCl	74,5513	436,56	771	1990	1515	23,9	353,0	535	436,182
11	KBr	119,0023	393,48	734	2750	2111	23,2	214,5	453	386,312
12	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,3542	719,65	1069	2660	1860	30,1	211,3	393	1427,18
13	MgF <sub>2</sub>	62,3018	562,12	1263	3130	2420	22,7	933,5	2259	1120,29
14	MgCl <sub>2</sub>	95,2110	322,40	714	2320	1672	27,9	452,6	757	643,89
15	MgBr <sub>2</sub>	184,1130	262,34	711	3720	2607	29,9	213,6	557	511,98
16	MgSO <sub>4</sub>	120,3626	643,71	1137	2660	-	-	121,7	-	1277,42
17	Na <sub>3</sub> FSO <sub>4</sub>		937,22	784						
18	NaMgF <sub>3</sub>		571,26	1030						
19	K <sub>3</sub> FSO <sub>4</sub>		918,0							
20	KMgF <sub>3</sub>		656,5	1080						
21	KCaF <sub>3</sub>		593,17	1070						
22	KCaCl <sub>3</sub>		459,6	741						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
23	K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>		442.7	672						
24	Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>		497.3	897						
25	Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>		556.03	1003						
26	CaBaCl <sub>4</sub>		340.4	614						

Таблица П.В.2 – Полиномы, определяющие температурную зависимость функции  $H_T^0 - H_0^0$  [287, 288]; константы полиномов приняты из БД ИВТАНТЕРМО  $\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = h_1 + h_2/x^2 + h_3/x + h_4 \times x + h_5 \times x^2 + h_6 \times x^3$ , Дж/(моль·К)  
 $x = 10^{-4} \times T$

LiF(c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 1122 Tmax 1122 3500 h1 4,4561E+1 6,38E+1 h2 6,17E-3 0,0E+0 h3 -9,497756E-1 5,863E-1 h4 6,751E+1 0,0E+0 h5 5,793333E+1 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0	LiCl(c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 883 Tmax 883 3200 h1 4,5568E+1 6,32E+1 h2 2,987E-3 0,0E+0 h3 -6,149898E-1 5,92957E-1 h4 9,6965E+1 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0
LiBr(c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 823 Tmax 823 3200 h1 4,0706E+1 6,53E+1 h2 -1,205E-3 0,0E+0 h3 -2,414366E-1 3,68194E-1 h4 1,3027E+2 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 848 1131 Tmax 848 1131 3500 h1 -6,44732E+2 2,18E+2 2,05E+2 h2 -1,10716E-1 0,0E+0 0,0E+0 h3 1,34355E+1 -5,015507E+0 -2,615223E+0 h4 1,765899E+4 0,0E+0 0,0E+0 h5 -1,869579E+5 0,0E+0 0,0E+0 h6 7,859968E+5 0,0E+0 0,0E+0
NaF(c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 1269 Tmax 1269 3800 h1 6,0378E+1 7,01E+1 h2 9,155E-3 0,0E+0 h3 -1,202378E+0 9,867132E-1 h4 -8,1885E+1 0,0E+0 h5 6,089E+2 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0	NaCl(c) $[H(T)-H(0)]/T=h_1+h_2/x^2+h_3/x+h_4*x+h_5*x^2+h_6*x^3$ , $x=T/10000$ (J/mol) Tmin 298,15 1074 Tmax 1074 3400 h1 4,7121E+1 6,79E+1 h2 -2,09E-4 0,0E+0 h3 -3,798445E-1 1,083573E+0 h4 3,6095E+1 0,0E+0 h5 3,718667E+2 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0

<p>NaBr(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1020 Tmax 1020 3400 h1 4,3845E+1 6,8E+1 h2 -1,32E-3 0,0E+0 h3 -1,94154E-1 1,007636E+0 h4 1,01455E+2 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>	<p>Na2SO4(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 458 514 1157 Tmax 458 514 1157 3500 h1 1,08829E+2 1,08829E+2 2,08118E+2 2,04E+2 h2 1,2098E-2 1,2098E-2 0,0E+0 0,0E+0 h3 -1,819377E+0 -1,789378E+0 -2,975718E+0 -2,115931E+0 h4 5,504E+2 5,504E+2 -6,57355E+2 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 4,411767E+3 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0 0,0E+0 0,0E+0</p>
<p>KF(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1131 Tmax 1131 3400 h1 4,8273E+1 7,03E+1 h2 2,807E-3 0,0E+0 h3 -5,911705E-1 5,735939E-1 h4 6,498E+1 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>	<p>KCl(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1044 Tmax 1044 3400 h1 4,4008E+1 7,2E+1 h2 2,0E-6 0,0E+0 h3 -2,952922E-1 5,352399E-1 h4 1,65825E+2 0,0E+0 h5 -1,1997E+3 0,0E+0 h6 5,7125E+3 0,0E+0</p>
<p>KBr(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1007 Tmax 1007 3400 h1 4,3241E+1 6,95E+1 h2 -2,607E-3 0,0E+0 h3 -7,465048E-2 8,778642E-1 h4 1,05585E+2 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>	<p>K2SO4(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 857 1342 Tmax 857 1342 3500 h1 9,6928E+1 -2,87152E+2 2,0E+2 h2 4,049E-3 -1,399339E+0 0,0E+0 h3 -1,064908E+0 4,136361E+1 -2,142301E-1 h4 6,55495E+2 1,698825E+3 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0 0,0E+0</p>
<p>MgF2(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1536 Tmax 1536 4200 h1 7,781E+1 9,48E+1 h2 1,5495E-2 0,0E+0 h3 -1,865608E+0 1,953423E+0 h4 2,025E+1 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>	<p>MgCl2(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 987 Tmax 987 2900 h1 7,5655E+1 8,8144E+1 h2 6,44E-3 -5,92E-2 h3 -1,138985E+0 3,089286E+0 h4 4,9875E+1 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>
<p>MgBr2(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 984 Tmax 984 2700 h1 7,5868E+1 1,0E+2 h2 5,535E-3 0,0E+0 h3 -9,509865E-1 1,241698E+0 h4 6,0E+1 0,0E+0 h5 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0</p>	<p>MgSO4(c) [H(T)-H(0)]/T=h1+h2/x^2+h3/x+h4*x+h5*x^2+h6*x^3, x=T/10000 (J/mol)</p> <p>Tmin 298,15 1283 1410 Tmax 1283 1410 2000 h1 8,518E+1 1,55E+2 1,55E+2 h2 1,1671E-2 0,0E+0 0,0E+0 h3 -1,762811E+0 -4,517495E+0 -3,057504E+0 h4 4,37875E+2 0,0E+0 0,0E+0 h5 -6,608333E+2 0,0E+0 0,0E+0 h6 0,0E+0 0,0E+0 0,0E+0</p>



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Некоторые термодимические реакции (с  $-\Delta H_{\text{реакц}}^0 > 200 \text{ кДж/моль}$ ) при  $T=298,15\text{К}$  в системе  $\text{Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO}_4$

без комплексообразования с указанием относительных объемных расширений

<b>Тройные взаимные системы, К//А 2//2, маска 0-1</b>		$-\Delta H_{\text{реакц}}^0$ , кДж/моль	$\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{отн}}$ , %
$2\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{KBr} + \text{MgF}_2$	244,14	-7,8
$2\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= 2\text{KCl} + \text{MgF}_2$	211,97	-4,4
<b>Четверные взаимные системы, К//А 3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$\text{LiBr} + 3\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	343,97	-3,8
$\text{LiCl} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{KCl} + \text{MgF}_2$	297,59	-0,3
$\text{LiBr} + 3\text{NaF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{NaBr} + \text{MgF}_2$	226,91	-10,4
$2\text{NaF} + 2\text{KF} + 2\text{MgSO}_4$	$= \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	218,54	-8
$\text{NaF} + \text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{NaBr} + \text{KBr} + \text{MgF}_2$	213,94	-10
$\text{LiCl} + 3\text{NaF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{NaCl} + \text{MgF}_2$	201,95	-6
<b>К//А 2//3, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	456,11	-12,2
$4\text{KF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	377,39	-2
$4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	345,22	1,4
$4\text{NaF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + 2\text{MgF}_2$	315,17	-20,4
$2\text{KF} + 2\text{KCl} + 2\text{MgBr}_2$	$= 4\text{KBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgCl}_2$	276,31	-11,2
$2\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgBr}_2$	$= 4\text{NaBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgSO}_4$	266,24	-10,6
<b>Пятерные взаимные системы, К//А 2//4, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$6\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{MgF}_2$	589,36	-6,4
$6\text{NaF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{MgF}_2$	382,46	-34,2
$2\text{NaF} + 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{MgBr}_2$	$= 6\text{NaBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	284,59	-14,6
$2\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgSO}_4$	247,89	-6,6

<b>К//А 4//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
LiBr + NaF + 2KF + MgBr <sub>2</sub>	= LiF + NaBr + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	294,35	-6
2LiF + NaF + KF + 2MgBr <sub>2</sub>	= 2LiBr + NaBr + KBr + 2MgF <sub>2</sub>	271,79	-25,8
LiCl + NaF + 2KF + MgCl <sub>2</sub>	= LiF + NaCl + 2KCl + MgF <sub>2</sub>	255,08	-2,2
2LiF + NaF + KF + 2MgCl <sub>2</sub>	= 2LiCl + NaCl + KCl + 2MgF <sub>2</sub>	242,37	-18,9
<b>К//А 3//3, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
3NaF + 3KF + 2MgCl <sub>2</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= 3NaCl + KCl + 2KBr + 3MgF <sub>2</sub>	598,96	-22,3
4NaF + 2KF + MgCl <sub>2</sub> + 2MgBr <sub>2</sub>	= 2NaCl + 2NaBr + 2KBr + 3MgF <sub>2</sub>	584,94	-28,2
NaF + KF + KCl + MgBr <sub>2</sub>	= NaCl + NaBr + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	582,27	17,9
5NaF + KF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3MgBr <sub>2</sub>	= 3NaBr + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3KBr + 3MgF <sub>2</sub>	578,56	-49,6
3LiBr + 5KF + MgBr <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub>	= LiF + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5KBr + 2MgF <sub>2</sub>	568,05	-26,2
3NaF + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3KF + 3MgCl <sub>2</sub>	= 5NaCl + KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3MgF <sub>2</sub>	566,32	-3,1
4NaF + 4KF + MgBr <sub>2</sub> + 3MgSO <sub>4</sub>	= 2Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2KBr + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4MgF <sub>2</sub>	549,14	-29,6
LiF + KF + KCl + MgBr <sub>2</sub>	= LiCl + LiBr + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	527,23	15,4
3LiCl + 5KF + MgCl <sub>2</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= LiF + 2LiBr + 5KCl + 2MgF <sub>2</sub>	522,07	-7,9
4NaF + 4KF + MgCl <sub>2</sub> + 3MgSO <sub>4</sub>	= 2Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4MgF <sub>2</sub>	517	-26,2
5NaF + KF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3MgCl <sub>2</sub>	= 3NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3KCl + 3MgF <sub>2</sub>	503,56	-38,5
3LiCl + 5KF + MgCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub>	= LiF + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5KCl + 2MgF <sub>2</sub>	493,19	-22,5
3NaF + 3KF + 2MgCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub>	= 3NaCl + KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3MgF <sub>2</sub>	486,9	-8,7
LiF + NaF + NaCl + MgBr <sub>2</sub>	= LiCl + LiBr + 2NaBr + MgF <sub>2</sub>	481,07	12,9
LiBr + NaF + NaBr + 2KCl	= LiF + LiCl + 2NaCl + 2KBr	474,63	30,3
3LiF + 3KF + 2MgCl <sub>2</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= 3LiCl + KCl + 2KBr + 3MgF <sub>2</sub>	464,29	-28,9
3LiF + 3KF + MgCl <sub>2</sub> + 2MgBr <sub>2</sub>	= 3LiBr + 2KCl + KBr + 3MgF <sub>2</sub>	453,71	-32
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4KF + 2MgCl <sub>2</sub>	= 2NaCl + 2KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2MgF <sub>2</sub>	441,14	7
3LiBr + 3KF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= LiF + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5KBr + MgF <sub>2</sub>	427,15	-32
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + MgCl <sub>2</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= LiBr + 2NaCl + 2MgSO <sub>4</sub>	422,78	-38,6
LiCl + LiBr + 4KF + MgBr <sub>2</sub>	= 2LiF + KCl + 3KBr + MgF <sub>2</sub>	420,74	0,3
2NaF + NaCl + 2KF + 2MgBr <sub>2</sub>	= 3NaBr + KCl + KBr + 2MgF <sub>2</sub>	420,74	-20,3
2NaF + 2KF + MgCl <sub>2</sub> + MgBr <sub>2</sub>	= 2NaCl + 2KBr + 2MgF <sub>2</sub>	410,02	-16

$2\text{NaF} + 2\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaBr} + 2\text{KCl} + 2\text{MgF}_2$	395,74	-16,6
$4\text{LiF} + 2\text{KF} + \text{MgCl}_2 + 2\text{MgBr}_2$	$= 2\text{LiCl} + 2\text{LiBr} + 2\text{KBr} + 3\text{MgF}_2$	391,18	-36,2
$\text{LiCl} + \text{LiBr} + 4\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= 2\text{LiF} + 3\text{KCl} + \text{KBr} + \text{MgF}_2$	388,6	3,7
$2\text{NaF} + \text{NaBr} + 2\text{KF} + 2\text{MgCl}_2$	$= 3\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	385,02	-12,3
$\text{LiCl} + \text{NaF} + \text{NaCl} + 2\text{KBr}$	$= \text{LiF} + \text{LiBr} + 2\text{NaBr} + 2\text{KCl}$	381,65	28,9
$2\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KF} + 2\text{MgCl}_2$	$= 4\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	377,38	3,2
$4\text{NaF} + 2\text{KF} + \text{MgCl}_2 + 2\text{MgSO}_4$	$= 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{MgF}_2$	375,6	-16,2
$3\text{LiBr} + 5\text{NaF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{LiF} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 5\text{NaBr} + 2\text{MgF}_2$	372,95	-37,2
$4\text{NaF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	364,62	-39,6
$3\text{NaF} + \text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= \text{NaCl} + 2\text{NaBr} + \text{KCl} + 2\text{MgF}_2$	363,86	-18,5
$3\text{LiCl} + 5\text{NaF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + 2\text{LiBr} + 5\text{NaCl} + 2\text{MgF}_2$	362,67	-17,4
$2\text{LiBr} + 3\text{KF} + \text{KCl} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + \text{LiCl} + 4\text{KBr} + \text{MgF}_2$	358,21	-3,9
$3\text{LiF} + 3\text{NaF} + 2\text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 3\text{LiCl} + \text{NaCl} + 2\text{NaBr} + 3\text{MgF}_2$	354,37	-35,2
$3\text{LiCl} + 3\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 5\text{KCl} + \text{MgF}_2$	352,29	-28,3
$3\text{LiF} + 3\text{NaF} + \text{MgCl}_2 + 2\text{MgBr}_2$	$= 3\text{LiBr} + 2\text{NaCl} + \text{NaBr} + 3\text{MgF}_2$	350,93	-38
$4\text{NaF} + 2\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 4\text{NaCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	346,26	-19,8
$2\text{LiBr} + 2\text{NaF} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgBr}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 6\text{NaBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgSO}_4$	340,6	-23,6
$3\text{LiBr} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 2\text{LiCl} + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	340,31	-0,6
$2\text{NaF} + 2\text{KF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	330,6	-21,6
$3\text{NaF} + \text{NaCl} + 3\text{KF} + 3\text{MgSO}_4$	$= 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{MgF}_2$	328,06	-19,9
$2\text{LiF} + 2\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{LiCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	320,24	-20,4
$\text{LiBr} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 2\text{KCl} + \text{KBr} + \text{MgF}_2$	311,83	-0,4
$2\text{LiF} + \text{LiCl} + 2\text{KF} + 2\text{MgBr}_2$	$= 3\text{LiBr} + \text{KCl} + \text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	309,66	-23,5
$4\text{LiBr} + 2\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{KBr} + \text{MgF}_2$	307,26	-50,6
$2\text{LiF} + 2\text{LiBr} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgBr}_2$	$= 2\text{Li}_2\text{SO}_4 + 6\text{NaBr} + \text{MgF}_2 + \text{MgSO}_4$	305,02	-40,2
<b>Шестерные взаимные системы, К//А 3//4, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaCl} + 2\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	458,52	3,6
$2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{KF} + 2\text{MgCl}_2$	$= 4\text{NaCl} + 2\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	440,17	7,6
$2\text{LiCl} + 4\text{KF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	424,46	-30

$2\text{LiBr} + 4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	420,29	-26,8
$2\text{NaCl} + 4\text{KF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	374,98	-17,8
$2\text{NaBr} + 4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	356,63	-13,8
$2\text{NaBr} + 4\text{KF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	$= 2\text{NaCl} + 2\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgF}_2$	359,04	2
$4\text{NaF} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + 2\text{MgF}_2$	324,16	-51,4
$4\text{NaF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{MgF}_2$	312,76	-36,2
$4\text{LiBr} + 2\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$	$= 2\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{KBr} + \text{MgF}_2$	315,05	-32,8
$2\text{LiCl} + 4\text{NaF} + \text{MgBr}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + 2\text{MgF}_2$	283,52	-38,2
$2\text{LiBr} + 2\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{KBr} + \text{MgF}_2$	287,04	-32,6
$2\text{LiBr} + 4\text{NaF} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + 2\text{MgF}_2$	279,36	-35
$4\text{LiCl} + 2\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{LiBr} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{KCl} + \text{MgF}_2$	263,19	-35,6
$4\text{NaCl} + 2\text{KF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgBr}_2$	$= 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{KCl} + \text{MgF}_2$	227,90	-24,2
$3\text{LiBr} + 2\text{KF} + \text{KCl} + \text{MgSO}_4$	$= \text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	222,33	-22,5
<b>К//А 4//3, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$\text{LiF} + \text{NaF} + 2\text{KCl} + \text{MgBr}_2$	$= 3\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{KBr} + \text{MgF}_2$	569,58	18,8
$\text{LiCl} + \text{NaCl} + 2\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= 3\text{LiBr} + \text{NaBr} + \text{KCl} + \text{MgF}_2$	477,72	22,7
$\text{LiF} + \text{NaF} + 2\text{KBr} + \text{MgCl}_2$	$= 3\text{LiBr} + \text{NaBr} + \text{KCl} + \text{MgF}_2$	338,88	20,1
$2\text{LiF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KF} + 2\text{MgCl}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{KCl} + 2\text{MgF}_2$	323,63	-29,2
$\text{LiCl} + \text{NaBr} + 3\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + \text{NaCl} + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	325,94	-3,4
$\text{LiBr} + 2\text{NaBr} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 2\text{NaCl} + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	314,69	0,2
$\text{LiBr} + 3\text{NaCl} + 3\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{NaBr} + 3\text{KCl} + \text{MgF}_2$	312,31	-4,7
$\text{LiCl} + 3\text{NaBr} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + 3\text{NaCl} + 3\text{KBr} + \text{MgF}_2$	307,59	0,6
$\text{LiCl} + 2\text{NaCl} + 3\text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{LiF} + 2\text{NaBr} + 3\text{KCl} + \text{MgF}_2$	305,21	-4,3
$\text{LiBr} + \text{NaCl} + 3\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{LiF} + \text{NaBr} + 3\text{KCl} + \text{MgF}_2$	293,96	-0,7
<b>Семерные взаимные системы, К//А 4//4, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>			
$2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KF} + \text{MgBr}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{KBr} + \text{MgF}_2$	475,71	-19,7
$2\text{LiBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBr} + \text{KCl} + \text{MgF}_2$	407,85	-17,8
$2\text{LiBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KF} + \text{MgCl}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{KBr} + \text{MgF}_2$	289,46	-16,8
$2\text{LiBr} + 2\text{NaF} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$	$= \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBr} + 2\text{KCl} + \text{MgF}_2$	209,66	-37

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Термохимические реакции ( $\Delta H_{реакц}^0 > 200$  кДж/моль) в зависимости от температуры во взаимных системах, входящих в МКС Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO<sub>4</sub> без комплексообразования

	$-\Delta H_{реакц}$ , кДж/моль	Температура, при кото- ром наступа- ет $-\Delta H_{реакц, макс}$ , К
<b>Тройные взаимные системы, К//А 2//2, маска 0-1</b>		
2KF + MgBr <sub>2</sub> = 2KBr + MgF <sub>2</sub>	244,14	T= 298
2KF + MgCl <sub>2</sub> = 2KCl + MgF <sub>2</sub>	211,97	T= 298
<b>Четверные взаимные системы, К//А 3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
2NaF + 2KF + 2MgSO <sub>4</sub> = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2MgF <sub>2</sub>	210,16	T= 539
NaF + KF + MgBr <sub>2</sub> = NaBr + KBr + MgF <sub>2</sub>	207,91	T= 298
NaF + KF + MgCl <sub>2</sub> = NaCl + KCl + MgF <sub>2</sub>	182,53	T= 298
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2MgBr <sub>2</sub> = 2LiBr + 2NaBr + 2MgSO <sub>4</sub>	129,24	T= 502
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2MgCl <sub>2</sub> = 2LiCl + 2NaCl + 2MgSO <sub>4</sub>	105,99	T= 454
LiBr + 3KF + MgBr <sub>2</sub> = LiF + 3KBr + MgF <sub>2</sub>	333,04	T= 298
<b>Семерная взаимная система, К//А 4//4, маски 0-1, 00-11, 10-11</b>		
2LiBr + 2NaCl + 2KF + MgSO <sub>4</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + 2KCl + MgF <sub>2</sub>	200,05	T= 298
2LiBr + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2KF + MgCl <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaCl + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	291,45	T= 298
2LiBr + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KF + MgCl <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + KCl + MgF <sub>2</sub>	406,98	T= 298
2LiBr + 2NaF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaCl + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	229,65	T= 298
2LiBr + 2NaF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + 2KCl + MgF <sub>2</sub>	216,38	T= 298
2LiCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KF + MgBr <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaCl + KBr + MgF <sub>2</sub>	471,15	T= 298
2LiCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2KF + MgBr <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + 2KCl + MgF <sub>2</sub>	282,35	T= 298
2LiCl + 2NaF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgBr <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaCl + 2KBr + MgF <sub>2</sub>	233,82	T= 298
2LiCl + 2NaF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgBr <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaBr + 2KCl + MgF <sub>2</sub>	220,55	T= 298

## Акты внедрения



Утверждаю:  
Начальник ГУДП ДСУ-1  
Гереев А.М.  
\_\_\_\_\_ 200 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

26 августа 2002 г. составлен настоящий акт в том, что в ГУДП ДСУ-1 внедрены и переданы в промышленную эксплуатацию (промышленное производство) предложенный в работе Бабаева Б.Д. 12.03.2002 г. «Солнечный коллектор», содержащий корпус из асфальтобетонных стенок и основания на выемке грунта на склоне горы, поперечно гофрированную прозрачную стенку и фазопереходный теплоаккумулирующий материал между ней и асфальтобетонным основанием для получения горячей воды для автономных потребителей-строителей автодорог.

**1. Результаты и технико-экономические показатели.**

При получении горячей воды за счет солнечной энергии данным устройством обеспечивается достаточно полное поглощение солнечных лучей, повышается степень использования возобновляемых источников энергии, теплоаккумулирующей способности, снижается тепловые потери и энергозатраты, повышается стабильность обеспечения горячей водой строителей и комфортность условий проживания.

**2. Годовой гарантированный экономический эффект:**

На единицу внедрения (агрегат, процесс) 24600 рублей.

**3. Предложения о дальнейшем внедрении работы:**

Подобные устройства рекомендуются к широкому внедрению.

**4. Полные фактические затраты на внедрение 33000 руб.**


Представитель организации -  
разработчика

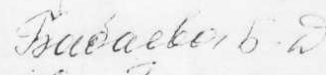
Представители внедрившей  
организации

Проректор ДГУ \_\_\_\_\_

Начальник ПТО ДСУ-1

Научн. руководитель:

 Бабаев Б.Д.

  
12 10 001

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. ген. директора «Агропромстрой»

Омаров А. О.

2002 г.



## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

28 августа 2002 г. составлен настоящий акт в том, что в

«Агропромстрой»

(наименование предприятия или организации с указанием конкретных объектов внедрения)

внедрены и переданы в промышленную эксплуатацию (промышленное производство) предложенная в работе Бабаева Б. Д.

12.03. 2001 г.

(месяц и год передачи)

«Гелиосушилка для сушки фруктов и овощей», включающая лотки в раме с ячейками для плотной установки лотков, над каждым лотком прикреплена откидная крышка, выполненная в виде рамы с укрепленным на ней светопропускаемым материалом. Лотки установлены под углом к горизонту, снабжены поперечными буртиками, а к днищу лотков прикреплены контейнеры, заполненные фазопереходным теплоаккумулирующим материалом, снизу сушилка открыта вентиляционными отверстиями, а сверху соединена с вытяжной трубой, в котором установлена заслонка.

## 1. Результаты и технико-экономические показатели.

Расширение арсенала средств для переработки сельскохозяйственного сырья, повышение эффективности и экономичности сушки за счет сокращения времени сушки, увеличения срока хранения и сохранения качества.

2. Годовой гарантированный экономический эффект: на единицу внедрения (агрегат, процесс) 4500 рублей.

3. Предложения о дальнейшем внедрении работы:

Подобные устройства рекомендуются к широкому внедрению

4. Полные фактические затраты на внедрение 5000руб

Представители организации-разработчика

Проректор ДГУ \_\_\_\_\_

Представители внедрившей организации

Нач. ПТО \_\_\_\_\_

Науч. руководитель:

Бабаев Б. Д.

Бабаева Б. Д.

Нач. УИ ДГУ

12.10.04 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

ген. директор ИТЦ

«Новые материалы и технологии»

профессор Биалов Б. А.

«15» сентября 2014 г.

## АКТ

## об использовании результатов НИР

Мы, представители ИТЦ «Новые материалы и технологии» к.т.н. Шабанов Ш. Ш., к.физ.-мат. наук Шихкеримов Ш. М., аспирант Ахмедов Р.Р., настоящим актом подтверждаем, что эвтектический состав, разработанный на основе многокомпонентной системы  $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaNO}_3$  внедрены в практику научных исследований в качестве составов для аккумулирования тепловой энергии в системах солнечного теплоснабжения.

Шабанов Ш. Ш.

Шихкеримов Ш. М.

Ахмедов Р. Р.



"УТВЕРЖДАЮ:

ОНИИЦ НО "ИВТАН", РАН.

Зам. директора по научной работе



Мустафаев Н.Б.

9 апреля 1996г.

## А К Т

об использовании результатов НИР.

Мы, представители "Объединенного научно-исследовательского и производственного центра научного объединения института высоких температур /ОНИИЦ НО "ИВТАН"/, РАН, зав. лабораторией № 302, к.т.н. Ригер П.Н., с.н.с., к.х.н. Дибиров М.А., с.н.с., к.т.н. Пархаданов М.М., м.н.с. Магомедов М.М., настоящим актом подтверждаем, что составы разработанные на базе многокомпонентных систем  $Li_2F_2 - CaF_2 - BaMoO_4$ ,  $Li_2F_2 - LiBaF_3 - Na_2F_2 - CaF_2 - BaMoO_4$  внедрены в практику научных исследований в качестве составов для градуировки установок по температурам фазовых переходов и эталонов при расчете теплот фазовых переходов.

Ригер П.Н.

Дибиров М.А.

Пархаданов М.М.

Магомедов М.М.