



ISJAEЕ

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

№ 21 (185)
2015

ISSN 1608-8298

Выходит 2 раза в месяц
Издается с июля 2000 г.



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. Л. ГУСЕВ

Руководитель группы компаний «Водород»

А/я 683, 687, Саров, Нижегородская обл., 607183, Россия

Тел.: +7(83130) 94472, 63107, 91846, 90708, +79047884477; факс: +7 (83130) 63107, 90708 E-mail: gusev@hydrogen.ru

НАУЧНЫЙ СОВЕТ

С.М. Алдошин, акад. РАН (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия), зам. главного редактора ISJAEЕ

О.М. Алифанов, чл.-корр. РАН (МАИ, Москва, Россия)

Р.А. Амерханов, д-р техн. наук, проф. (Кубанский гос. аграрный университет, Краснодар, Россия)

В.М. Андреев, проф. (ФТИ им. Иоффе, С.-Петербург, Россия)

В.М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Ереванский государственный университет, Ереван, Армения)

А.М. Архаров, д-р техн. наук (МГТУ им. Баумана, Москва, Россия)

Э.А. Бекпиров, д-р техн. наук (ИВЭ НАН Украины, Киев, Украина)

Дж. О'М. Бокрис, проф. (Гейнсвилль, США)

В.М. Бузник, акад. РАН (ИТЦ РАН, Москва, Россия)

В.А. Бутузов, д-р техн. наук («Южгестепло», Краснодар, Россия)

Т.Н. Везируглу, д-р, проф., президент МАВЭ, зам. гл. ред. ISJAEЕ

Е.А. Везируглу, д-р, проф., главный редактор International Journal of Hydrogen Energy (IJHE)

А.Г. Галеев, проф. (ФКП НИЦ РКП, Сергиев Посад, Россия)

А.А. Гарибов, д-р хим. наук (ИРП НАН Азербайджана)

С.А. Григорьев, д-р техн. наук (Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия)

Е.А. Гудилин, член-корр. РАН (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия), зам. главного редактора ISJAEЕ

Ю.А. Добровольский, д-р хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)

А.М. Домашенко, канд. техн. наук (ОАО «Криогенмаш», Москва, Россия)

В.В. Елистратов, д-р техн. наук (НОЦ «Возобновляемые источники энергии» СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия)

О.Н. Ефимов, канд. хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)

А.З. Жук, д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)

Г.И. Исаков, д-р физ.-мат. наук (Институт физики НАН Азербайджана, Азербайджан), зам. главного редактора ISJAEЕ

А.Г. Забродский, чл.-корр. РАН (ФТИ им. Иоффе, С.-Пб, Россия)

Ю.К. Завалишин, д-р техн. наук (НИЯУ МИФИ, Саров, Россия)

Ю.П. Зайков, д-р хим. наук (УрФУ)

М.А. Казарян, акад. НАН Армении (Ереван, Армения)

Я. Клеперис, д-р физ.-мат. наук (Латвийский университет, Рига, Латвия)

А.С. Коротеев, акад. РАН (ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия)

Б.Н. Кузык, член-корр. РАН (НИК НЭП, Москва, Россия)

С.О. Кудря, д-р техн. наук (ИВЭ НАН Украины, Киев)

В.В. Куршева, канд. хим. наук (НТЦ «ТАТА», Саров, Россия)

А.М. Липанов, акад. РАН (УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия)

В.М. Лятхер, д-р техн. наук (New Energetics, Кливленд, США)

В.А. Лопота, член-корр. РАН (РКК «Энергия» им. С.П. Королева, Россия)

В.В. Лушин, акад. РАН (МГУ, Москва, Россия)

М. Лутовац, акад, проф. (ФПИМ Университет «УНИОН», Белград, Сербия)

Ч. Марчетти, проф. (Снеци, Италия)

Г.А. Месяц, акад. РАН (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия)

Н.Н. Мхитарян, чл.-корр. НАН Украины (ИВЭ НАН Украины, Киев)

В.Е. Накоряков, акад. РАН (Институт теплофизики СОРАН, Новосибирск-90, Россия)

И.М. Неклюдов, акад. НАН Украины (Харьковский физико-технический институт, Харьков, Украина)

В.Н. Пармон, акад. РАН (Институт катализа им. Г.К. Борескова СОРАН, Новосибирск, Россия)

А.М. Пенджиев, д-р с.-х. наук (Туркменский гос. архитектурно-строительный институт, Ашхабат, Туркменистан)

Н.Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

О.С. Попель, д-р техн. наук (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия)

В.Я. Полкова, д-р хим. наук (АО «Байер», Москва, Россия)

М.А. Прелас, проф. (У-т Миссури-Коламбия, Коламбия, США)

В.С. Рачук, д-р техн. наук, проф. (ОАО «Конструкторское бюро химавтоматики», Воронеж, Россия)

П.Ф. Рзаев, д-р техн. наук (ИРП НАН Азербайджана)

Ю.А. Рыжов, акад. РАН (МИУ, Москва, Россия)

В.Ф. Резцов, чл.-корр. НАНУ (ИВЭ НАН Украины, Киев)

О.М. Саламов, канд. физ.-мат. наук (ИРП НАН Азербайджана)

П. Сан-Грегуйар, проф. (Университет Тулон-Вара, Франция), зам. главного редактора ISJAEЕ

Е.В. Соломин, д-р техн. наук (Южно-Уральский гос. университет, Челябинск, Россия)

А.Я. Столяревский, д-р техн. наук (Центр КОРТЭС, Россия), зам. главного редактора ISJAEЕ

А.В. Стрелец, канд. техн. наук (ФГБНУ «Дирекция научно-техн. программ», Москва, Россия)

Б.П. Тарасов, канд. хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)

Ю.А. Трутнев, акад. РАН (РФЯЦ – ВНИИЭФ, Саров, Россия), зам. главного редактора ISJAEЕ

В.Е. Фортвов, Президент РАН (ОИВТ РАН, Москва, Россия)

М.Д. Хэмpton, д-р, проф. (Университет Центральной Флориды, США), зам. главного редактора ISJAEЕ

А.Ю. Цивадзе, акад. РАН (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия)

Ю.Н. Шалимов, д-р техн. наук (ВГТУ, Воронеж, Россия)

А.Р. Щекин, ведущий сотрудник (ИВЭ НАН Украины, Киев), зам. главного редактора ISJAEЕ

С.Е. Щеклеин, д-р техн. наук, проф. (УрФУ, Россия)

Импакт-фактор РИНЦ с учетом переводной версии (2014) – 0,577; двухлетний импакт-фактор РИНЦ (2014) – 0,555.

Журнал зарегистрирован Международным центром ЮНЕСКО в 2000 г. (название: "Al'ternativnaâ énergetika i ècologîâ", краткое название: "Al'tern. énerg. ècol."), ISSN 1608-8298. Тематика журнала одобрена Международной ассоциацией водородной энергетики (МАВЭ) и Международным центром развития водородной энергетики Департамента по вопросам промышленного развития ООН (UNIDO-ICHET). Журнал включен в диссертационный перечень ВАК.

Журнал индексируется в Google Scholar (GS - 18000); в Российском индексе научного цитирования (РИНЦ - 2462).

Общее число цитирований по годам (РИНЦ): 2011 - 222; 2012 - 353; 2013 - 452; 2014 - 835. Индекс Хирша за 10 лет - 10; индекс Херфиндала по организациям авторов - 261

Журнал включен в базу данных CROSSREF (Цифровой идентификатор DOI) в 2014 г.

Награды журнала: Медаль Рентгена (2007 г.), Диплом Фонда им. В.И. Вернадского и Комитета по экологии Государственной Думы ФС РФ (2007 г.), Премия "Российский Энергетический Олимп - 2008". Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

Журнал включен в каталог: "Роспечать" (индекс 20487), Объединенный каталог "Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы" (индекс 41935), "Интерпочта-2003".

Полные электронные версии статей представлены на сайте Научной электронной библиотеки <http://e-library.ru>, на сайте Международного научного журнала АЭЭ <http://isjaee.hydrogen.ru>, а также на сайте Международного научного и образовательного портала "Водород" <http://www.hydrogen.ru>.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство ПИ № ФС77-21881) от 14 сентября 2005 г.

Показатель Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 9740. Место Международного научного журнала АЭЭ в общем рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 291; по тематике «Охрана окружающей среды. Экология человека» – 7; по тематике «Энергетика» – 1

Переводная версия журнала включена в Scopus и Web of Science. Транслитерация списка литературы по ISO 9:1995.



ISJAEЕ

№ 21 (185)
2015



EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF A. L. GUSEV

Leader of «Hydrogen» Group of Companies

Post Box Office 683, 687, Sarov, Nizhny Novgorod region, 607183 Russia

Phone: +7(83130)94472, 63107, 90708, 91846, +79047884477; Fax: +7 (83130) 63107, 90708

E-mail: gusev@hydrogen.ru

SCIENTIFIC EDITORIAL BOARD

S.M. Aldoshin, Acad. RAS (IPCP RAS, Chernogolovka, Russia),
deputy editor-in-chief of ISJAE
O.M. Alifanov, Member Corr. RAS (MAI, Moscow, Russia)
R.A. Amerkhanov, Prof. (Kuban State Agrarian University,
Krasnodar, Russia)
V.M. Andreev, Prof. (A.F. Ioffe PhTI of RAS, St.-Petersburg)
A.M. Arharov, Prof. (Bauman MSTU, Moscow, Russia)
V.M. Aroutiounian, Acad. NAS of Armenia (Yerevan State
University, Yerevan, Armenia)
E.A. Bekirov, Prof. (IRE of NAS of Ukraine, Kyev)
J.O'M. Bockris, Prof. (Gainesville, USA)
V.A. Butuzov, Prof. ("Uuzhgeoteplo", Krasnodar, Russia)
V.M. Buznik, Acad. RAS (ITC RAS, Moscow, Russia)
Yu.A. Dobrovolskiy, Prof. (IPCP RAS, Chernogolovka, Russia)
A.M. Domashenko, Prof. («Kriogenmash», Moscow, Russia)
O.N. Efimov, Dr. (IPCP RAS, Chernogolovka, Russia)
V.V. Elistratov, Prof. (SEC "RES", S.-Peterburg, Russia)
V.E. Fortov, Prezident RAS (JIHT RAS, Moscow, Russia)
A.G. Galeev, Prof. (Science and research center of rocket and
space production, Sergiev Posad, Russia)
A.A. Garibov, Prof. (IRP NAS, Azerbaijan)
E.A. Goodilin, Member Corresponding RAS (FMS MSU, Moscow,
Russia), deputy editor-in-chief of ISJAE
S.A. Grigoriev, PhD, DSc ("Moscow Engineering Institute", Russia)
M.D. Hampton, Prof. (University of Central Florida, USA),
deputy editor-in-chief of ISJAE
G.I. Isakov, Prof. (Institute of Physics of NAS of Azerbaijan,
Azerbaijan), deputy editor-in-chief of ISJAE
M.A. Kazaryan, Acad. NAS of Armenia (Yerevan, Armenia)
J.Kleperis, Dr. phys. (University of Latvia, Riga, Latvia)
A.S. Koroteev, Acad. RAS (Keldysh Research Center, Moscow, Russia)
S.O. Kudrya, Prof. (IRE of NAS of Ukraine, Kyev)
V.V. Kursheva, Dr. (STC "TATA", Sarov, Russia)
B.N. Kuzyk, Member Corresponding RAS (NIK NEP, Moscow, Russia)
A.M. Lipanov, Acad. RAS (UdSC UrB RAS, Izhevsk, Russia)
V.A. Lopota, Member Corresponding RAS (S.P. Korolev Rocket
and Space Corporation "Energia", Russia)
V.V. Lunin, Acad. RAS (MSU, Moscow, Russia)
M. Lutovaz, Acad. (FPIM University "UNION", Belgrade, Serbia)
V.M. Lyatkher, Prof. (New Energetics Inc., Cleveland, USA)
Ch. Marchetti, Prof. (Sieci, Italy)
N.N. Mkhitarian, Member Corr. NASU (IRE of NAS of Ukraine, Kyev)
G.A. Mesyats, Acad. RAS (Physics Institute of them. P.N. Lebedev
of RAS, Moscow, Russia)

V.E. Nakoryakov, Acad. RAS (Kutateladze Institute of thermo-
physics SB RAS, Novosibirsk-90, Russia)
I.M. Neklyudov, Acad. RAS of Ukraine (Khar'kov Physical
Technical Institute, Khar'kov, Ukraine)
V.N. Parmon, Acad. RAS (Borokov Institute of Catalysis of SD
RAS, Novosibirsk, Russia)
A.M. Penjiev, Prof. (Turkmen state architecturally-building
institute, Ashgabat, Turkmenistan)
N.N. Ponomaryov-Stepnoy, Acad. RAS (RRC "Kurchatov Insti-
tute", Moscow, Russia)
O.S. Popel', Prof. (UIHT of RAS, Moscow, Russia)
V.Ya. Popkova, Prof. of Chemistry (A/O Bayer, Moscow, Russia)
M.A. Prelas, Prof. (Univ. of Missouri-Columbia, Columbia, USA)
V.S. Rachuk, Prof. (OSC KBKhA, Voronezh, Russia)
V.F. Reztsov, Member Corr. NASU (IRE of NASU, Kyev)
Yu.A. Ryjov, Acad. RAS (Int. University of Engineering, Moscow,
Russia)
P.F. Rzaev, Prof. (IRP NAS, Azerbaijan)
P. Saint-Gregoire, Prof. (University of Toulon and Var, France),
deputy editor-in-chief of ISJAE
O.M. Salamov, PhD (IRP NAS, Azerbaijan)
Y.N. Shalimov, Prof. (VSTU, Voronezh, Russia)
S.E. Shcheklein, Prof. (UrFU, Russia)
A.R. Shchekin (IRE of NAS of Ukraine, Kyev), deputy editor-
in-chief of ISJAE
E.V. Solomin, Prof. (South Ural State University, Russia)
A.Ya. Stolyarevsky, Prof. (Center CORTES, Russia), deputy
editor-in-chief of ISJAE
A.V. Strelets, Dr. (FCSTP, Moscow, Russia)
B.P. Tarasov, Dr. (IPCP RAS, Chernogolovka, Russia)
Yu.A. Trutnev, Acad. RAS (RFNC-VNIIEF, Russia), deputy
editor-in-chief of ISJAE
A.Yu. Tsvadze, Acad. RAS (A.N. Frumkin Institute of Physical
Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia)
T.N. Veziroglu, Dr., Prof., Prezident of International Association
for Hydrogen Energy, deputy editor-in-chief of ISJAE
E.A. Veziroglu, Dr., Prof., editor-in-chief of International
Journal of Hydrogen Energy (IJHE)
A.Z. Zhuk, Prof. (ITPhES RAS, Moscow, Russia)
Yu.P. Zaikov, Prof. (UrB RAS, Russia)
Yu.K. Zavalishin, Prof. (SRNU MEPhU)
A.G. Zabrodsky, Member Corr. RAS (A.F. Ioffe Physical-
Technical Institute of RAS, St.-Petersburg)

Impact Factor of Russian Science Citation Index (2014) together the translated version is 0,577. Two-year Impact Factor of Russian Science Citation Index (2014) - 0,555. h-index for 10 years - 10. Herfindahl index of the authors' organizations - 261.

The journal is registered in UNESCO in ISSN International Centre in 2000 (key title: "Alternativnaâ energetika i ekologiya", abbreviated key title: "Alt. energ. ecol."), ISSN 1608-8298. The subjects of the journal are approved by International Association for Hydrogen Energy (IAHE). The journal has been included into the "List of leading reviewed scientific journals and editions in which the basic scientific results of dissertations on competition of scientific degrees of Doctors and Candidate of Sciences (Ph.D. and Sc.D.) should be published" according to the decision of Presidium of the Higher Certifying Commission.

The journal has been included into catalogues: "Rospechat" (20487), Joined catalogue "Press of Russia. Russian and foreign newspapers and journals" (41935), "Interpochta-2003".

Journal awards: Röntgen Medal (2007), Award of V.I. Vernadskyi fund and RF State Committee for Ecology (2007). The Premium "Russian Energetic Olympus - 2008".

The journal has been included into the abstract journal and data base VINITI. Information on the journal is annually published in the international reverence system of periodical of current issues "Ulrich's Periodicals Directory".

Full version of papers has been presented at Scientific electronic library <http://e-library.ru>, web-site of International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology <http://isjaee.hydrogen.ru>, and International Information and Education Portal "Hydrogen" <http://www.hydrogen.ru>.

The journal has been registered at Russian Federal Service on Supervision of Observance of the Legislation in Sphere of Mass Communications and Protection of a Cultural Heritage (Certificate PI NoFC77-21881) September 14, 2005.

Position of ISJAE in SCIENCE INDEX rating for 2012 - 9740; in General Rating for 2012 - 291; on the topic "Environmental Protection. Human Ecology" - 7; on the topic "Energy" - 1

Translated version of International Journal of Hydrogen Energy is included into Scopus and Web of Science as well as international databases.



МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: академик РАН В.Е.Фортов

Сопредседатель: член.-корр. РАН Е.А.Гудилин

Члены Международного редакционного комитета (МРК) представлены на стр. 271-284 по закрепленным тематическим направлениям и тематическим секциям

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-КОНСУЛЬТАТИВНЫЙ СОВЕТ РЕДАКЦИИ

Председатель: академик РАН Н.Н.Пономарев-Степной

Сопредседатели: академик РАН В.Н.Пармон,
академик РАН С.М.Алдошин

Члены Международного научно-консультативного совета редакции (МНКСР) представлены на стр. 271-284 по закрепленным тематическим направлениям и тематическим секциям

СОВЕТ ЭКСПЕРТОВ

Председатель: А.Л.Гусев

Сопредседатели:

Б.П.Тарасов, З.Р.Исмаилов

Р.А.Амерханов (Россия, Краснодар)
Л.Ф.Беловодский (Россия, Саров)
А.Г.Галеев (Россия, Сергиев Посад)
Е.А.Гудилин (Россия, Москва)
А.М.Домашенко (Россия, Балашиха)
О.С.Попель (Россия, Москва)
В.А.Хуснутдинов (Россия, Москва)

М Е М О Р И А Л

Я.Б. Данилевич
А.В. Елютин
С.П. Капица
В.И. Куприянов
А.А. Макаров
С.П. Малышенко
Ю.Д. Третьяков

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Chairman: Academician of the RAS V.E.Fortov

Co-Chairman: Member Corresponding of the RAS E.A.Goodilin

Members of the International Editorial Board (IEB) on specified topics and topical sections are presented on pages 271-284

INTERNATIONAL EDITORIAL ADVISORY BOARD

Chairman: Academician of the RAS N.N.Ponomarev-Stepnoy

Co-Chairmans: Academician of the RAS V.N.Parmon,
Academician of the RAS S.M.Aldoshin

Members of the International Editorial Advisory Board (IEAB) on specified topics and topical sections are presented on pages 271-284

EXPERTS BOARD

Chairman: A.L.Gusev

Co-Chairmans:

Б.П.Тарасов, З.Р.Исмаилов
Р.А.Амерханов (Russia, Krasnodar)
Л.Ф.Беловодский (Russia, Sarov)
А.М.Домашенко (Russia, Balashikha)
А.Г.Галеев (Russia, Sergiev Posad)
Е.А.Гудилин (Russia, Moscow)
В.А.Хуснутдинов (Russia, Moscow)
О.С.Попель (Russia, Moscow)

М Е М О Р И А Л

Ya.B. Danilevich
A.V. Elyutin
S.P. Kapitza
V.I. Kupriyanov
A.A. Makarov
S.P. Malysenko
Yu.D. Tretiakov

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ РЕЦЕНЗЕНТОВ

Председатель: Т.Н.Везироглу

Р.А.Амерханов (Россия, Краснодар)
В.М.Арутюнян (Армения, Ереван)
П.Г.Бережко (Россия, Саров)
В.А.Бутузов (Россия, Краснодар)
М.В.Воробьева (Россия, Москва)
А.Г.Галеев (Россия, Сергиев Посад)
В.А.Гольцов (Украина, Донецк)
Л.Ф.Гольцова (Украина, Донецк)
Е.А.Гудилин (Россия, Москва)
А.Л.Гусев (Россия, Саров)
А.Л.Дмитриев (Россия, С.-Петербург)
А.М.Домашенко (Россия, Балашиха)
О.Н.Ефимов (Россия, Черногловка)
Г.И.Исаков (Азербайджан, Баку)
З.Р.Исмаилов (Россия, Новосибирск)
Ф.Караосманоглу (Турция, Стамбул)
Я.Клеперис (Латвия, Рига)
Ю.С.Нечаев (Россия, Москва)
А.Т.Пономаренко (Россия, Москва)
О.С.Попель (Россия, Москва)
Л.В.Спивак (Россия, Пермь)
Б.В.Спицын (Россия, Москва)
А.Я.Столяревский (Россия, Москва)
Е.М.Тарараева (Россия, Москва)
Б.П.Тарасов (Россия, Черногловка)
Г.Л.Хорасанов (Россия, Обнинск)
М.Д.Хэмптон (США, Орlando)
Ю.М.Шульга (Россия, Черногловка)
Ю.Шунман (Голландия, Делфт)

INTERNATIONAL REVIEWERS BOARD

Chairman: T.N.Veziroglu

R.A. Amerkhanov (Russia, Krasnodar)
V.M. Aroutiounian (Armenia, Yerevan)
P.G. Berezhko (Russia, Sarov)
V.A. Butuzov (Russia, Krasnodar)
A.L. Dmitriev (Russia, S.-Petersburg)
A.M. Domashenko (Russia, Balashikha)
O.N. Efimov (Russia, Chernogolovka)
A.G. Galeev (Russia, Sergiev Posad)
V.A. Gol'tsov (Ukraine, Donetsk)
L.F. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk)
E.A. Goodilin (Russia, Moscow)
A.L. Gusev (Russia, Sarov)
M.D. Hampton (USA, Orlando)
G.I. Isakov (Azerbaijan, Baku)
Z.R. Ismagilov (Russia, Novosibirsk)
F. Karaosmanoglu (Turkey, Istanbul)
G.L. Khorasanov (Russia, Obninsk)
J. Kleperis (Latvia, Riga)
Yu.S. Nechaev (Russia, Moscow)
A.T. Ponomarenko (Russia, Moscow)
O.S. Popel' (Russia, Moscow)
Yu.M. Shul'ga (Russia, Chernogolovka)
Yu. Shoonman (Netherlands, Delft)
B.V. Spitsyn (Russia, Moscow)
L.V. Spivak (Russia, Perm')
A.Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow)
E.M. Tararaeva (Russia, Moscow)
B.P. Tarasov (Russia, Chernogolovka)
M.V. Vorobyova (Russia, Moscow)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ И ДЕЛОВОЙ КЛУБ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭКОЛОГИИ INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND BUSINESS CLUB FOR ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY

Международный центр развития водородной
энергетики Департамента по вопросам
промышленного развития ООН



United Nations Industrial Development
Organization International Centre
for Hydrogen Energy Technologies

Международная
ассоциация водородной
энергетики



International Association
for Hydrogen Energy

Институт
водородной
экономики



Institute of Hydrogen
Economy

Российская
академия
наук



Russian Academy
of Sciences

Министерство
образования и науки РФ



Ministry of Education
and Science of the RF

Факультет наук
о материалах МГУ
им. М.В.Ломоносова



Faculty of Materials
Science of MSU

Консорциум
«Водород»



Consortium
"Hydrogen"

Институт проблем
химической физики РАН



Institute of Problems
of Chemical Physics of RAS

Институт катализа
им. Г.К.Борескова СО РАН



Borkov Institute
of Catalysis SB RAS

Исследовательский центр
им. М.В.Келдыша



Keldysh
Research Center

Российский научный центр
«Курчатовский институт»



Russian Research Center
"Kurchatov Institute"

НИИ Научно-производственное
объединение «Луч»



Scientific Research Institute Research-
and-Production Association "Luch"

Научная
электронная
библиотека



Scientific
Electronic Library

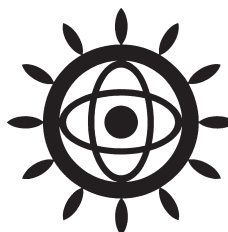
Научно-
технический
центр «ТАТА»



Scientific Technical
Centre "TATA"



В ЭТОМ НОМЕРЕ



IN THIS ISSUE

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА		RENEWABLE ENERGY
НЕВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА		NONRENEWABLE ENERGY
ТЕРМОЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА		THERMONUCLEAR ENERGY
ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА		HYDROGEN ECONOMY
КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ		STRUCTURAL MATERIALS
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЭЭ		THERMODYNAMIC BASICS OF AEE
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИКИ		ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ENERGY
ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ БАЗА, СМИ, ПОДДЕРЖКА ГОСУДАРСТВА		LEGISLATIVE BASIS, MASS MEDIA, STATE SUPPORT
КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ		PERSONNEL MANAGEMENT AND EDUCATION
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АЭЭ		ECONOMIC ASPECTS OF AEE
ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ, УСТРОЙСТВА И ИХ ВНЕДРЕНИЕ		INNOVATION SOLUTIONS, TECHNOLOGIES, FACILITIES AND THEIR INNOVATION



В ЭТОМ НОМЕРЕ



IN THIS ISSUE

ТРАНСПОРТНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА		ENVIRONMENTAL VEHICLES
ДОБЫЧА ПРИРОДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ		RECOVERY TECHNIQUES
КАТАЛИЗ В АЭЭ		CATALYSIS FOR AEE
ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ		ENERGY SAVING
ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА		PROBLEMS OF OIL-AND-GAS COMPLEX
ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВА		OPTICAL PHENOMENA AND FACILITIES
ГАЗОТУРБИННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ		GAS-TURBINE TECHNOLOGIES
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПРОИЗВОДСТВА		ENVIRONMENTALLY CONSCIOUS FACTORIES
ПРОБЛЕМЫ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА		ISSUES OF AGRICULTURE
НАУКИ О ЗЕМЛЕ		EARTH SCIENCES
ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ		INFORMATION FOR AEE



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	12
-------------------	----

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Солнечная энергия

<i>Ильин Р.А., Шишкин Н.Д.</i> Комплексная оценка эффективности и создание экспериментальной солнечной водонагревательной установки	14
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.001	
<i>Гулямов Г., Дадамирзаев М.Г., Шарибаев Н.Ю.</i> Влияние отражения фотоэлектронов от поверхности на фотоЭДС в тонких полупроводниковых пленках и сравнение ее с объемной фотоЭДС	20
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.002	
<i>Никитин Б.А., Гусаров В.А.</i> Оценка оптимальных параметров и предельных характеристик каскадных кремниевых фотопреобразователей	24
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.003	

Геотермальная энергетика

<i>Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С., Эфендиев К.А., Ахмедова Л.М.</i> К вопросу о перспективах утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов и режимах эксплуатации энергетического оборудования	30
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.004	
<i>Томаров Г.В., Шипков А.А., Сорокина Е.В.</i> Характеристики бинарной энергоустановки при использовании различных однокомпонентных рабочих тел	36
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.005	

Энергия биомассы

<i>Чернова Н.И., Киселева С.В., Калинина О.Ю.</i> Биодизель из микроводорослей: методы индукции липидов и скрининга перспективных штаммов	44
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.006	

ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА

<i>Бекман И.Н., Бессарабов Д.Г., Бунцева И.М.</i> Математическое и программное обеспечение экспериментов по изучению нестационарной водородопроницаемости мембран, используемых в мембранных электролизерах и водородных топливных элементах	55
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.007	
<i>Нечаев Ю.С.</i> Экстраординарное проявление эффектов типа эффекта Курдюмова и водородного спилловер эффекта в связи с проблемой эффективного хранения водорода в графитовых нановолокнах	70
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.008	
<i>Очков А.А., Исаев А.В., Андреев Р.О., Кряковкин В.П., Цакадзе Г.Т.</i> Суммарная поглотительная способность сферических криоадсорбционных насосов	76
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.009	
<i>Спивак Л.В., Щепина Н.Е.</i> Термическая декомпозиция гидрида титана	84
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.010	
<i>Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Тарасов Б.П., Денис Р.В., Яртысь В.А.</i> Водородсорбционные свойства интерметаллических соединений $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$	100
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.011	
<i>Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н., Лутовац М.</i> Особенности поведения водорода в металлах и сплавах, полученных электролизом, и возможности их применения в альтернативных источниках энергии	107
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.012	
<i>Дудолов А.О., Буряковская О.А., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.</i> Экспериментальное исследование процессов низкотемпературного окисления алюминия с выделением водорода	112
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.013	



<i>Бабаев Б.Д.</i> Возобновляемый концентрационный гальванический элемент и его использование для получения водорода	121
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.014	
<i>Башилов А.М., Королев В.А.</i> Системно-организованные и локально-индивидуализированные принципы управления электрифицированными растениеводческими производствами	124
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.015	
<i>Никулин Н.К., Андреев Р.О.</i> Исследование изменения давления в полости с микропористым наполнителем	132
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.016	
<i>Баранов И.Е., Фатеев В.Н., Порембский В.И., Акелькина С.В., Лютикова Е.К.</i> Самоувлажняющийся портативный водородо-воздушный топливный элемент для авиации и робототехники	137
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.017	
<i>Звягинцева А.В.</i> Определение водородной емкости структурных дефектов	145
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.018	
<i>Звягинцева А.В.</i> Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода	150
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.019	

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЭЭ

<i>Галеев А.Г., Фирсов В.П., Антюхов И.В., Галеев А.В.</i> К вопросу исследования процессов теплообмена при предстартовом захлаживании расходных магистралей ДУ разгонных блоков РН	156
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.020	
<i>Родченко В.В., Галеев А.Г., Заговорчев В.А., Садретдинова Э.Р., Кыласов М.Я.</i> Оценка характеристик и возможности использования ракетных двигателей для установки свай в грунты	167
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.021	
<i>Лятхер В.М.</i> Энергоагрегат без внешних вращающихся элементов	173
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.022	
<i>Лятхер В.М.</i> Аэроударная ветросистема	179
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.023	

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИКИ

<i>Холманский А.С., Кожевников Ю.М.</i> Зависимость электрического потенциала дерева от внешних условий	183
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.024	

Вода, ее свойства. Водоподготовка, применение

<i>Холманский А.С.</i> Энергии активации перестроек кластерных структур воды	188
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.025	

КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ

Образование и научно-исследовательские центры

<i>Воробьева Е.Д.</i> Разумное энергосбережение – новый «источник» энергии	195
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.026	

ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ, УСТРОЙСТВА И ИХ ВНЕДРЕНИЕ

<i>Драгунов В.К., Петрухин Г.М.</i> Влияние водорода на производительность и устойчивость процесса электрохимической размерной обработки	201
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.027	



КАТАЛИЗ

Деньщиков К.К., Жук А.З., Чайка М.Ю., Шубзда Б.

Композитная углеродная лента для электродов суперконденсаторов. 207
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.028

Лапин Н.В., Бежок В.С., Гринько В.В., Вяткин А.Ф. Выбор носителя катализатора
для снижения содержания монооксида углерода при реформинге этанола 216

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.029

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

Энергосберегающие технологии, системы, материалы и приборы

Слива А.П., Драгунов В.К. Электронно-лучевая сварка металлов больших толщин в магнитном поле... 222
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.030

ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ

Акция «Архивные номера журнала - РАСПРОДАЖА» 227

Международные научные конференции

Международный Байкальский экологический форум «Чистая планета», г. Иркутск 228

IX Всероссийский конгресс «Государственное регулирование охраны
окружающей среды и обеспечения экологической безопасности 2015 Осень» 229

VIII Международная специализированная выставка
«Энергоэффективность. Возобновляемая энергетика - 2015» 231

VII Молодежный экономический форум «Новая экономика. Новые возможности» 232

7-я Международная встреча «Исследования фотосинтеза для устойчивого развития-2016»
в честь Н. Нельсона и Т.Н. Везироглу 235

Десятая Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования
и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий» 236

Рекламные материалы

Научно-технический центр «ТАТА» поставяет заказчикам ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
оксид графена, редуцированный оксид графена (RGO) в виде порошка, водной суспензии, пасты 237

Пресс-релизы

Пресс-служба Представительства по Торговле и Инвестициям Посольства Франции в РФ.

Возобновляемые источники энергии:

HydroQuest запускает продажи линейки речных гидроэнергетических установок 245

На 1-й стр. обложки: Патриарх криогенно-вакуумной техники, академик Международной академии холода, профессор *Куприянов Владимир Иванович*

Импакт-фактор РИНЦ с учетом переводной версии (2014) – 0,577; двухлетний импакт-фактор РИНЦ (2014) – 0,555.
Показатель Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» в рейтинге SCIENCE INDEX за 2010 г. – 3158, за 2011 г. – 5273, за 2012 – 9740.
Место в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. по тематике «Охрана окружающей среды. Экология человека» - 7.
Место в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. по тематике «Энергетика» - 1.
Место в общем рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 291.
Переводная версия журнала International Journal of Hydrogen Energy включена в Scopus и Web of Science, а также в международные базы данных. Транслитерация списка литературы по ISO 9:1995.



Учредитель, издатель и редакция
Научно-технический центр «ТАТА»
Генеральный директор А.Л. Гусев
E-mail: gusev@hydrogen.ru
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл.,
Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»
Тел.: 8(83130)63107, 94472, факс: 8(83130)63107
http://www.hydrogen.ru



Основной партнер
Институт водородной экономики
Генеральный директор А.Л. Гусев
E-mail: gusev@hydrogen.ru
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 683
Тел.: 8(83130)91846, 90708, факс: 8(83130)63107
http://www.hydrogen.ru

Ежемесячный рецензируемый журнал. Все права принадлежат НТЦ «ТАТА». Журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» согласно решению Президиума ВАК. Статьи реферируются в ВИНТИ, в международном научном журнале «Письма в Альтернативную энергетику и экологию», рецензируются, аннотируются и депонируются.

Заведующий редакцией, гл. редактор
сайта <http://isjaee.hydrogen.ru>
Александр Леонидович Гусев (Россия, Саров)
E-mail: gusev@hydrogen.ru,
redactor@hydrogen.ru

Художественный редактор
Виктор Иванович Немышев (Россия, Саров)

Редактор, корректор
Ирина Борисовна Меркулова (Россия, Саров)

Переводчики
Александр Рудольфович Володько (Россия, Саров)
Татьяна Викторовна Зезюлина (Россия, Саров)

Научные обозреватели
Ольга Борисовна Баклицкая-Каменева
(Россия, Москва)
Вера Владимировна Куршева (Россия, Москва)

Компьютерная верстка
Наталья Николаевна Семенова (Россия, Саров)

Контент-менеджер сайта
<http://isjaee.hydrogen.ru>
Наталья Владимировна Фотина
(Россия, Саров)

Компьютерная графика
Валентин Александрович Гусев
(Россия, Саров)
Анна Валерьевна Чернова
(Россия, Саров)



GYPROC: первый на российском рынке гипсокартона в формате мобильного приложения	247
Keor LP и Keor Line RT – новые линейки ИБП Legrand	249
NAHA and SHFCA aim to increase cooperation	
“Opportunities for H ₂ in isolated islands and maritime applications”	250
Компания PERI открыла завод в России	251
Carlsberg объявляет о запуске краудсорсинговой программы «Cheers to Green Ideas»	
с наградами за экологичные решения для производства пива	253
Тематика журнала	272

C O N T E N T S

Opening remarks	12
---------------------------	----

R E N E W A B L E E N E R G Y

Solar energy

<i>Ilyin R.A., Shishkin N.D.</i> The comprehensive assessment of the efficiency and the creation of the experimental solar water heating unit	14
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.001	
<i>Gulyams G., Dadamirzayev M.G., Sharibaev N.Yu.</i> Influence of reflection of photoelectrons from the surface photo-EMF in thin semiconductor films and compare it with the bulk photo-EMF.	20
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.002	
<i>Nikitin B.A., Gusarov V.A.</i> Calculation of optimum parameters and limit characteristics of cascade silicon photoconverters	24
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.003	

Geothermal energy

<i>Akhmedov G.Ya., Kurbanismailova A.S., Efendiev K.A., Akhmedova L.M.</i> To the question about the prospects for utilization of combustible gases associated with geothermal water and modes of power equipment operation	30
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.004	
<i>Tomarov G.V., Shipkov A.A., Sorokina E.V.</i> Investigation of a binary power plant using different single-component working fluids	36
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.005	

Eenergy of biomass

<i>Chernova N.I., Kiseleva S.V., Kalinina O.Yu.</i> Biodiesel from microalgae: methods induction of lipids and screening promising strains	44
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.006	

H Y D R O G E N E C O N O M Y

<i>Beckman I.N., Bessarabov D.G., Buntseva I.M.</i> Mathematical methodology and software package for experiments to study the transient hydrogen permeation in membranes used in electrolyzers and hydrogen fuel cell	54
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.007	
<i>Nechaev Yu.S.</i> Extraordinary manifestation of the Kurdjumov-like effect and the spillover-like one, relevance to the problem of the efficient hydrogen storage in graphite nanofibers	70
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.008	
<i>Ochkov A.A., Isaev A.V., Andreev R.O., Kryakovkin V.P., Tsakadze G.T.</i> The total absorption capacity of spherical cryosorption pumps.	76
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.009	
<i>Spivak L.V., Shchepina N.E.</i> Thermal decomposition of titanium hydride	84
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.010	
<i>Son V.B., Shimkus Yu.Ya., Tarasov B.P., Denis R.V., Yartys V.A.</i> Hydrogen sorption properties of intermetallic compounds La _{3-x} Mg _x Ni ₉	100
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.011	
<i>Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N., Lutovats M.V.</i> To the feature of behavior of hydrogen in the metals and alloys, got electrolysis, and possibility of their application in alternative energy sources	107
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.012	



<i>Dudoladov A.O., Buryakovskaya O.A., Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I.</i> Experimental study on low-temperature aluminium oxidation process accompanied by generation of hydrogen	112
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.013	
<i>Babaev B.D.</i> Renewable concentration galvanic cell and its use for obtaining hydrogen	121
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.014	
<i>Bashilov A.M., Korolev V.A.</i> Systematically organized and locally-individualized management principles electrified agricultural productions	124
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.015	
<i>Nikulin N.K., Andreev R.O.</i> Study of pressure change in the cavity with a microporous filler	132
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.016	
<i>Baranov I.E., Fateev V.N., Porembsky V.I., Akelkina S.V., Lyutikova E.K.</i> Themselves saturated a portable hydrogen-air fuel cell for aviation and robotics	137
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.017	
<i>Zvyagintseva A.V.</i> Determination of hydrogen capacity structural defects	145
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.018	
<i>Zvyagintseva A.V.</i> The ability of materials based on nickel nano-sized range to the accumulation of hydrogen	150
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.019	

THERMODYNAMIC BASICS OF AEE

<i>Galeev A.G., Firsov V.P., Antyukhov I.V., Galeev A.V.</i> To the question of research of processes of heat exchange at pre-start cooling down the service tubes PU upper block LV	156
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.020	
<i>Rodchenko V.V., Galeev A.G., Zagovorchev V.A., Sadretdinova E.R., Kylasov M.Ya.</i> Parameters estimation and possibility of using rocket engines for pile placing in the soils	167
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.021	
<i>Lyatkher V.M.</i> Energoagregat without external rotating elements.	173
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.022	
<i>Lyatkher V.M.</i> Aero-strike wind system	179
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.023	

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ENERGY

<i>Holmanskii A.S., Kozhevnikov Yu.M.</i> Dependence of electric potential of trees from environmental conditions.	183
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.024	

Water, its properties. Water preparation, application

<i>Kholmanskii A.S.</i> Activation energy of rearrangements cluster structures of water	188
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.025	

PERSONNEL MANAGEMENT AND EDUCATION

Education and scientific research centres

<i>Vorobyeva E.D.</i> Reasonable energy conservation is a new «source» of energy	195
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.026	

INNOVATION SOLUTIONS, TECHNOLOGIES, FACILITIES AND THEIR INNOVATION

<i>Dragunov V.K., Petrukhin G.M.</i> The hydrogen impact on the efficiency and steadiness of the electrochemical machining treatment	201
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.027	

CATALYSIS FOR AEE

<i>Denshchikov K.K., Zhuk A.Z., Chayka M.Yu., Shubzda B.</i> Composite carbon ribbon for supercapacitors electrodes	207
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.029	
<i>Lapin N.V., Bezhok V.S., Grinko V.V., Vyatkin A.F.</i> A catalyst supporter to lower the carbon monoxide content in ethanol reforming	216
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.028	



ENERGY SAVING

Energy-saving technologies, materials, systems, and instruments

Sliva A.P., Dragunov V.K. Electron beam welding method in the magnetic field 222
doi: 10.15518/isjaee.2015.21.030

INFORMATION FOR AEE

Action «Archive issues of the journal - SALE» 227

International conferences

Baikal International Environmental Forum «Pure Planet», Irkutsk 228
Announcement of the IX All-Russian Congress
«State regulation of environmental protection and ecological safety 2015 Autumn» 229
VII Youth Economic Forum «New Economy. New opportunities» 232
7th International Meeting Photosynthesis Research for Sustainability-2016
in honor of Nathan Nelson and T.Nejat Veziroglu 235
10th International Thermophysical School
«Thermal tests and measurements in the quality control of substances, materials and products» 236

Advertising matters

Scientific Technical Centre «TATA» (Russia) delivers GRAPHENE MATERIALS:
graphene oxid, reduced graphene oxid (RGO) in the powder,
aqueous suspension, and paste forms 237

Press releases

Press Service Representative for Trade and Investment of the Embassy of France in Russia
Renewable energy: HydroQuest starts selling line of river hydropower plants 245
GYPROC: the first on the Russian market plasterboard format mobile applications 247
Keor LP and Keor Line RT – new line Legrand 249
NAHA and SHFCA aim to increase cooperation
“Opportunities for H₂ in isolated islands and maritime applications” 250
The company PERI opened a plant in Russia 251
Carlsberg announces the launch of crowdsourcing program «Cheers to Green Ideas»
with awards for eco-friendly solutions for the production of beer 253
Topics 272

1st page of cover: Patriarch cryogenic vacuum technology, Academician of the International Academy of Refrigeration,
Professor *Vladimir I. Kupriyanov*

Translated version of International Journal of Hydrogen Energy is included in Scopus and Web of Science as well as international databas.

Position of ISJAEE in SCIENCE INDEX rating for 2010 – 3158, for 2011 – 5273, for 2012 – 9740.

Position of ISJAEE in SCIENCE INDEX rating for 2012 on the topic “Environmental Protection. Human Ecology” – 7.

Position of ISJAEE in SCIENCE INDEX rating for 2012 on the topic “Energy” – 1.

Position of ISJAEE in General Rating of SCIENCE INDEX for 2012 – 291.



Founder and publisher

Scientific Technical Centre “TATA”
General manager A.L.Gusev
E-mail: gusev@hydrogen.ru
607183, Russia, Nizhni Novgorod region, Sarov,
P.O.B. 687, STC “TATA”
Ph.: +7(83130)63107,94472, fax: +7(83130) 63107
<http://www.hydrogen.ru>



General cooperation

Institute for Hydrogen Economy
General manager A.L.Gusev
E-mail: gusev@hydrogen.ru
607183, Russia, Nizhni Novgorod region, Sarov,
P.O.B. 683
Ph.: +7(83130)91846, 90708, fax: +7(83130) 63107
<http://www.hydrogen.ru>

Monthly reviewed journal. All rights reserved at STC «TATA». The journal has been included into the “List of leading reviewed scientific journals and editions in which the basic scientific results of dissertations on competition of scientific degrees of Doctors and Candidate of Sciences (Ph.D. and Sc.D.) should be published” according to the decision of Presidium of the Higher Certifying Commission. Any form of reproduction may be allowed only with the explicit authorization of the STC “TATA”. Papers are abstracted by VINITI, by International journal “Letters in ISJAEE” reviewed, annotated and deposited.

Chief-in-Board, Editor-in-Chief

of <http://isjaee.hydrogen.ru>
Alexander Leonidovich Gusev (Russia, Sarov)
E-mail: gusev@hydrogen.ru,
redactor@hydrogen.ru

Art-Editor

Viktor Ivanovich Nemyshev (Russia, Sarov)
Editor, Proof-reader
Irina Borisovna Merkulova (Russia, Sarov)

Translators

Alexander Rudolfovich Volod'ko (Russia, Sarov)
Tatyana Viktorovna Zezulina (Russia, Sarov)

Scientific Reporters

Ol'ga Borisovna Baklitskaya-Kameneva
(Russia, Moscow)
Vera Vladimirovna Kursheva
(Russia, Moscow)

Computer design

Nataliya Nikolaevna Semenova (Russia, Sarov)

Content-manager of <http://isjaee.hydrogen.ru>
Nataliya Vladimirovna Fotina (Russia, Sarov)

Graphic design

Valentin Alexandrovich Gusev (Russia, Sarov)
Anna Valerievna Chernova (Russia, Sarov)



ПРЕДИСЛОВИЕ К ВЫПУСКУ, ПОСВЯЩЕННОМУ ПАМЯТИ ПРОФ. В.И. КУПРИЯНОВА

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия нашего журнала посвящает этот выпуск замечательному человеку, прекрасному инженеру и ученому, теоретику и экспериментатору, патриарху криогенно-вакуумной техники, лауреату Госпремии СССР, члену Научного совета Редколлегии журнала «Альтернативная энергетика и экология», академику Международной академии холода, лауреату международной научной награды Редколлегии журнала ISJAEЕ ордена Дон Кихота «За честь и достоинство в науке», профессору Куприянову Владимиру Ивановичу.

Он прошел путь исследователя, производственника, долгие годы возглавлял крупный отдел криогенно-вакуумных систем и установок в «Криогенмаше», проявил блестящий дар организатора, сумевшего внедрить лабораторные разработки в современные крупномасштабные криовакуумные и вакуумные системы в космонавтике, морском флоте, нефтехимии, атомной энергетике и других областях науки и народного хозяйства.

В.И. Куприянов родился 12 июля 1935 г. во Владимирской области.

После окончания в 1961 г. Московского института химического машиностроения (МИХМ) был направлен в г. Электросталь Московской области на предприятие п/я 11. В 1962 г. был переведен на машиностроительный завод им. 40-летия Октября в г. Балашихе Московской области.

Он активно включился в работу по созданию принципиально нового криогенного заправочного оборудования для ракетно-космических комплексов. Под руководством В.И. Куприянова была решена проблема создания эффективных промышленных средств безмасляной откачки на основе криоадсорбционных и криоконденсационных методов в широком диапазоне давлений – от атмосферного до сверхвысокого вакуума.

В.И. Куприяновым были предложены и исследованы новые пути интенсификации теплообменных процессов в рабочих слоях адсорбентов при криогенных температурах. Новые средства откачки нашли широкое применение в составе оборудования криогенных систем стартовых комплексов (система 11Г742, полигон в Плесецке и др.), в имитаторах космоса, а также при наладочных работах на космических площадках, в производственных цехах и ла-

бораториях (космодромы «Байконур», «Плесецк», «Шар» (Индия), «Sea Launch» (Калифорния, США); крупнейшая в Европе камера КВИ-10000, камера ВК 600/300; изделия НПО «Молния», агрегатного завода «Наука» и др.

В.И. Куприянов является автором более 150 изобретений, более 120 научных публикаций. Под его руководством защищено 7 кандидатских диссертаций. В течение ряда лет В.И. Куприянов был членом ученых советов МВТУ им. Н.Э. Баумана и НПО «Криогенмаш».

Владимир Иванович в своей работе всегда был нацелен на результат: изделия, аппараты, машины.

К этому подходу он приучил своих учеников. Результатом стало создание новой, не имеющей аналогов в отечественной и зарубежной практике целой серии оборудования криосорбционных вакуумных насосов от 100 до 100 000 л/с криоконденсационных аппаратов-десублиматоров для вакуумной откачки легкоконденсируемых газов и паров в больших количествах, например воды, до 30 кг/час.

Изобретения и устройства Владимира Ивановича и его учеников: Исаева А.В., Кряковкина В.П., Сайдаля Г.И., Гусева А.Л. – легли в основу создания систем и технологий поддержания вакуума в теплоизоляционных полостях криогенного оборудования: в трубопроводах, емкостях, аппаратах различной протяженности, конфигурации и емкости для систем хранения и транспортировки различных криогенных продуктов.

Как правило, все изобретения и научные работы заканчивались не только научными выводами, но и четкими рекомендациями для конструкторов и технологов.

Коллектив Куприянова В.И. работал слаженно и четко, без холостых ходов.

Большое значение приобрели работы Владимира Ивановича в области систем откачки при их внедрении в имитаторах космоса, в ускорителях, в установках термоядерного синтеза, в пищевой промышленности, в медицинских камерах.

Разработки Владимира Ивановича Куприянова использовались целым рядом предприятий: НПО «Молния», НПО «Лавочкина», РНЦ «Курчатовский институт», НПО «Туполева», боевыми расчетами Военно-космических сил на Байконуре и многими другими.



Владимир Иванович имеет многочисленные правительственные и научные награды. Все сотрудники лаборатории Владимира Ивановича неоднократно награждались, активно участвовали в международных и отечественных конференциях и проектах.

Почти со всеми его сотрудниками Владимира Ивановича связывала крепкая дружба.

Он воспитал много кандидатов наук, аспирантов, исследователей, создал школу Куприянова.

Гениальный ученый с мировым именем, конструктор, создатель космических систем, основоположник промышленного крупномасштабного строительства современных энергетических систем, выдающийся изобретатель, замечательный педагог, популяризатор науки, человек энциклопедических знаний во многих областях науки, литературы, поэзии, музыки, христианства, прекрасный семьянин – таким Владимир Иванович Куприянов останется в памяти всех, кто близко знал его.

Герой Социалистического Труда, кавалер ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции, двух орденов Трудового Красного Знамени, ордена «Знак Почета», лауреат Ленинской премии, председатель Общества дружбы и сотрудничества народов России и Украины, член президиума Российской академии космонавтики имени К.Э. Циолковского, академик Международной академии информационных технологий, академик Академии проблем безопасности, обороны и правопорядка, министр общего машиностроения СССР (1983), председатель Совета директоров корпорации ОАО «Рособщесмаш», канд. техн. наук

Олег Дмитриевич Бакланов

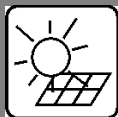
Кавалер орденов «За заслуги перед Отечеством» III степени, Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени, «Знак Почета», Медали «Защитнику свободной России» – за исполнение гражданского долга при защите демократии и конституционного строя 19-21 августа 1991 г., Великий офицер ордена Почетного легиона (Франция), лауреат Премии Президента Российской Федерации, лауреат Государственной премии СССР, лауреат Премии им. Н.Е. Жуковского I степени, Чрезвычайный и Полномочный Посол России во Франции), ректор МАИ (1986-1992), академик РАН

Юрий Алексеевич Рыжов

Лауреат Государственных премий СССР и России, заслуженный деятель науки и техники России, академик РАЕН, лауреат Госпремии СССР за создание новых криогенных систем, Госпремии России за работы в области криомедицины, Премии правительства России и Москвы за работы в области криомедицины, лауреат Премии и почетный член Парижского Международного института холода, академик Европейской академии естественных наук (г. Ганновер), председатель Московского регионального отделения Международной академии холода, лауреат Премии и медали Густава Лоренца, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана

Алексей Михайлович Архаров





**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ
И СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СОЛНЕЧНОЙ
ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ**

Р.А. Ильин, Н.Д. Шишкин

Лаборатория нетрадиционной энергетики Отдела энергетических проблем Саратовского научного центра РАН
при Астраханском государственном техническом университете
414056 Астрахань, ул. Татищева, д. 16
Тел.: 8-(8512)-614-282, факс: 8-(8512)-614-233, e-mail: kaften.astu@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В работе проведен комплексный анализ эффективности солнечных установок по сроку их окупаемости в зависимости от типов солнечных коллекторов и от удельной стоимости их тепловоспринимающей поверхности. Помимо теоретического анализа в статье приводится алгоритм создания экспериментальной солнечной водонагревательной установки. Все это демонстрируется достаточно четкими иллюстрациями и пояснениями. Цель создания – дальнейшие экспериментальные исследования эффективности работы данной конструкции солнечной водонагревательной установки.

Ключевые слова: комплексная оценка эффективности, возобновляемые источники энергии, солнечная энергия, солнечные водонагревательные установки, создание экспериментальной солнечной установки, технико-экономическая оценка.

**THE COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY
AND THE CREATION OF THE EXPERIMENTAL SOLAR WATER HEATING UNIT**

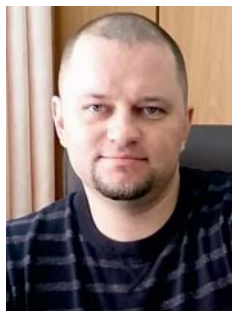
R.A. Ilyin, N.D. Shishkin

The laboratory of nonconventional energetics of the energetic problem department of the Saratov Research Centre of the RAS
at the Astrakhan State Technical University
16 Tatishcheva str., Astrakhan, 414056, Russia
Tel.: 8-(8512)-614-282, fax: 8-(8512)-614-233, e-mail: kaften.astu@mail.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

In work the complex analysis of efficiency of solar installations on the term of their payback depending on types of solar collectors and from the specific cost of their heat perceiving surface is carried out. Besides the theoretical analysis, the algorithm of creation of experimental solar water-heating installation is given in article. All this is shown by rather accurate illustrations and explanations. The creation purpose – further pilot studies of overall performance of this design of solar water-heating installation.

Keywords: the comprehensive assessment of the efficiency, renewable energy sources, solar energy, solar water heating units, the creation of the experimental solar unit, technical and economic evaluation.



Роман Альбертович
Ильин
Roman A. Ilyin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, с.н.с. лаборатории нетрадиционной энергетики отдела энергетических проблем Саратовского научного центра РАН при АГТУ.

Образование: АГТУ (2001), инженер по специальности «Промышленная теплоэнергетика».

Область научных интересов: установки на возобновляемых источниках энергии, топливные теплоэнергетические установки, анализ энергоэффективности различных видов установок.

Публикации: 140, из них в изданиях по списку ВАК – 42, монографии – 2.

Information about the author: candidate of technical sciences, docent, senior research fellow of the laboratory of nonconventional energetics of the energetic problem department of the Saratov research centre of the RAS at the ASTU.

Education: ASTU (2001), the engineer in "Industrial power system".

Research area: installations on renewables, fuel heat power installations, the analysis of energy efficiency of different types of installations.

Publications: 140, from them in editions according to the HCC list – 42, monographs – 2.



Николай Дмитриевич
Шишкин
Nikolay D. Shishkin

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией нетрадиционной энергетики отдела энергетических проблем Саратовского научного центра РАН при АГТУ.

Награды: Императорский орден Святой Анны 3-й степени, медаль «Лауреат Надировских чтений».

Образование: Астраханский техн. институт рыбной промышленности и хозяйства (1975).

Область научных интересов: проблемы энерго- и ресурсосбережения в нефтяной и газовой промышленности, установки на возобновляемых источниках энергии, топливные теплоэнергетические установки, анализ энергоэффективности различных видов установок.

Публикации: 190, из них в изданиях по списку ВАК – 20, монографий – 4, 12 патентов.

Information about the author: doctor of technical sciences, professor, head of the laboratory of nonconventional energetics of the energetic problem department of the Saratov research centre of the RAS at the ASTU.

Awards: Order of St. Anna of the 3rd degree, medal "Winner of Nadirovsky Readings".

Education: Astrakhan technical institute of fishing industry and economy (1975).

Research area: Problems power- and resource saving in the oil and gas industry, installations on renewables, fuel heat power installations, the analysis of energy efficiency of different types of installations.

Publications: 190, from them in editions according to the VAK list – 20, monographs – 4, 12 patents.

Анализ данных по тарифам на тепловую и электрическую энергию и ценам на ряд таких топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), как газ, мазут, уголь и др., показывает их неуклонный рост. Поэтому энергоустановки с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ), в которых экономия ТЭР может составлять до 60-70% и более, станут достаточно привлекательными для значительной части потребителей, т.к. в ряде случаев позволят избежать зависимости от естественных монополий – производителей тепловой энергии и поставщиков ТЭР [1-5]. Разработанная авторами методика оценки экономической эффективности энергоустановок с ВИЭ заключается в определении таких основных технико-экономических показателей, как капитальные вложения, себестоимость получаемой тепловой энергии и срок окупаемости энергоустановок: солнечных водонагревательных установок (СВУ), ветроэнергоустановок и биогазовых установок [6].

Целями работы являются: комплексная оценка эффективности энергоустановок, использующих солнечную энергию для конкретных условий, в частности, для Астраханской области, на основе определения их технико-экономических показателей; разработка рекомендаций по их применению и совершенствованию; описание алгоритма создания экспери-

ментальной солнечной водонагревательной установки для последующих экспериментальных работ по определению ее эффективности с разработкой предложений по ее практическому использованию.

Срок экономической окупаемости СВУ может быть определен по полученной авторами универсальной формуле $T_o^{SWHU} = a_{SC} k_{SC} / (E_C \eta_{SWHU} C_{TЭ})$, где a_{SC} – коэффициент, учитывающий долю капитальных вложений в солнечные коллекторы в общие капитальные вложения в гелиоустановку; k_{SC} – удельные капитальные вложения, зависящие от типа гелиоколлектора, руб./м²; E_C – удельное годовое количество солнечной энергии, поступающей на гелиоколлектор, ГДж/м²·год; η_{SWHU} – энергетический КПД СВУ; $C_{TЭ}$ – стоимость замещающей тепловой энергии, руб./ГДж.

Коэффициент a_{SC} зависит от типа гелиоколлектора, конструкции теплового аккумулятора, вида металлоконструкций и циркуляционных трубопроводов. Анализ литературных данных [7, 8] показывает, что коэффициент $a_{SC} = 1,5-2,5 \approx 2,0$. Формула может быть использована для выбора оптимальной конструкции СВУ в зависимости от конструкции гелиоколлектора (солнечного коллектора), характеризующегося коэффициентами k_{SC} и η_{SWHU} , величиной

удельного годового количества солнечной энергии, поступающей на гелиоколлектор E_S , зависящей от географического расположения СВУ, и стоимостью замещающей энергии $C_{ТЭ}$, зависящей от типа альтернативного энергоисточника и стоимости используемого ТЭР.

Результаты расчетов по формуле для условий Астраханской области при значении коэффициента $a_{SC} = 2,0$, удельном годовом количестве солнечной энергии, поступающей на гелиоколлектор в теплый период года (с апреля по октябрь), $E_S = 4,016$ ГДж/м²-год, энергетическом КПД СВУ $\eta_{SWHU} = 0,50$ приведены на рис. 1.

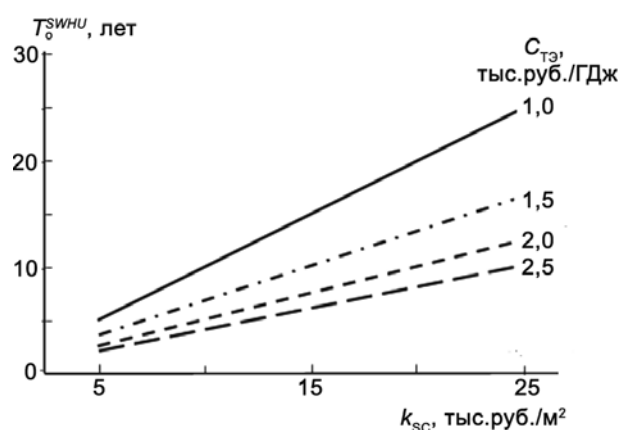


Рис. 1. Зависимость срока окупаемости СВУ от удельной стоимости гелиоколлекторов и стоимости замещающей энергии

Fig. 1. The dependence of the payback period of the SWHU on the unit cost of the solar collectors and the cost of the inplaced energy

Как видно из рис. 1, срок окупаемости для южных регионов России T_o^{SWHU} увеличивается в пределах от 2 до 25 лет при увеличении удельных капитальных вложений в гелиоколлекторы k_{SC} от 5 тыс. руб./м² до 25 тыс. руб./м² и уменьшении стоимости замещающей энергии $C_{ТЭ}$ от 2,5 тыс. руб./ГДж до 1,0 тыс. руб./ГДж. Приемлемая для практического применения стоимость гелиоколлекторов при сроке окупаемости не более 7 лет составит от 7,0 до 17,7 тыс. руб./м² при увеличении стоимости замещающей тепловой энергии от 1,0 до 2,5 тыс. руб./ГДж. Следует, однако, отметить, что в настоящее время (на 2015 г.) тариф на тепловую энергию, например, в Астраханской области, составляет 338 руб./ГДж (1418 руб./Гкал), поэтому минимально допустимая стоимость гелиоколлекторов при сроке окупаемости 7,0 лет не должна превышать 2,3 тыс. руб./м² (59 \$/м²). Это условие должно выполняться при проектировании и широком внедрении гелиоустановок.

В России солнечные коллекторы серийно выпускаются Ковровским механическим заводом, предприятием «Конкурент», НПО машиностроения и рядом других предприятий [3, 7, 8]. Ковровским заво-

дом выпускаются коллекторы с оптимальным для российского рынка соотношением цена/качество. Площадь коллектора 0,8-1,07 м², стоимость 70 долл./м² (2,8 тыс. руб./м²). На их основе изготавливается солнечная водонагревательная установка с двумя коллекторами и теплоизолированным баком-аккумулятором. Стоимость 280 \$ (11,2 тыс. руб.). Солнечные коллекторы фирмы «Конкурент» имеют технические характеристики на уровне лучших зарубежных образцов. Площадь коллектора 1 м², стоимость – 220 \$ (8,8 тыс. руб.). Солнечные коллекторы НПО машиностроения имеют площадь коллектора 0,9-1,2 м², стоимость 230 \$/м² (9,2 тыс. руб./м²). Из зарубежных конструкций оптимальное соотношение цена/качество имеют израильские коллекторы трех видов: наиболее качественные стоимостью свыше 150 \$/м² (6 тыс. руб./м²), средние по качеству стоимостью до 150 \$/м² (6,0 тыс. руб./м²), стандартного качества стоимостью до 100 \$/м² (4,0 тыс. руб./м²). Таким образом, удельная стоимость гелиоколлекторов составляет 5,3-8,7 тыс. руб./м², а срок окупаемости достигает 8-16 лет, что делает их в большинстве случаев недоступными для широких масс потребителей со средними и низкими доходами.

Расчеты показывают, что оригинальные СВУ гравитационного типа с многоступенчатыми гелиоколлекторами из разнородных элементов, в том числе из более дешевых без остекления и с одинарным остеклением, требуют капитальных затрат в 1,4-1,6 ниже, чем традиционные СВУ циркуляционного типа, а срок окупаемости при использовании самых дешевых солнечных коллекторов для третьей ступени не превысит 5,0-5,7 лет. Поэтому их можно применить на многих объектах для теплоснабжения не только в малоэтажных зданиях совместно с газовыми и электрическими нагревателями, но и в многоэтажных зданиях совместно с блочными и крышными котельными, что позволяет сократить годовой расход газа на 40-60% [6, 9, 10].

Авторами создается экспериментальная солнечная водонагревательная установка для проведения дальнейших экспериментальных работ по определению ее технико-экономических показателей с целью выработки рекомендаций по ее дальнейшему производству и внедрению. Ниже приводится описание технологии процесса сборки солнечного коллектора.

Обрамление остекления СВУ выполнено из оконного профиля марки Wintech (рис. 2). Представляет собой универсальную, стандартную профильную систему, наиболее широко используемую на российском рынке. Система широко применяется в жилищном строительстве, она также имеет сертификат соответствия и решение санитарно-эпидемиологической экспертизы. Остекление изготовлено из двух стекол толщиной 4 мм марки М1, бутила, мастики, осушителя, соединительных уголков, дистанционной рамки толщиной 16 мм. Все компоненты собраны в стеклопакет (рис. 3).

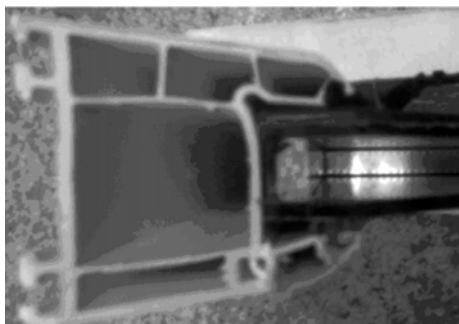


Рис. 2. Оконный профиль для изготовления коллектора (в разрезе)
Fig. 2. The window profile for the collector production (in section)

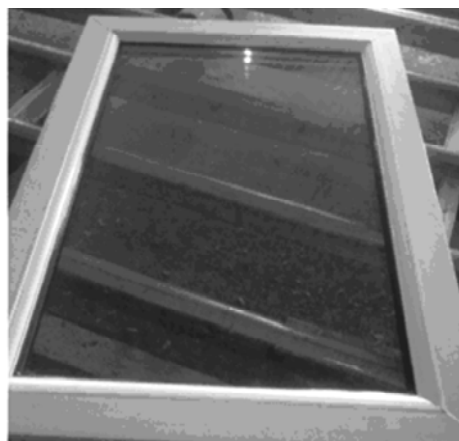


Рис. 3. Лицевая часть коллектора
Fig. 3. The collector facepiece

Тепловоспринимающая поверхность изготавливается из алюминиевого профиля (рис. 4). Он представляет собой полые трубки. Скрепляем их между собой с помощью жидкого пластика (рис. 5). Далее крепится трубка, в которую будет поступать горячий теплоноситель. Для этого используем металлопластиковую трубу d16. Предварительно вырезаем в ней отверстие под теплообменник из алюминиевого профиля (рис. 6). Лицевую сторону очищаем от заводской краски, а затем надеваем подготовленные трубки на заготовку из алюминиевых трубок. На данном этапе мы получаем следующую конструкцию (рис. 7).

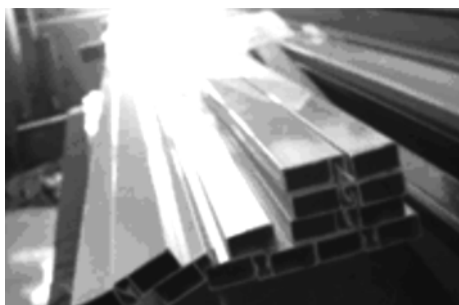


Рис. 4. Алюминиевый профиль
Fig. 4. The aluminum shape

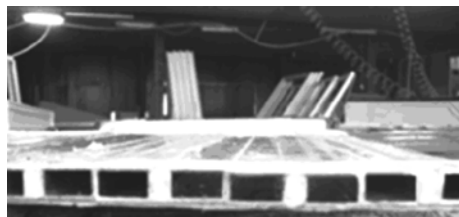


Рис. 5. Внешний вид теплообменника из алюминиевого профиля
Fig. 5. The surface appearance of the heat exchanger from the aluminum shape

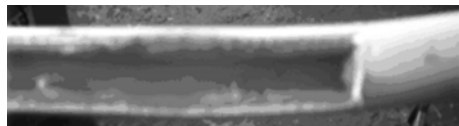


Рис. 6. Заготовка из пластиковой трубы для коллектора теплообменника
Fig. 6. The work part from the plastic pipe for the collector of the heat exchanger

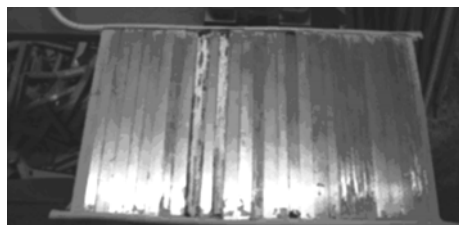


Рис. 7. Внешний вид гелиоколлектора после сборки
Fig. 7. The physical form of the solar collector after the erection work

После сборки необходимо тщательно герметизировать полученную заготовку. При сборке поверхность необходимо покрыть сажей и простелить москитной сеткой для улучшения оптических свойств поверхности, поглощающей солнечную радиацию. Заднюю стенку коллектора изготавливаем из пенополиуретановой панели толщиной 24 мм для уменьшения тепловых потерь с задней поверхности коллектора. В задней панели с помощью шлифовального диска создаем углубление 12 мм. Это углубление – посадочное место тепловоспринимающей поверхности.

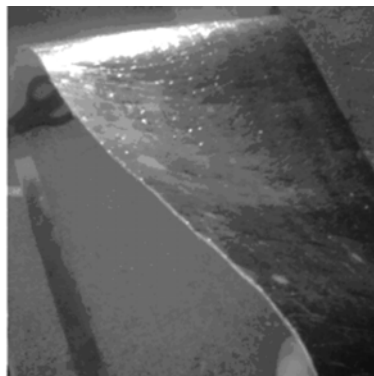


Рис. 8. Изоляционный слой задней стенки
Fig. 8. The insulation blanket of the backwall

Полученное углубление простилаем листом теплоотражающего материала для теплого пола. Изоляционный материал состоит из воздушно-пузырьковой пленки, ламинированной с одной стороны металлизированной полипропиленовой пленкой (рис. 8). Укладываем в полученную форму изготовленную тепловоспринимающую поверхность (рис. 9).

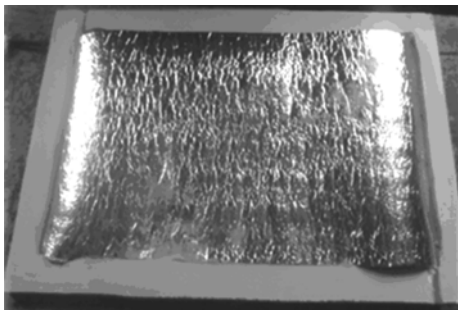


Рис. 9. Задняя стенка коллектора в сборе
Fig. 9. The ready-assembled backwall of the collector

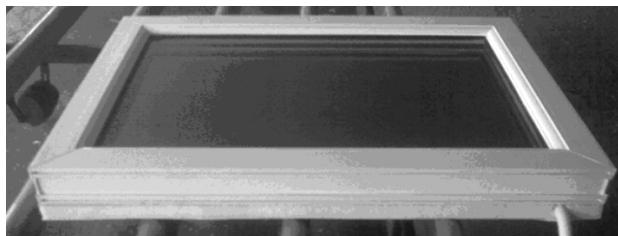


Рис. 10. Внешний вид экспериментального коллектора
Fig. 10. The physical form of the experimental collector

Заднюю стенку крепим к пластиковой рамке с остеклением. Для подключения данной установки необходимо установить штуцеры на каждом патрубке для подвода и отвода воды.

Полученный солнечный коллектор представлен на рис. 10.

По работе можно сделать следующие выводы.

1. Срок окупаемости СВУ для южных регионов России увеличивается в пределах от 2 до 25 лет при увеличении удельных капитальных вложений в гелиоколлекторы k_{SC} от 5 до 25 тыс. руб./м² и уменьшении стоимости замещаемой энергии $C_{ТЭ}$ от 2,5 до 1,0 тыс. руб./ГДж. При тарифе на тепловую энергию 338 руб./ГДж (1418 руб./Гкал) минимально допустимая стоимость гелиоколлекторов при сроке окупаемости 7,0 лет не должна превышать 2,3 тыс. руб./м² (59 \$/м²).

2. Удельная стоимость гелиоколлекторов, выпускаемых в России и за рубежом, составляет 5,3-8,7 тыс. руб./м², а срок окупаемости достигает 8-16 лет. Предлагаемая авторами СВУ гравитационного типа имеет несложный технологический процесс сборки. Материалы, из которых предлагается изготавливать СВУ, в широком доступе. Капитальные затраты, по предварительным оценкам [6, 10], в 1,4-1,6 ниже, чем у традиционных СВУ циркуляционного типа, что повлечет снижение срока их окупаемости до 5-7 лет. Поэтому их можно применить для теплоснабжения не только малоэтажных зданий, но и многоэтажных зданий совместно с блочными и блочными крышными котельными, что позволит сократить годовой расход газа на выработку тепловой энергии.

Список литературы

1. Амерханов Р.А. Оптимизация сельскохозяйственных энергетических установок с использованием возобновляемых видов энергии. М.: Колос, 2003.
2. Марченко О.В., Соломин С.В. Системные исследования эффективности возобновляемых источников энергии // Теплоэнергетика. 2010. № 11. С. 12-17.
3. Оборудование нетрадиционной и малой энергетики: Справочник-каталог. 3-е изд. / Под ред. П.П. Безруких. М.: АО «Новые и возобновляемые источники энергии», 2005.
4. Фортон В.Е., Попель О.С. Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011.
5. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года: утв. Распоряжением Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. № 1715-з // Собрание законодательства РФ. 2009. № 48. Статья 5836.

References

1. Amerhanov R.A. Optimizaciâ sel'skohožâjstvennyh ènergetičeskikh ustanovok s ispol'zovaniem vozobnovlâemyh vidov ènergii. M.: Kolos, 2003.
2. Marčenko O.V., Solomin S.V. Sistemnye issledovaniâ èffektivnosti vozobnovlâemyh istočnikov ènergii // Teploènergetika. 2010. № 11. S. 12-17.
3. Oborudovanie netradicionnoj i maloj ènergetiki: Spravočnik-katalog. 3-e izd. / Pod red. P.P. Bezrukih. M.: AO «Novye i vozobnovlâemye istočniki ènergii», 2005.
4. Fortov V.E., Popel' O.S. Ènergetika v sovremennom mire. Dolgoprudnyj: Izdatel'skij dom «Intellect», 2011.
5. Ènergetičeskaâ strategiâ Rossii na period do 2030 goda: utv. Rasporâženiem Pravitel'stva RF ot 13 noâbrâ 2009 g. № 1715-z // Sobranie zakonodatel'stva RF. 2009. № 48. Stat'â 5836.

6. Шишкин Н.Д., Манченко Е.А. Системный анализ и алгоритмы расчета комбинированных солнечно-ветровых установок // Вестник Астраханского гос. техн. ун-та. Сер. Управление, вычислительная техника и информатика. 2013. № 1. С. 100-108.

7. Бутузов В.А., Брянцева Е.В., Бутузов В.В., Гнатюк И.С. Гелиоустановки: основные факторы экономической окупаемости // Промышленная энергетика. 2013. № 5. С. 55-57.

8. Бутузов В.А. Перспективы производства солнечных коллекторов в России // Промышленная энергетика. 2009. № 5. С. 47-49.

9. Ильин Р.А., Шишкин Н.Д. Совместная работа газовой котельной и солнечной водонагревательной установки в Астраханской области / Время научного прогресса: Материалы межд. научн. конф. Волгоград: Изд-во Научное обозрение, 2014. С. 21-26.

10. Шишкин Н.Д., Ильин Р.А. Использование солнечной энергии в Астраханской области // Вестник Астраханского гос. техн. ун-та. 2013. № 2. С. 74-79.

6. Šiškin N.D., Mančenko E.A. Sistemnyj analiz i algoritmy račeta kombinirovannyh solnečno-vetrovyyh ustanovok // Vestnik Astrahan-skogo gos. tehn. un-ta. Ser. Upravlenie, vyčislitel'naâ tehnika i informatika. 2013. № 1. S. 100-108.

7. Butuzov V.A., Brânceva E.V., Butuzov V.V., Gnatûk I.S. Gelioustanovki: osnovnye faktory èkonomičeskoj okupaemosti // Promyšlennaâ ènergetika. 2013. № 5. S.55-57.

8. Butuzov V.A. Perspektivy proizvodstva solnečnyh kollektorov v Rossii // Promyšlennaâ ènergetika. 2009. № 5. S. 47-49.

9. Il'in R.A., Šiškin N.D. Sovmestnaâ rabota gazovoj kotel'noj i solnečnoj vodonagrevatel'noj ustanovki v Astrahanskoj oblasti / Vremâ naučnogo progressa: Materialy mežd. naučn. konf. Volgograd: Izd-vo Naučnoe obozrenie, 2014. S. 21-26.

10. Šiškin N.D., Il'in R.A. Ispol'zovanie solnečnoj ènergii v Astrahanskoj oblasti // Vestnik Astrahanskogo gos. tehn. un-ta. 2013. № 2. S. 74-79.

Транслитерация по ISO 9:1995



ВЛИЯНИЕ ОТРАЖЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОТОЭДС В ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ И СРАВНЕНИЕ ЕЕ С ОБЪЕМНОЙ ФОТОЭДС

Г. Гулямов¹, М.Г. Дадамирзаев¹, Н.Ю. Шарибаев²

¹Наманганский инженерно-педагогический институт

Республика Узбекистан, 160103, Наманган, пр. Дустлик, д. 12

Тел.: (8-369) 234-15-23, факс: (8-3692) 25-52-93, e-mail: gulyamov1949@mail.ru

²Наманганский инженерно-технологический институт

Республика Узбекистан, 160115, Наманган, ул. Касансай, д. 7

Тел.: +998-69-232-53-27, факс: +998-69-225-05-42, e-mail: sharibayevniti@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Исследовано влияние отражения фотоэлектронов от поверхности на фотоЭДС в тонких полупроводниковых пленках и проведено ее сравнение с объемной фотоЭДС. Показано, что отраженная фотоЭДС может преобладать над объемной электродвижущей силой только в образцах с большой длиной свободного пробега при сильном поглощении света. В тонких пленках отраженная фотоЭДС, по-видимому, наблюдается вместе с другими видами фотоЭДС и при интерпретации результатов эксперимента может быть истолкована как объемная электродвижущая сила.

Ключевые слова: фототок, тонкие пленки, длина свободного пробега, фотонапряжения, реактивные токи, фотоЭДС, косонапыленные пленки, ЭДС Дембера, интенсивность света, коэффициент поглощения света.

INFLUENCE OF REFLECTION OF PHOTOELECTRONS FROM THE SURFACE PHOTO-EMF IN THIN SEMICONDUCTOR FILMS AND COMPARE IT WITH THE BULK PHOTO-EMF

G. Gulyams¹, M.G. Dadamirzayev¹, N.Yu. Sharibaev²

¹Namangan Engineering-Pedagogical Institute

12 Dustlik ave., Namangan, 160103, Republic of Uzbekistan

Tel.: (8-3692) 34-15-23, fax: (8-3692) 25-52-93, e-mail: gulyamov1949@mail.ru

²Namangan Engineering-Technological Institute

7 Kasanay str., Namangan, 160115, Republic of Uzbekistan

Tel.: +998-69-232-53-27, fax: +998-69-225-05-42, e-mail: sharibayevniti@mail.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The influence of the reflection of photoelectrons from the surface photo-EMF in thin semiconductor films and compare it with the bulk photo-EMF. It is shown that the reflected photovoltage can prevail over the bulk of the electromotive force only in samples with a large mean free path with a strong absorption of light. In thin films reflected the photo-EMF, apparently observed with other types of photo-EMF and the interpretation of the experimental results can be interpreted as the volume electromotive force.

Keywords: photocurrent, thin films, the mean free path, the voltage, reactive currents, the photo-EMF, oblique sputtered film, the EMF Dember, the intensity of light, the light absorption coefficient.



Гафур Гулямов
Gafur Gulyamov

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры «Физика» Наманганского инженерно-педагогического института, руководитель гос. гранта Ф2-21 «Математическое моделирование определения плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик».

Образование: Ташкентский гос. университет (1971).

Область научных интересов: физика полупроводников и полупроводниковых приборов.

Публикации: более 200.

Information about the author: doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of "Physics" Namangan Engineering Pedagogical Institute. Head of state grant Ф2-21 "Mathematical modeling of the determination of the density of surface states at the semiconductor-insulator".

Education: Tashkent State University (1971).

Research area: physics of semiconductors and semiconductor devices.

Publications: more than 200.



Мухаммаджон
Гуломкодирович
Дадамирзаев
Muhammadjon G.
Dadamirzaev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой «Физика» Наманганского инженерно-педагогического института. Старший научный сотрудник гос. гранта Ф2-21 «Математическое моделирование определения плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик».

Образование: Ташкентский гос. университет (1993).

Область научных интересов: физика полупроводников и полупроводниковых приборов.

Публикации: более 70.

Information about the author: Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department "Physics" Namangan Engineering Pedagogical Institute, Senior Researcher of the state grant Ф2-21 "Mathematical modeling of the determination of the density of surface states at the semiconductor-insulator".

Education: Tashkent State University (1993).

Research area: physics of semiconductors and semiconductor devices.

Publications: more than 70.



Носир Юсупжанович
Шарibaев
Nosir Yu. Sharibaev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Высшая математика» Наманганского инженерно-технологического института. Старший научный сотрудник гос. гранта Ф2-21 «Математическое моделирование определения плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик».

Образование: Московский гос. университет (1993).

Область научных интересов: физика полупроводников и полупроводниковых приборов.

Публикации: более 50.

Information about the author: Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of "Higher Mathematics" Namangan Engineering-Technological Institute. Senior Researcher of the state grant Ф2-21 "Mathematical modeling of the determination of the density of surface states at the semiconductor-insulator".

Education: Moscow State University (1993).

Research area: physics of semiconductors and semiconductor devices.

Publications: more than 50.

Введение

В настоящее время вопросы исследования фотоэлектрических свойств полупроводниковых пленок привлекают все больше внимания специалистов. Пленки, обладающие эффектом аномального фотонапряжения (АФН), представляют теоретический и практический интерес при создании первичных преобразователей – приемников оптического излучения (ПОИ).

Существующие приемники оптического излучения и устройства на их основе требуют обязательно применения источников питания. В них выходное напряжение, создаваемое p - n -переходом в вентильном режиме, заведомо ограничено шириной запрещенной зоны полупроводника. Одним из перспективных оптических методов неразрушающего контроля является оптоэлектронный способ на основе излучателя и АФН-приемника, который позволяет исключить внешний источник питания для ПОИ, снизить вес и габариты, обеспечивает полную электрическую развязку между цепями «светоизлучающий диод – ПОИ».

К настоящему моменту в области АФН-эффекта накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал, позволяющий утверждать, что АФН-эффект может быть получен при нанесении пленок из любых полупроводниковых материалов. Несмотря на это, не найден единый механизм, который раскрывает физическую природу этого явления [1].

В косонапыленных полупроводниковых пленках при освещении светом наблюдаются фотонапряжения больше ширины запрещенной зоны полупроводника, в единицах напряжения. Такие напряжения называются аномально большими фотонапряжениями (АФН-эффект). Для объяснения этого эффекта часто пользуются различными моделями [2-4]. Как известно по работам [5-7], баллистические и реактивные фототоки могут существенно влиять на фотоЭДС, генерируемую в тонких пленках.

Целью настоящей работы является исследование и сопоставление отраженной фотоЭДС от плоской поверхности, а также от поверхности с косым зубчатым микрорельефом и объемной фотоЭДС, генерируемой в тонких полупроводниковых пленках.

Теоретические исследование и сопоставление отраженной фотоЭДС от плоской поверхности и объемной фотоЭДС в тонких полупроводниковых пленках

Оценим величину ЭДС, обусловленной носителями, отраженными от плоской поверхности. ЭДС, генерируемая в образце, определяется выражением

$$U_r = \frac{g(I)(\vartheta_e \tau_e \ell_e - \vartheta_h \tau_h \ell_h)}{\sigma} = \frac{g(I)(\ell_e^2 - \ell_h^2)}{\sigma} = \frac{g(I)(\ell_e - \ell_h)(\ell_e + \ell_h)}{\sigma}, \quad (1)$$

где $g(I) = \alpha I e$; ℓ_e и ℓ_h – длины свободного пробега; τ_e, τ_h – время свободного пробега; ϑ_e, ϑ_h – скорости возбуждаемых светом, соответственно, электронов и дырок; σ – проводимость образца; α – коэффициент поглощения света; I – число фотонов, поглощаемых пленкой в единице площади за одну секунду; e – заряд электрона.

Отсюда видно, что баллистическая фотоЭДС прямо пропорциональна интенсивности света и определяется скоростью фотоэлектронов, временем и длиной свободного пробега возбуждаемых носителей. Обычно электродвижущая сила отраженных носителей складывается из объемной и поверхностной фотоЭДС. В работах [8, 9] ЭДС отраженных носителей сравнивается с ЭДС Дембера и показано, что при $\alpha \ell^2 > L$ реактивная ЭДС больше ЭДС Дембера. Поэтому для выявления относительной роли ЭДС отраженных носителей в измеряемой ЭДС необходимо еще сравнить ее с объемной фотоЭДС.

Для расчета ЭДС рассмотрим полупроводник n -типа и будем предполагать, что концентрация избыточных носителей δn и δp зависит только от одной координаты; генерация электронно-дырочных пар происходит в тонком слое шириной $2a$, приблизительно равной ширине световой щели, причем $2a \ll$ длины диффузии L ; концентрация избыточных носителей в этом слое постоянно; освещение не очень сильное. Тогда объемная фотоЭДС имеет следующий вид [10]:

$$U_v = \frac{e}{S} I L_p^2 \frac{dp}{dx}, \quad (2)$$

где S – сечение образца, dp/dx – градиент темнового сопротивления в месте нахождения световой щели.

Оценим отношение отраженной от плоской поверхности фотоЭДС к объемной электродвижущей силе U_r/U_v . Для оценки положим, что

$$U_r = \frac{\alpha I e \ell_e^2}{\sigma}. \quad (3)$$

Тогда, учитывая (2), для соотношения отраженного напряжения к объемной электродвижущей силе получим

$$\frac{U_r}{U_v} = \frac{\alpha \ell_e^2 S}{L_p^2 \rho^{-1} (dp_0/dx)} = \chi \frac{\ell_e^2}{L_p^2}, \quad (4)$$

где

$$\chi = \frac{\alpha S}{\rho^{-1} (dp/dx)}. \quad (5)$$

Если $\chi \ell_e^2 > L_p^2$, то отраженная ЭДС больше объемной электродвижущей силы. Тогда длина свободного пробега должна быть $\ell_e > L_p / \sqrt{\chi}$. Таким образом, следует ожидать, что отраженная фотоЭДС может преобладать над объемной электродвижущей силой только в образцах с большой длиной свободного пробега при сильном поглощении света. В тонких пленках отраженная фотоЭДС, по-видимому, наблюдается вместе с другими видами фотоЭДС и при интерпретации результатов эксперимента может быть истолкована как объемная электродвижущая сила.

Теоретические исследования и сопоставление реактивной фотоЭДС, отраженной от поверхности с косым зубчатым микрорельефом, и объемной фотоЭДС в тонких полупроводниковых пленках

Вычислим величину напряжения поперечной реактивной фотоЭДС, отраженной от поверхности с косым зубчатым микрорельефом. Тогда для напряжения холостого хода имеем [8]:

$$U \cong g(I) \ell_e^2 \rho_0 \frac{a}{d}, \quad (6)$$

где d – толщина образца; a – длина образца; α – коэффициент поглощения света; ρ_0 – удельное сопротивление образца.

Отсюда следует, что реактивная фотоЭДС фотоэлектронов в основном зависит от квадрата длины свободного пробега. В низкоомных и толстых образцах ЭДС шунтируется проводимостью слоя и поэтому большие фотонапряжения могут не наблюдаться, а в тонких (порядка длины свободного пробега) и высокоомных ($\rho_0 \geq 10$ Ом·м) пленках она принимает достаточно большие значения и наряду с существующими механизмами может объяснить аномально большие значения фотоЭДС.

Теперь рассмотрим отношение реактивной фотоЭДС, которая возникает за счет отраженных фотоэлектронов от поверхности с косым зубчатым микрорельефом, к объемной электродвижущей силе $U_r/U_{vзуб}$.

Учитывая (6) и (2), для соотношения реактивного напряжения к объемной электродвижущей силе получим:

$$\frac{U_r}{U_{\text{взб}}} = \frac{\alpha S a \ell_e^2}{\rho^{-1} (d\rho/dx) d L_p^2} = \chi \frac{a}{d} \frac{\ell_e^2}{L_p^2} = \chi \eta \frac{\ell_e^2}{L_p^2}, \quad (7)$$

где $\eta = a/d$.

В этом случае, если $\chi \eta \ell_e^2 > L_p^2$, то реактивная ЭДС больше объемной электродвижущей силы. Тогда длина свободного пробега должна быть $\ell_e > L_p / \sqrt{\chi \eta}$ и следует ожидать, что реактивная фотоЭДС может преобладать над объемной электродвижущей силой только в образцах с большой длиной свободного пробега.

Заключение

Из проведенного анализа видно, что для преобладания фотоЭДС над объемной в случае плоских поверхностей длина свободного пробега должна быть $\ell_e > L_p / \sqrt{\chi}$. А в случае поверхности с косым зубчатым микрорельефом длина свободного пробега должна быть $\ell_e > L_p / \sqrt{\chi \eta}$. Показано, что в приповерхностном слое в тонких полупроводниковых пленках реактивная фотоЭДС сильно зависит от длины свободного пробега, а также от интенсивности света, степени диффузии, размера и удельного сопротивления образцов.

Список литературы

1. Рахимов Н.Р., Серьезнов А.Н. АФН пленки и их применение. Монография. Новосибирск: Изд-во «Новосибирск», 2005.
2. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. В 2-х т. М.: Мир, 1984.
3. Адирович Э.И., Рубинов В.И., Юабов Ю.М. О природе АФН эффекта // ДАН СССР. 1966. Т. 168. С. 1037.
4. Безногов М.В., Сурис Р.А. Теория баллистических токов, ограниченных объемным зарядом, в наноструктурах разной размерности // Физика и техника полупроводников (Санкт Петербург). 2013. Т. 47, № 4. С. 493-502.
5. Саченко А.В., Снитко О.В. Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников. Киев: Наукова думка, 1984.
6. Белиничер В.И., Рывкин С.М. Реактивная фотоэлектродвижущая сила в полупроводниках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1981. № 10. С. 353-360.
7. Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. Фотогальванические эффекты в полупроводниках // Сб. статей: Проблемы современной физики. Л.: Наука, 1980. С. 275-293.
8. Гулямов Г., Бойдедаев С.Р., Дадамирзаев М.Г., Гулямов А. Аномально большие фотонапряжения в полупроводниковых пленках, обусловленные реактивной фотоЭДС // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2007. № 5(49). С. 103-107.
9. Гулямов Г., Дадамирзаев М.Г., Гулямов А. Реактив ЭЮК ни Дембер ЭЮК билан солиштириш // Рост, свойства и применение кристаллов: Тез. докл. респ. науч. конф. 11-12 апреля 2008. Андижан, 2008. С. 138.
10. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.

References

1. Rahimov N.R., Ser'eznov A.N. AFN plenki i ih primeneniye. Monografiâ. Novosibirsk: Izd-vo «Novosibirsk», 2005.
2. Kao K., Huang V. Perenos elektronov v tverdyh telah. V 2-h t. M.: Mir, 1984.
3. Adirovič È.I., Rubinov V.I., Ūabov Ū.M. O prirode AFN èffekta // DAN SSSR. 1966. T. 168. S. 1037.
4. Beznogov M.V., Suris R.A. Teoriâ ballističeskikh tokov, ograničennyh ob'emnym zarâdom, v nanostrukturah raznoj razmernosti // Fizika i tehnika poluprovodnikov (Sankt Peterburg). 2013. T. 47, № 4. S. 493-502.
5. Sačenko A.V., Snitko O.V. Fotoèffekty v pripoverhnostnyh sloâh poluprovodnikov. Kiev: Naukova dumka, 1984.
6. Beliničer V.I., Ryvkin S.M. Reaktivnaâ fotoèlektrodvižušâ sila v poluprovodnikah // Žurnal èksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. 1981. № 10. S. 353-360.
7. Ivčenko E.L., Pikus G.E. Fotogal'vaničeskie èffekty v poluprovodnikah // Sb. statej: Problemy sovremennoj fiziki. L.: Nauka, 1980. S. 275-293.
8. Gulâmov G., Bojdadaev S.R., Dadamirzaev M.G., Gulâmov A. Anomal'no bol'sie fotonaprâženia v poluprovodnikovyh plenkah, obuslovlennye reaktivnoj fotoÈDS // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEЕ. 2007. № 5(49). S. 103-107.
9. Gulâmov G., Dadamirzaev M.G., Gulâmov A. Reaktiv ÈÛK ni Dember ÈÛK bilan solištiriš // Rost, svojstva i primeneniye kristallov: Tez. dokl. resp. nauč. konf. 11-12 aprelâ 2008. Andižan, 2008. S. 138.
10. Bonč-Bruevič V.L., Kalašnikov S.G. Fizika poluprovodnikov. M.: Nauka, 1977.

Транслитерация по ISO 9:1995



ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРЕДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАСКАДНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Б.А. Никитин, В.А. Гусаров

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)
109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2
Тел.: (499) 171-19-20, 8-905-549-01-21, e-mail: cosinys50@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Работа посвящена оценке оптимальных параметров каскадных кремниевых фотоэлектрических преобразователей. В отличие от матричных солнечных элементов направление светового потока в каскадном варианте предусматривается перпендикулярным к плоскости нескольких переходов, созданных последовательно на одной базовой пластине кремния. Из анализа конструктивного оформления каскадного фотопреобразователя следует, что оптимальным режим его работы будет только тогда, когда солнечный световой поток, проходящий сквозь базовые слои полупроводника, будет генерировать в них равное количество электронно-дырочных пар в единицу времени. Это требование может быть реализовано соответствующим расчетом протяженностей базовых слоев полупроводника. Толщины высоколегированных слоев n^+ и p^+ между базовыми слоями должны быть минимальны и не превышать 0,5 мкм каждый.

Особо важное значение для определения оптимальных значений базовых слоев в каскадных кремниевых фотопреобразователях имеет расчетная зависимость плотности короткого замыкания кремниевых фотоэлементов от толщины слоя полупроводника при стандартном солнечном излучении AM-1,5. Расчеты оптимальных значений базовых слоев каскадных фотопреобразователей представлены в работе для двух, трех, четырех и пяти многопереходных структур. Анализ параметров многопереходных фотопреобразователей позволяет сделать вывод, что рассматриваемые полупроводниковые структуры могут быть успешно использованы в устройствах прямого электролиза воды на водород и кислород, поскольку потенциал такого освещенного солнечным светом каскадного фотоэлемента заметно превышает потенциал связи атомов водорода и кислорода в молекуле воды. Это же обстоятельство поможет извлекать из богатой минералами морской воды и другие химические элементы, представляющие интерес для определенных отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Ключевые слова: каскадные солнечные элементы, базовая пластина кремния, высоколегированные слои, многопереходные фотопреобразователи.

CALCULATION OF OPTIMUM PARAMETERS AND LIMIT CHARACTERISTICS OF CASCADE SILICON PHOTOCONVERTERS

B.A. Nikitin, V.A. Gusarov

The All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)
2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 109456, Russia
Tel.: 8-905-549-01-21, e-mail: cosinys50@mail.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

Work is devoted to an assessment of optimum parameters of cascade silicon photo-electric converters. Unlike matrix solar elements the direction of a light stream is provided in cascade option perpendicular to the plane of several transitions created consistently on one basic plate of silicon. Follows from the analysis of constructive registration of the cascade photoconverter that the optimum mode of its work will be only when the solar light stream passing through basic layers of the semiconductor generates in them equal number of electron-hole couples in unit of time. This requirement can be realized by the corresponding calculation of extents of basic layers of the semiconductor. Thickness of high-alloyed layers n^+ and p^+ between basic layers have to be minimum and not exceed 0.5 microns everyone.

Especially for determination of optimum values of basic layers in cascade silicon photoconverters settlement dependence of density of short circuit of silicon photo cells on semiconductor layer thickness at standard sunlight of AM-1.5 has importance. Calculations of optimum values of basic layers of cascade photoconverters are presented in work for two, three, four and five multitransitional structures. The analysis of parameters of multitransitional photoconverters allows to draw a conclusion that the considered semiconductor structures can be successfully used in devices of direct electrolysis of water on hydrogen and oxygen as the potential of such cascade photo cell lit with a sunlight considerably exceeds the potential of communication of atoms of hydrogen and oxygen in a water molecule. The same circumstance will help to take from sea water rich with minerals and other chemical elements which are of interest to certain industries and agriculture.

Keywords: cascade solar elements, a basic plate of silicon, the high-alloyed layers, multitransitional photoconverters.



Борис Андреевич
Никитин
Boris A. Nikitin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, старший научный сотрудник ВИЭСХ.
Образование: Всесоюзный заочный политехнический институт (1966), инженер-электрик.
Область научных интересов: возобновляемые источники энергии, энергоснабжение, энергоэффективность.
Публикации: 189.

Information about the author: PhD, senior researcher, VIESH.
Education: Union Correspondence Polytechnic Institute (1966), electrical engineer.
Research area: renewable energy sources, energy supply, energy efficiency.
Publications: 189.



Валентин
Александрович
Гусаров
Valentin A. Gusarov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, зав. лабораторией ВИЭСХ.
Образование: Московский инженерно-строительный институт (1981), инженер-строитель.
Область научных интересов: возобновляемые источники энергии, энергоснабжение, энергоэффективность.
Публикации: 84.

Information about the author: PhD, head of laboratory, VIESH.
Education: Moscow Engineering Building Institute (1981), builder engineer.
Research area: renewable energy sources, energy supply, energy efficiency.
Publications: 84.

Дальнейшая модернизация кремниевых фотоэлектрических преобразователей в части повышения рабочего напряжения связана с разработкой и применением многопереходных, т.е. каскадных солнечных элементов [1] направление светового потока в каскадном варианте предусматривается перпендикулярным к плоскости нескольких переходов, созданных последовательно на одной базовой пластине кремния. Принципиальная схема такого рода кремниевых каскадных элементов представлена на рис. 1.

Из анализа представленной схемы каскадного фотопреобразователя следует, что оптимальным режим его работы будет только тогда, когда солнечный световой поток, проходящий сквозь базовые слои полупроводника, будет генерировать в них равное количество электронно-дырочных пар в единицу времени. Это требование может быть реализовано соответствующим расчетом протяженностей базовых слоев полупроводника. Толщины высоколегированных слоев n^+ и p^+ между базовыми слоями должны быть минимальны и не превышать 0,5 мкм каждый.

Спектральное распределение стандартной солнечной энергетической освещенности АМ-1,5 представлено в работе [2]. Эта освещенность, суммарной мощностью 1000 Вт/м², представляет собой сумму прямого солнечного излучения, поступающего на

плоскость, расположенную под углом 37 градусов относительно горизонта, и отраженного от земли излучения с коэффициентом отражения 0,2.

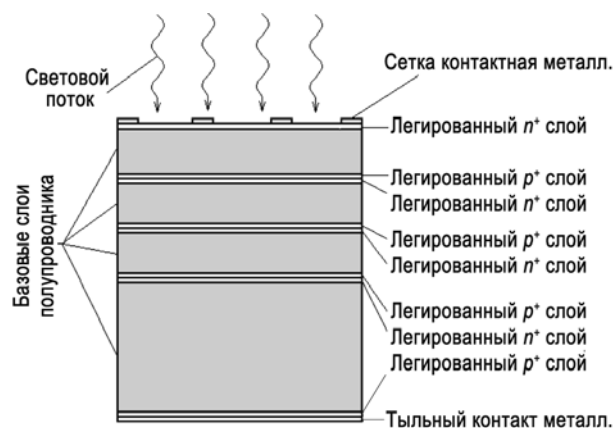


Рис. 1. Принципиальная схема 4-переходного каскадного кремниевых фотопреобразователя
Fig. 1. Schematic diagram of the 4th transitional cascade silicon photoconverter

В этой же работе [2] в виде табличных данных представлена спектральная фотонная плотность стандартного солнечного излучения АМ-1,5. На рис. 2

показана зависимость фотонной плотности этого излучения от длины волны в границах поглощения кремния.

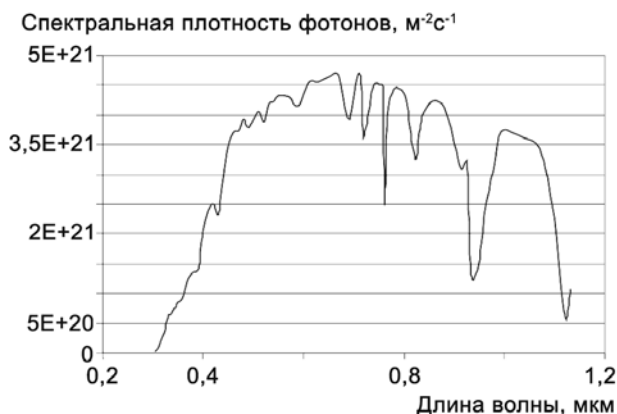


Рис. 2. Спектральная фотонная плотность стандартного наземного солнечного излучения AM-1,5
Fig. 2. Spectral photon density of standard land sunlight of AM-1.5

Интегральное значение спектральной фотонной плотности солнечного излучения в границах поглощения полупроводника-кремния позволяет определить теоретический предел плотности удельного тока короткого замыкания кремниевых фотопреобразователей.

В отличие от механизма Комптона-эффекта (механизма взаимодействия кванта электромагнитного излучения большой энергии с электроном), когда энергия фотона передается электрону частично, при фотоэффекте энергия фотона передается электрону полностью и фотон при этом поглощается. При этом часть переданной электрону энергии фотона расходуется на разрыв связи валентного электрона в полупроводнике (для кремния $E_{св} = 1,1$ эВ), а остаток энергии — на сообщение этому электрону кинетической энергии. Даже самые высокоэнергичные фотоны стандартного спектра с длиной волны около 0,3 мкм не способны образовывать более одной электронно-дырочной пары, поскольку удельный расход энергии на создание одной электронно-дырочной пары в кремнии составляет величину 3,55 эВ [2]. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что один фотон, поглощенный в кремнии, может образовывать только одну электронно-дырочную пару. Из этого обстоятельства следует вывод, что наиболее эффективными фотонами для работы кремниевых фотопреобразователей будут фотоны с энергией, близкой по величине к ширине запрещенной зоны. При поглощении более энергичных фотонов излишняя энергия фотона будет рассеяна образованным электроном в виде тепла.

Для приведенного выше стандартного солнечного спектра излучения представляется возможным подсчитать общую плотность фотонного потока, способного образовывать электронно-дырочные пары.

Просуммировав потоки фотонов в каждом шаге $\Delta\lambda$ замеров по всему спектру от максимальных значений до энергий, соответствующих ширине запрещенной зоны полупроводника 1,1 эВ, получили величину фотонного потока Σn :

$$\Sigma n = 2,7247 \cdot 10^{21} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \quad (1)$$

При полном поглощении светового потока и полном разделении генерированных солнечным излучением зарядов можно было бы ожидать с кремниевых фотопреобразователей плотность тока короткого замыкания $i_{кз}$ величиной

$$i_{кз} = \Sigma n \cdot e = 4,35 \text{ А/дм}^2, \quad (2)$$

где e — заряд электрона.

На практике у фотоэлектрических преобразователей таких значений плотностей тока не наблюдается. Определенную роль в этом играет контактная сетка элемента, площадь затенения которой, по нашим подсчетам, для фотопреобразователей 1 дм² составляет 11%. Дополнительными причинами заниженных значений плотностей токов короткого замыкания следует считать частичное отражение светового потока от лицевой (даже просветленной) поверхности фотопреобразователя и частичную рекомбинацию генерированных зарядов в базовой области элемента. Корректная оценка влияния отмеченных причин является самостоятельной темой другой работы, которую следовало бы провести. В данном случае будем считать, что влияние указанных факторов не существенно. Однако в качестве основной причины заниженных значений наблюдаемых плотностей тока короткого замыкания фотопреобразователей следует рассматривать наличие мертвого слоя на рабочей поверхности фотоэлемента, в котором поглощается часть светового потока без разделения зарядов на p - n переходе, т.е. образованные заряды рекомбинируют.

Мертвым слоем служит в основном высоколегированный лицевой слой кремния фотопреобразователя. Он образуется за счет перекомпенсации основной примеси исходного полупроводника методом диффузии легирующей примеси при длительном воздействии высокой температуры (более 1000 °С в течение 1 часа). Это воздействие приводит к резкому снижению и до того небольшого времени жизни неосновных носителей зарядов в легированном слое, что и обуславливает быструю рекомбинацию неравновесных носителей, создаваемых воздействием солнечного излучения.

Доля поглощенных фотонов в слое будет определяться толщиной этого слоя кремния и коэффициентом поглощения α для соответствующих длин волн стандартного спектра солнечного излучения.

На рис. 3, представленном в работе [3], показана зависимость коэффициента поглощения в кремнии от длины волны солнечного излучения в интересующем нас диапазоне.

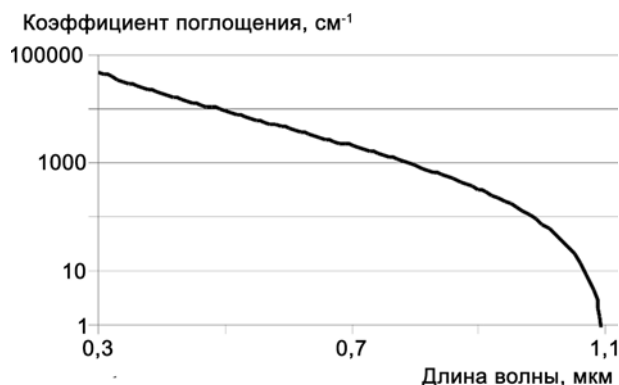


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения α в кремнии от длины волны светового потока

Fig. 3. Dependence of coefficient of absorption of α in silicon from the wavelength of a light stream

Из анализа величин этих показателей α в представленной зависимости следует, что коэффициент поглощения α в кремнии с увеличением длины волны падает и весьма мал ($\alpha = 10 \text{ мкм}^{-1}$). В области длин волн $\lambda \approx 1 \text{ мкм}$ кремний становится все прозрачнее для длинноволновых фотонов. Однако для длин волн в области $\approx 0,3 \text{ мкм}$ коэффициент поглощения достаточно велик ($\alpha = 10^4 \text{ мкм}^{-1}$) и практически объясняет высокую поглощающую способность легированного слоя фотозлемента в этой области спектра. Аналитическое выражение коэффициента поглощения в кремнии, согласно работе [3], имеет вид

$$\alpha = 0,526367 - 1,14425\lambda^{-1} + 0,585368\lambda^{-2} + 0,039958\lambda^{-3}. \quad (3)$$

Анализ представленных на рис. 3 зависимостей позволяет осуществлять в перспективе неразрушающий контроль толщины мертвого слоя уже изготовленных преобразователей. Для этого можно воспользоваться методом оценки и сравнения величины фототока (тока короткого замыкания, полагая, что коэффициент собирания генерированных излучением зарядов близок к единице) фотопреобразователя и величины фотонной плотности светового потока от калиброванного источника света. Оптимальным значением длины волны такого лазерного источника, согласно представленной зависимости, является величина в диапазоне длин волн от 0,6 мкм до 0,7 мкм.

Дополнительный анализ представленных в работе [4] зависимостей коэффициентов пропускания слоев кремния от длины волны светового потока приводит к возможности подсчета численных величин световых потоков стандартного солнечного излучения, прошедших сквозь легированные слои различной толщины и способных образовывать электронно-дырочные пары в базе фотозлемента. Такой подсчет заключается в суммировании произведений спектральных коэффициентов пропускания световых потоков различными толщинами слоев легированного

кремния на конкретные в диапазоне $\Delta\lambda$ фотонные потоки солнечного спектра. Конечный результат подсчета позволяет оценить ожидаемую величину тока короткого замыкания такого фотозлемента. На рис. 4 представлена интегральная зависимость ожидаемого фототока солнечного элемента от толщины его мертвого (легированного) слоя. Зная величину плотности тока короткого замыкания конкретного фотопреобразователя в первом приближении, можно оценить и толщину легированного в нем слоя.

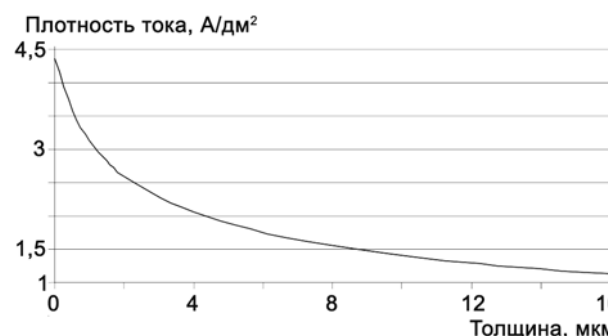


Рис. 4. Расчетная зависимость плотности тока короткого замыкания кремниевых фотозлемента от толщины легированного слоя при освещенности 1000 Вт/м^2 стандартного спектрального распределения плотности солнечной радиации при AM1,5 без учета отражения

Fig. 4. Settlement dependence of density of current of short circuit of silicon photo cells on thickness of the alloyed layer at illumination of 1000 W/m^2 of standard spectral distribution of density of solar radiation at AM1.5 without reflection

Если допустить, что некоторая часть носителей зарядов из легированной области разделяется p - n переходом, то толщина легированного слоя преобразователя оценится еще большей величиной, чем дает предлагаемая методика.

В итоге, согласно полученным данным, представляется возможным подойти к теоретической оценке предельного значения КПД кремниевых фотопреобразователей при стандартном спектре солнечного излучения суммарной удельной мощностью в 1000 Вт/м^2 .

Классический метод расчета КПД фотопреобразователя заключается в снятии его вольт-амперной характеристики и поиска по ней оптимальных значений напряжения и тока. Оптимум соответствует максимальному значению снимаемой с фотозлемента электрической мощности, отношение которой к мощности светового потока, падающего на этот фотозлемент, дает расчетную величину КПД. При этой методике такие важнейшие характеристики фотопреобразователя, как величины тока короткого замыкания и напряжения холостого хода, практически не используются, кроме как для справки. Часто снимается лишь срединная часть вольт-амперной характеристики. В настоящей работе оценка КПД фотопреобразователя предусматривает использование оговоренных выше реперных точек ($i_{\text{кз}}$ и $U_{\text{хх}}$) вольт-амперной характеристики и фил-фактора F , параметра той же вольт-амперной характеристики.

Как показано выше, предельная плотность тока короткого замыкания $i_{кз}$ реального фотоэлемента не будет превышать $4,35 \text{ А/дм}^2$ даже при нулевой толщине мертвого (легированного) слоя. Его уменьшение при сохранении других важных характеристик преобразователя – постоянная проблема технологии изготовления фотоэлементов. На определенном этапе развития технологии эта проблема решалась методом доводки [5], т.е. химическим травлением слоев легированной области преобразователя при одновременном контроле величины фототока в это же время освещаемого элемента.

Величина напряжения холостого хода U_{xx} согласно работе [4] при концентрированных мощных источниках света стремится к пределу $1,1 \text{ В}$ (ширина запрещенной зоны кремния). Для стандартного спектра излучения (одного солнца) она может быть оценена не более $0,7 \text{ В}$, поскольку плотность неравновесных носителей зарядов в этом случае относительно невелика.

Стандартный вид вольт-амперных характеристик преобразователей говорит о постепенном уменьшении тока, снимаемого с элемента, при повышении напряжения на нем. Фил-фактор FF как параметр степени заполнения пространства $U_{xx} \cdot I_{кз}$ пространством $U_{оп} \cdot I_{оп}$ реальной вольт-амперной зависимостью всегда меньше единицы. Его предельное значение на сегодня можно оценить величиной $0,8$.

В общем виде КПД опишется выражением

$$\text{КПД} = i_{кз} U_{xx} FF / R_c, \quad (4)$$

где $i_{кз}$ – плотность тока короткого замыкания фотоэлемента, А/м^2 ; U_{xx} – напряжение холостого хода фотоэлемента, В ; FF – фил-фактор, параметр вольт-амперной характеристики фотоэлемента, безразм. ед.; R_c – удельная мощность светового потока стандартного спектра солнечного излучения, Вт/м^2 .

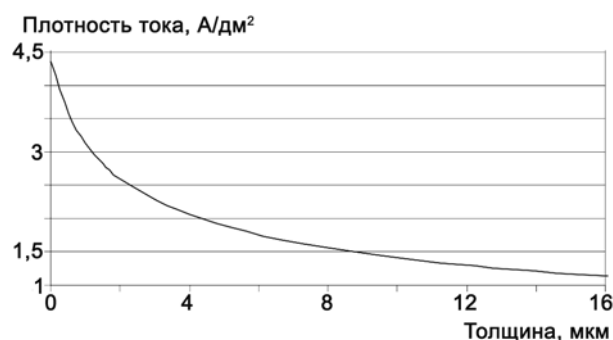


Рис. 5. Расчетная зависимость плотности тока короткого замыкания кремниевых фотоэлементов от толщины легированного слоя при освещенности 1000 Вт/м^2 стандартного спектрального распределения плотности солнечной радиации при AM1,5 без учета отражения и затенения рабочей поверхности

Fig. 5. Settlement dependence of density of current of short circuit of silicon photo cells on thickness of the alloyed layer at illumination of 1000 W/м^2 of standard spectral distribution of density of solar radiation at AM1.5 without reflection from a working surface and when it is in a shadow

Несложные расчеты с использованием оговоренных выше предельных значений входящих в (4) величин показывают, что предельное значение КПД планарного фотоэлектрического преобразователя при стандартном спектре солнечного излучения не должно превышать $24,4\%$.

Особо важное значение для определения оптимальных значений базовых слоев в каскадных кремниевых фотопреобразователях имеет расчетная зависимость плотности короткого замыкания кремниевых фотоэлементов от толщины слоя полупроводника при стандартном солнечном излучении AM-1,5.

На рис. 5, взятом из работы [4], представлена и проанализирована эта зависимость в свете определения толщин слоев кремния, обеспечивающих заданную величину тока короткого замыкания и находящихся на определенном расстоянии от лицевой поверхности каскадного преобразователя.

Теоретические расчеты, проведенные на основании данных рис. 4, по определению оптимальных слоев и электрических параметров каскадных кремниевых фотопреобразователей представлены в таблице.

Расчетные данные теоретических значений оптимальных толщин слоев полупроводникового материала и соответствующих им электрических параметров каскадных кремниевых фотоэлектрических преобразователей

Settlement data of theoretical values of optimum thickness of layers of semiconductor material and the electric parameters of cascade silicon photo-electric converters corresponding to them

Число переходов в ФЭП	Протяженность базовых слоев ФЭП, мкм				Плотность тока слоя, мА/см^2	Напряжение холостого хода фотоэлемента, В
1	100				43,5	0,6
2	3,26		96,74		21,75	1,2
3	1,36		8,0		90,64	1,8
4	0,815	2,445	11,90	84,84	10,875	2,4
5	0,545	1,435	14,02	32	52,0	3,0

Анализ представленных в таблице параметров многопереходных фотопреобразователей позволяет сделать вывод, что рассматриваемые полупроводниковые структуры могут быть успешно использованы в устройствах прямого электролиза воды на водород и кислород, поскольку потенциал такого освещенного солнечным светом каскадного фотоэлемента заметно превышает потенциал связи атомов водорода и кислорода в молекуле воды. Это же обстоятельство поможет извлекать из богатой минералами морской воды и другие химические элементы, представляющие интерес для определенных отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Список литературы

1. Стребков Д.С. Матричные солнечные элементы: Монография. В 3-х томах. М.: ГНУВИЭСХ, 2010.
2. Bird R.E., Hulstrom R.L., Lewis L.J. Terrestrial Solar Spectral, data Sets // Solar Energy. 1983. Vol. 30NG. P. 563-573.
3. Преобразование солнечной энергии / Под ред. Б.Серафина. Пер.с англ. Колтун М.М., Евдокимов В.М. М.: Энергоиздат, 1982. С. 164.
4. Никитин Б.А., Гусаров В.А. Анализ стандартного спектра наземного солнечного излучения интенсивностью 1000 Вт/м^2 и оценка на его основе ожидаемых характеристик кремниевых фотоэлектрических преобразователей // Автономная энергетика. Технический прогресс и экономика. М.: НПО КВАНТ. 2008-2009. № 24-25. С. 50-60.
5. Зайцева А.К. Возникновение и развитие высокоэффективных кремниевых фотопреобразователей в НПП «Квант» // Альтернативная энергетика. М.: НПП Квант. 2006. № 21. С. 39-56.

References

1. Strebkov D.S. Matričnye solnečnye elementy: Monografiâ. V 3-h tomah. M.: GNUVIËSH, 2010.
2. Bird R.E., Hulstrom R.L., Lewis L.J. Terrestrial Solar Spectral, data Sets // Solar Energy. 1983. Vol. 30NG. P. 563-573.
3. Preobrazovanie solnečnoj ènergii / Pod red. B.Serafina. Per.s angl. Koltun M.M., Evdokimov V.M. M.: Ènergoizdat, 1982. S. 164.
4. Nikitin B.A., Gusarov V.A. Analiz standartnogo spektra nazemnogo solnečnogo izlučeniâ intensivnost'û 1000 Вт/м^2 i ocenka na ego osnove ožidaemykh harakteristik kremnievykh fotoèlektričeskikh preobrazovatelej // Avtonomnaâ ènergetika. Tehničeskij progress i èkonomika. M.: NPO KVANT. 2008-2009. № 24-25. S. 50-60.
5. Zajceva A.K. Vozniknovenie i razvitie vysokoèffektivnykh kremnievykh fotopreobrazovatelej v NPP «Kvant» // Al'ternativnaâ ènergetika. M.: NPP Kvant. 2006. № 21. S. 39-56.

Транслитерация по ISO 9:1995





К ВОПРОСУ О ПЕРСПЕКТИВАХ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНЫХ С ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДОЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И РЕЖИМАХ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Г.Я. Ахмедов¹, А.С. Курбанисмаилова², К.А. Эфендиев³, Л.М. Ахмедова³

¹Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
Республика Дагестан, 367030 Махачкала, пр. И.Шамиля, д. 39-а
Тел.: 8-928-219-38-77, e-mail: ganapi@mail.ru

²Институт геологии ДНЦ РАН
Республика Дагестан, 367010 Махачкала, ул. Ярагского, д. 75
Тел.: 8-928-219-38-77

³Дагестанский государственный технический университет
Республика Дагестан, 367015 Махачкала, Россия, пр. И.Шамиля, д. 70а

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В статье рассматриваются вопросы целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов с невысоким газовым фактором, а также перспективные направления эксплуатации энергетических систем в режиме без солеотложения.

Ключевые слова: геотермальная вода, попутные горючие газы, солеотложение, энергетические системы, давление, температура.

TO THE QUESTION ABOUT THE PROSPECTS FOR UTILIZATION OF COMBUSTIBLE GASES ASSOCIATED WITH GEOTHERMAL WATER AND MODES OF POWER EQUIPMENT OPERATION

G.Ya. Akhmedov¹, A.S. Kurbanismailova², K.A. Efendiev³, L.M. Akhmedova³

¹Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center, RAS
39a I.Shamilya ave., Makhachkala, 367030, Dagestan, Russia
Tel.: 8-928-219-38-77, e-mail: ganapi@mail.ru

²Institute of Geology, Dagestan Scientific Center, RAS
75 Yaragского str., Makhachkala, 367010, Dagestan, Russia
Tel.: 8-928-219-38-77

³Dagestan State Technical University
70a I.Shamilya ave., Makhachkala, 367015, Dagestan, Russia

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The article examines the expediency of utilization of combustible gases associated with geothermal water with a low gas factor, as well as perspective directions of energy systems development in regime without scaling.

Keywords: geothermal water, associated combustible gases, scaling, power systems, pressure, temperature.



Ганapi Янgieвич
Ахмедов
Ganapi Ya. Akhmedov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник Института проблем геотермии ДНЦ РАН, зав. кафедрой физики ДГТУ.

Образование: Дагестанский гос. университет (1975).

Область научных интересов: фундаментальная физика, энергетика, в том числе нетрадиционная и возобновляемая.

Публикации: 120, в том числе 24 в журналах, рекомендованных ВАК России, 34 изобретения (а.с. СССР и патентов РФ), 1 монография.

Information about the author: PhD, Institute of Geothermal Problems, senior researcher.

Education: Dagestan State University (1975).

Research area: fundamental physics; power engineering, including non-conventional and renewable energy.

Publications: 120, including 24 in the magazines recommended by Russia's HCC (State Commission for Academic Degrees and Titles), 34 inventions (author's certificates of the USSR and patents of the Russian Federation), 1 monograph.



Ажай Сурхаевна
Курбанисмаилова
Ajay S.
Kurbanismailova

Сведения об авторе: аспирант ДГТУ.

Образование: Дагестанский гос. университет (2009).

Область научных интересов: физика, энергетика, в том числе возобновляемая.

Публикации: 7, в том числе 1 в издании из перечня ВАК.

Information about the author: post-graduate student of DSTU.

Education: Dagestan State University (2009).

Research area: physics, energetics, including renewable.

Publications: 7, including 1 in the journal recommended by HCC 9.



Камиль Абдулович
Эфендиев
Kamil A. Efendiev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики ДГТУ.

Образование: Дагестанский гос. университет (1979).

Область научных интересов: физика, энергетика, газовая электроника.

Публикации: 40, в том числе 7 в изданиях из перечня ВАК.

Information about the author: candidate of physical and mathematical sciences, docent of the DSTU physics department.

Education: Dagestan State University (1979).

Research area: physics, energetics, gas electronics.

Publications: 40, including 7 in the journals recommended by HCC.



Людмила
Магомеднабиевна
Ахмедова
Lyudmila M. Akhmedova

Сведения об авторе: старший преподаватель кафедры физики ДГТУ.

Образование: Дагестанский гос. университет (1974).

Область научных интересов: физика, энергетика, в том числе возобновляемая.

Публикации: 20.

Information about the author: senior lecturer of DSTU physics department.

Education: Dagestan State University (1974).

Research area: physics, energetics, including renewable.

Publications: 20



За последние десятилетия в мире возрос интерес к альтернативным источникам возобновляемой в природе энергии: солнечной, геотермальной, ветровой и др. Надо отметить, что этот интерес вызван не только из-за ежегодного роста цен на традиционные виды топлива (нефть, уголь, газ) и прогнозных данных по истощению в обозримом будущем их запасов. Он вызван также необходимостью решения вопросов защиты окружающей среды от загрязнения и возможных техногенных катастроф. По этим причинам во многих странах мира ориентируются на рациональное сочетание традиционных источников энергии с возобновляемыми. При этом среди возобновляемых источников энергии глубинное тепло Земли занимает не последнее место. Достаточно назвать такие страны, как Исландия, Филиппины, Новая Зеландия, Индонезия, США, Италия и др., где имеются колоссальные тепловые ресурсы, залегающие в сравнительно неглубоких пластах земной коры.

Из известных в мире типов месторождений глубинного тепла Земли (гидротермы, парогидротермы, термоаномальные и петрогеотермальные зоны) на сегодняшний день только гидротермы и парогидротермы используются для получения электрической (150 °С и более) и тепловой (30-150 °С) энергии. В России разведано более 60 гидротермальных месторождений с температурой воды от 40 до 250 °С, залегающих на глубинах до 3000 м. Расчеты показывают, что прогнозные запасы этих месторождений составляют 21-22 млн м³/сут., что соответствует сжиганию около 40 млн т у.т. в год [1].

В зависимости от условий формирования, а также химического и газового состава геотермальные воды разделяют на углекислые, сероводородные, азотные, сероводородно-углекислые, азотно-углекислые, метановые и азотно-метановые. Геотермальные воды Кавказа относят к метановым. В России метановые

воды распространены также в нефтегазоносных артезианских бассейнах Русской и Сибирской платформ, Западно-Сибирской низменности, на Сахалине и в ряде других районов [2, 3]. Их минерализация варьируется в пределах от единиц до 400 г/л. По составу они подразделяются на гидрокарбонатно-хлоридные, хлоридно-натриевые и гидрокарбонатно-натриевые. Химический состав этих вод представлен в основном ионами Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, с преимущественным содержанием ионов Na⁺ и Cl⁻. В газовом составе преобладает метан CH₄, CO₂, N₂ и H₂S. При использовании этих вод в оборудовании геотермальных систем наблюдаются отложения, в основном, малорастворимой соли CaCO₃.

По степени изученности растворенных газов в водах геотермальных месторождений в нашей стране Предкавказье занимает особое место. Здесь в течение нескольких десятков лет проводились отборы проб воды в скважинах, пробуренных на поиски нефти и газа. Исследования, проводимые на разных скважинах в течение ряда лет, показали, что в составе водкумского горизонта (глубина залегания 1300-1400 м с чередованием алевролитов, содержащих газ) преобладает метан (70-90%). Тяжелые углеводороды составляют в среднем 2,6-9,5%. Углекислого газа содержится 3-6%, азота 1-4%. В зависимости от глубин газовые факторы составляют от 1 до 5 м³/м³. На больших глубинах (4000 м и более) предполагается наличие газодыхательных смесей с высокими газовыми факторами [4]. Газовый фактор скважин Северного Кавказа в среднем составляет 1-3 м³/м³. В таблице, для примера, представлены данные по химическому и газовому составу вод некоторых скважин месторождений Махачкала-Тернаир и Кизляр (Республика Дагестан) с горизонта чокрак (глубина залегания от 1900 до 3000 м).

Исходные значения величин, входящих в компонентный состав вод некоторых скважин месторождений Кизляр и Махачкала-Тернаир

Original values including into the water composition of some wells of Kizlyar and Makhachkala-Ternair deposits

Параметр	№ скважины						
	3Т	4Т	5Т	17Т	19Т	27Т	28Т
Концентрация, мг/л							
Na ⁺	2260	5800	2540	2420	5240	8640	8820
Ca ²⁺	160	170	50	28	540	104	95
Mg ²⁺	40	47	11	17	127	82	40
Cl ⁻	3550	8870	3030	3010	9040	12800	12900
HCO ₃ ⁻	390	720	1070	1080	390	1450	1700
SO ₄ ²⁻	150	125	180	270	200	143	120
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	-	-
Минерализация, мг/л	6580	15800	6950	6830	15540	23220	23650
Температура воды в устье, °С	103	101	103	100	100	100	100
Газосодержание, м ³ /м ³	1,2	1,4	1,1	1	1	1	1,2
CO ₂ , %	18	21	14	12	14	13	17
N ₂ +CH ₄ , %	82	79	86	83	84	87	83

Попытки частичной утилизации попутных горючих газов из метановых вод при газовом факторе менее $2-3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ на практике наталкиваются на проблемы неоправданных расходов их синтеза, сушки, сбора и т.д. По этой причине газ, освобожденный из воды скважин с газовым фактором менее $2-3 \text{ м}^3/\text{м}^3$, сжигается на факеле, который в случае большой концентрации углекислого газа, а также азота в общей смеси газов горит нестабильно. По скромным подсчетам (проведенным на основе газового анализа и дебита скважины), выход метана на приведенных выше скважинах составляет в среднем около $1000-2000 \text{ м}^3/\text{сут}$.

С другой стороны, попытки извлечения максимального количества попутных газов из геотермальных вод приводят к дополнительным затратам, связанным с предотвращением твердых отложений на поверхности эксплуатируемого оборудования. Причина – нарушение химического равновесия между растворенными в воде компонентами. В частности, уменьшение парциального давления CO_2 одновременно с уменьшением общего давления в системе приводит к нарушению карбонатно-кальциевого равновесия в растворе воды и осаждению твердой фазы CaCO_3 на поверхности оборудования [5]. Особенно остро ощущается эта проблема при использовании высокопотенциальных геотермальных вод (при температуре воды выше $120-150^\circ\text{C}$). Для предотвращения карбонатных отложений в оборудовании геотермальных систем в этом случае приходится поддерживать высокое давление, как, к примеру, на месторождениях Каясула в Ставропольском крае (2 МПа), Тарумовская площадь в Республике Дагестан (10 МПа), что в общем снижает эффективность использования геотермальных скважин.

В то же время практика показывает, что частичное решение этой задачи возможно путем подбора режимов эксплуатации теплоэнергетического оборудования [6, 7]. При этом эксплуатацию оборудования можно осуществить в следующих вариантах:

- при уменьшении концентрации углекислого газа в воде в ходе снижения общего давления в системе;
- при принудительной декарбонизации воды в процессе ее подготовки к использованию;
- за счет использования новых технических и технологических решений.

При этом необходимо придерживаться равновесных параметров воды используемых скважин [7], а также учитывать растворимость газов в воде.

На рис. 1 представлено примерное сочетание давления и температуры вод скважин месторождений Кизляр и Махачкала-Тернаир, при которых вода не растворяет и не выделяет твердый CaCO_3 .

Для оценки возможности утилизации газов при снижении давления до 0,1 МПа на рис. 2 дается также и растворимость некоторых газов в воде с температурой. Как видно из рис. 2, наименьшую растворимость имеют H_2 , CH_4 и N_2 , в то время как CO_2 и H_2S имеют растворимость на два порядка выше по сравнению с ними.

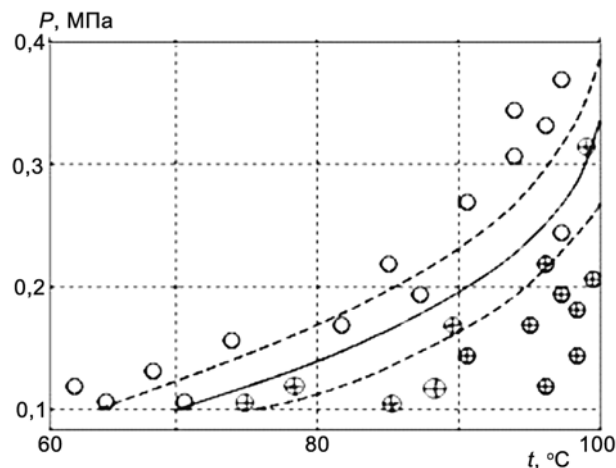


Рис. 1. Примерное сочетание равновесных значений давления и температуры для вод геотермальных месторождений Кизляр и Махачкала-Тернаир с горизонта чокрак (Республика Дагестан)

Fig. 1. Exemplary combination of the equilibrium values of pressure and temperature for geothermal water deposits Kizlyar and Makhachkala-Ternair

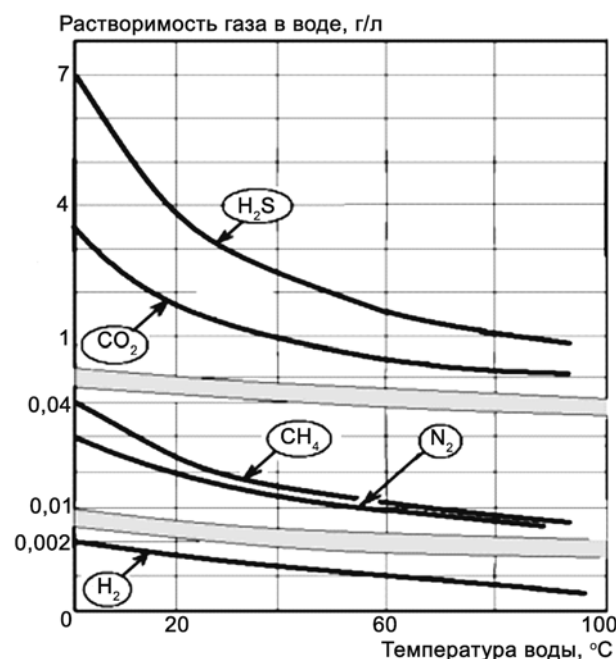


Рис. 2. Растворимость некоторых газов с температурой при давлении 0,1 МПа

Fig. 2. The solubility of some gases with temperature at pressure of 0.1 MPa

Данное свойство газов можно использовать для их разделения по мере уменьшения общего давления в оборудовании над раствором. Такой ход процесса позволяет разрабатывать геотермальные установки для частичной реализации варианта эксплуатации геотермальных систем с утилизацией попутных горючих газов. На рис. 3 представлена схема энергетической установки по утилизации тепловой энергии геотермальных вод и попутных с ними горючих газов.

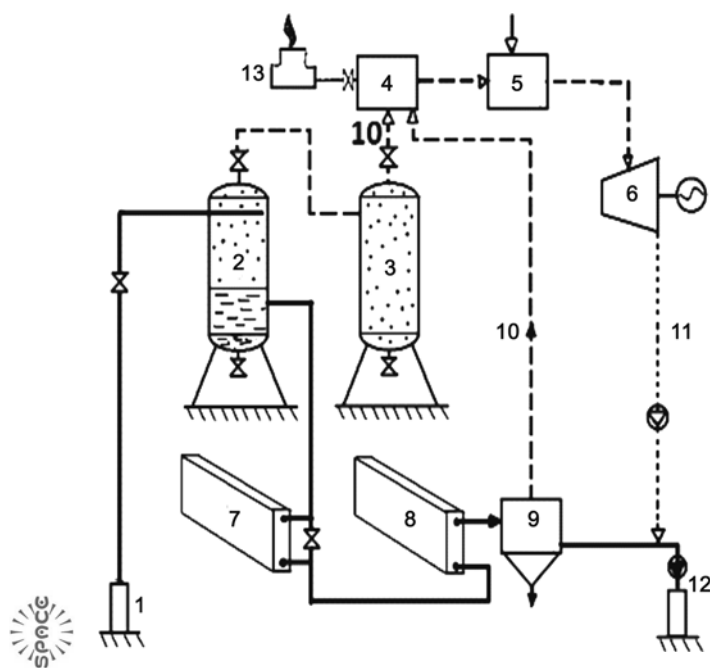


Рис. 3. Геотермальная система по утилизации теплоты и попутных горючих газов среднепотенциальных геотермальных вод:

- 1 и 12 – добычная и нагнетательная скважины;
2 – дегазатор; 3 – сепаратор; 4 – резервуар для сбора горючих газов; 5 и 6 – компрессор и газовая турбина;
7, 8 – теплообменники отопления и горячей воды;
9 – емкость для отстоя отработанной воды и дополнительного сбора горючего газа; 10 – подача горючего газа в сборную емкость; 11 – подача CO₂ обратно в пласт;
13 – аварийный сброс на свечу

Fig. 3. Geothermal system for heat utilization and associated combustible gases average potential geothermal waters:

- 1 and 12 – production and injection wells;
2 – degasser;
3 – separator; 4 – tank for the collection of combustible gases;
5 and 6 – compressor and gas turbine;
7, 8 – heating and hot water heat exchangers; 9 – tank for waste water and sludge-collecting of combustible gas; 10 – supply of combustible gas into the tank; 11 – CO₂ back into the reservoir;
13 – alarm dump to the candle

Путем снижения общего давления (не ниже уровня равновесной линии насыщения воды CaCO₃ согласно рис. 1) в дегазаторе 2 и сепараторе 3 можно частично утилизировать H₂ и CH₄. Контроль солевых отложений в оборудовании можно производить, как показала практика, по методикам, представленным в работах [8, 9]. В результате снижения давления до примерно 0,1 МПа на выходе из теплообменников 7 и 8 в емкости 9 можно утилизировать и оставшийся горючий газ при температуре воды 30-45 °С. Однако, сравнивая растворимость газа при разных температурах (рис. 2) и учитывая закон Генри, можно сделать вывод, что полностью утилизировать попутные горючие газы в этих устройствах невозможно.

При вынужденной декарбонизации воды с использованием затравочных кристаллов [10-13] имеется возможность более эффективно утилизировать горючие газы (рис. 4). При температуре 100 °С и давлении 0,1 МПа газы имеют наименьшую раство-

римость, что создает условия для максимального выхода их из воды. Из дегазатора 2 газы проходят через конденсатор 5 к потребителю 6, освободившись от паров воды. А геотермальная вода, после обработки затравочными кристаллами в дегазаторе 2, подается через отстойник 3 в теплообменник 10, во второй контур которого поступает предварительно подогретая в конденсаторе 5 вода из магистрального водопровода. Недостатками этого варианта являются частичная потеря теплового потенциала геотермальной воды и полная потеря ее потенциальной энергии, созданной избыточным давлением.

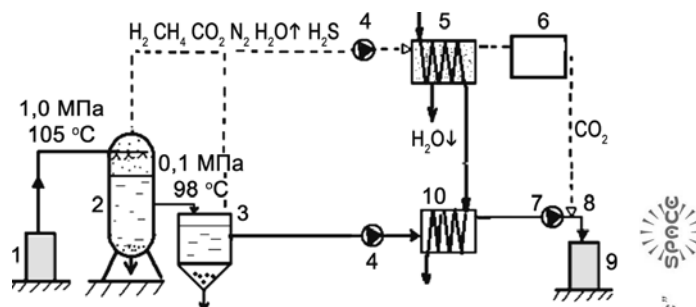


Рис. 4. Схема энергетической установки с принудительной декарбонизацией воды: 1 и 9 – добычная и нагнетательная скважины; 2 – дегазатор; 3 – отстойник; 4, 7 – насосы; 5 – конденсатор; 6 и 10 – потребители газа и тепловой энергии геотермальной воды; 8 – линия подачи CO₂ в скважину

Fig. 4. The diagram of the power plant with forced water decarbonization: 1 and 9 – production and injection wells; 2 – degasser; 3 – sump; 4, 7 – pumps; 5 – condenser; 6 and 10 – gas consumers and geothermal water thermal energy; 8 – the CO₂ supply line into the well

Во всех этих схемах для предотвращения колюматации пласта частицами взвеси твердого CaCO₃ используется закачка продуктов сгорания попутных горючих газов через нагнетательную скважину.

Примерный расчет выхода метана из геотермальной воды горизонта чокрак на скважинах Кизляра и Махачкалы показывает, что в варианте эксплуатации энергетического оборудования по схеме на рис. 4 можно утилизировать метана в 1,3 раза больше, чем при других вариантах. Исходя из данных, полученных Пятигорским НИИ курортологии и физиотерапии, по анализу газового состава в последнем варианте на одной скважине при дебите геотермальной воды около 3000 м³/сут можно получить ориентировочно около 1500 м³ метана в сутки [7].

Выводы

Наличие на территории России большого потенциала ресурсов гидротермальных месторождений с газовым фактором 1-3 м³/м³ требует разработки новых технических и технологических решений для их эффективного использования. При решении вопросов использования теплового потенциала геотермальных вод вместе с утилизацией попутных с ними

горючих газов целесообразно, как показали исследования, учитывать особенности эксплуатации энергетического оборудования геотермальных систем в режиме без солеотложения. Это использование метода затравочных кристаллов, учет равновесных параметров растворов геотермальных вод, неразру-

шающий контроль твердых отложений на поверхности оборудования, основанный на определении электрического сопротивления раствора воды и отложений, очистка и закачка отработанных вод обратно в водоносный горизонт вместе с продуктами сгорания попутных газов.

Список литературы

1. Бранчугов В.К., Гаврилов Е.И., Гарипов В.З., Козловский Е.А., Краев А.Г., Литвиненко В.С. и др. Минерально-сырьевая база топливно-энергетического комплекса России. Состояние и прогноз. М.: Институт геолого-экономических проблем, 2004.
2. Геотермальное теплоснабжение жилых и общественных зданий и сооружений. ВСН 56-87. Нормы проектирования. М.: Стройиздат, 1989.
3. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем от карбонатных отложений. М.: Научный мир, 2012.
4. Акулиничев Б.П., Панченко А.С., Пугачева М.Ф. Водорастворенные газы Предкавказья и проблемы их использования в народном хозяйстве // Ресурсы нетрадиционного газового сырья и проблемы его освоения. Ленинград, 1990. С. 138-144.
5. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2010. № 11. С. 81-86.
6. Ахмедов Г.Я. Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения // Промышленная энергетика. 2010. № 4. С. 54-59.
7. Ахмедов Г.Я. К вопросу об эксплуатации энергетических систем в условиях декарбонизации геотермальных вод // Вестник Дагестанского государственного технического университета // Технические науки. 2013. № 28. С. 63-69.
8. Ахмедов Г.Я. Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах // Ползуновский вестник. 2011. № 3/1. С. 175-178.
9. Ахмедов Г.Я. О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике // Промышленная энергетика. 2010. № 6. С. 58-62.
10. Ахмедов Г.Я. Повышение эффективности использования геотермальной воды для горячего водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 2. С. 18-23.
11. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений // Энергосбережение и водоподготовка. 2010. № 6. С. 18-21.
12. Ахмедов Г.Я. Стабилизационная обработка геотермальных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 6. С. 33-38.
13. Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я. Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц // Промышленная энергетика. 1986. №11. С. 41-43.

References

1. Brančugov V.K., Gavrilov E.I., Garipov V.Z., Kozlovskij E.A., Kraev A.G., Litvinenko V.S. i dr. Mineral'no-syr'evaâ baza toplivno-ènergetičeskogo kompleksa Rossii. Sostoânie i prognoz. M.: Institut geologo-èkonomičeskikh problem, 2004.
2. Geotermal'noe teplohlosnabženie žilyh i obšestvennyh zdaniy i sooruzhenij. VSN 56-87. Normy proektirovaniâ. M.: Strojizdat, 1989.
3. Ahmedov G.Â. Zašita geotermal'nyh sistem ot karbonatnyh otloženij. M.: Naučnyj mir, 2012.
4. Akulinčev B.P., Pančenko A.S., Pugačeva M.F. Vodorastvorennnye gazy Predkavkaz'â i problemy ih ispol'zovaniâ v narodnom hozâjstve // Resursy netradicionnogo gazovogo syr'â i problemy ego osvoeniâ. Leningrad, 1990. S. 138-144.
5. Ahmedov G.Â. Tverdye otloženija karbonata kal'ciâ v geotermal'nyh sistemah // Al'ternativnââ ènergetika i èkologija – ISJAEЕ. 2010. № 11. S. 81-86.
6. Ahmedov G.Â. Rabota geotermal'nyh sistem teplosnabženiâ v režime bez soleotloženija // Promyšlennââ ènergetika. 2010. № 4. S. 54-59.
7. Ahmedov G.Â. K voprosu ob èkspluatácii ènergetičeskikh sistem v usloviâh dekarbonizacii geotermal'nyh vod // Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta // Tehničeskije nauki. 2013. № 28. S. 63-69.
8. Ahmedov G.Â. Izmerenie tolšiny soleotloženija v geotermal'nyh sistemah // Polzunovskij vestnik. 2011. № 3/1. S. 175-178.
9. Ahmedov G.Â. O nekotoryh metodah kontrolâ soleotloženija v geotermal'noj ènergetike // Promyšlennââ ènergetika. 2010. № 6. S. 58-62.
10. Ahmedov G.Â. Povyšenie èffektivnosti ispol'zovaniâ geotermal'noj vody dlâ gorâčego vodosnabženiâ // Vodosnabženie i sanitarnââ tehnika. 2010. № 2. S. 18-23.
11. Ahmedov G.Â. Zašita geotermal'nyh sistem vodopodgotovki ot karbonatnyh otloženij // Ènergosbereženie i vodopodgotovka. 2010. № 6. S. 18-21.
12. Ahmedov G.Â. Stabilizacionnââ obrabotka geotermal'nyh vod // Vodosnabženie i sanitarnââ tehnika. 2010. № 6. S. 33-38.
13. Ahmedov R.B., Novikov B.E., Ahmedov G.Â. Issledovanie metoda predotvrašeniâ otloženij solej v geotermal'nyh sistemah putem recirkulâcii zatravočnyh častic // Promyšlennââ ènergetika. 1986. №11. S. 41-43.

Транслитерация по ISO 9:1995



ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНОЙ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РАБОЧИХ ТЕЛ

Г.В. Томаров, А.А. Шипков, Е.В. Сорокина

ООО «Геотерм-ЭМ»
111250 Москва, ул. Лефортовский вал, д. 24
Тел.: +7(495)918-00-04, e-mail: geotherm@gmail.com

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Рассматриваются тенденции развития геотермальных энергетических технологий, использующих теплоноситель различной температуры. Показано, что в последние годы увеличивается количество стран, где прирост установленной мощности геотермальных электростанций осуществляется в основном за счет сооружения энергоблоков с бинарным циклом. Это позволяет значительно расширить ресурсную базу геотермальной энергетики путем освоения низкотемпературных геотермальных источников, общий потенциал которых превышает высокотемпературные ресурсы. Отмечается, что низкотемпературные геотермальные источники имеют широкое распространение и фактически могут быть выведены на поверхность Земли практически в любом регионе мира. Проведен анализ масштабов и географии применения бинарных энерготехнологий для освоения геотермальных ресурсов. Показаны особенности использования низкокипящих органических рабочих тел в бинарных энергоустановках. Определены основные типы и принципы выбора оптимальных рабочих тел для бинарных энергоблоков. Представлены результаты расчетных исследований влияния выбора рабочего тела на технические характеристики бинарных энергоустановок. Рассмотрены вопросы применения водородно-кислородного парогенератора для перегрева геотермального пара комбинированных энергоблоков с бинарным циклом.

Ключевые слова: геотермальный теплоноситель, геотермальная электростанция, бинарная энергоустановка, органическое рабочее тело, комбинированный энергоблок, водородно-кислородный парогенератор.

INVESTIGATION OF A BINARY POWER PLANT USING DIFFERENT SINGLE-COMPONENT WORKING FLUIDS

G.V. Tomarov, A.A. Shipkov, E.V. Sorokina

LLS "Geotherm-EM"
24 Lefortovsky val, Moscow, 111250, Russia
tel.: +7(495)918-00-04, e-mail: geotherm@gmail.com

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The tendencies of the development of geothermal energy technologies on the base of utilizing geothermal fluid of different temperature are revealed. It is shown that in recent years there are an increasing number of countries where the growth of installed capacity of geothermal power plants is mainly due to the construction of power units with a binary cycle. It allows to expand the resource base of geothermal energy through the development of low-temperature geothermal sources, the total capacity of which exceeds the one of high-temperature resources. It is noted that the low-temperature geothermal sources are widely available and in fact can be utilized almost anywhere in the world. The analysis of the scale and geography of the application binary energy technologies for the development of geothermal resources are shown. The features of the use of organic working fluids in binary power plants are described. The basic principles of the optimal working fluid selection for binary plant are explained. The results of numerical modeling of the working fluid selection on the performance of binary power plants are presented. It is shown, that use of the hydrogen-oxygen steam generator in combined power plants can increase the effectiveness of geothermal utilization.

Keywords: geothermal fluid, geothermal power plant, binary cycle power plant, organic working fluid, combined power plant, hydrogen-oxygen steam generator.



Григорий
Валентинович
Томаров
Grigory V. Tomarov

Сведения об авторе: ген. директор ООО «Геотерм-ЭМ», д-р техн. наук, профессор, член Научного Совета ОЭМПИУ РАН отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН по ВИЭ, эксперт от РФ в рабочей группе МАГАТЭ по проблемам эрозии-коррозии металла, руководитель рабочей группы по геотермальной энергетике технологической платформы «Перспективные технологии возобновляемой энергетики», эксперт экспертной комиссии фонда «Сколково», эксперт РФФИ, эксперт «Российского научного фонда», член редколлегии журнала «Новое в российской электроэнергетике», член НТС ОАО «РусГидро», член докторского диссертационного совета НИУ «МЭИ».

Лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники (2003).

Область научных интересов: гидродинамика одно- и двухфазных потоков, многокомпонентные дисперсные среды, физико-химические процессы эрозии-коррозии металла, водно-химические режимы энергетических установок, технологии и оборудование геотермальных электростанций и систем теплоснабжения.

Публикации: более 200, более 20 патентов.

Author information: General Director of LLS “Geotherm-EM”, Doctor of Engineering Science, Professor, member of the Scientific Council of RAS – Branch Energy, Engineering, Mechanics and Control Processes of RAS on renewable energy, expert from the Russian Federation to the IAEA Working Group on flow-accelerated corrosion of metal, head of the working group on geothermal energy of technology platform “Advanced technologies for renewable energy”, the expert of the expert committee of the Russian Innovation Center “Skolkovo”, expert of RFBR, expert “Russian Science Foundation”, a member of the editorial board of the journal “New in the Russian Power Engineering,” a member of the “RusHydro” Scientific and Technical Council, a member of the Doctoral Dissertation Council in National Research University “Moscow Power Engineering Institute”.

Laureate of the State Prize of the Russian Federation in the field of science and technology in 2003.

Fields of scientific research: hydrodynamics of single and two-phase flows, multicomponent continuous medium, physical and chemical processes of metal flow-accelerated corrosion, water chemistry of power plants, technologies and equipment of geothermal power plants and heat supply systems.

Publications: more than 200, more than 20 patents.

Сведения об авторе: зам. ген. директора ООО «Геотерм-ЭМ», канд. техн. наук, доцент, зам. зав. кафедрой динамики и прочности машин НИУ «МЭИ», член ученого совета Института энергомашиностроения и механики НИУ «МЭИ», член оргкомитета и эксперт от РФ в рабочей группе МАГАТЭ по расчетным кодам ЭК и подготовке руководства по проблеме эрозии-коррозии металла, член Экспертного совета по аттестации программных средств при Федеральной службе по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор), приглашенный эксперт оценки заявок на тематику НИОКР программы инновационно-ориентированных совместных исследований с профильными университетами Госкорпорации «Росатом».

Участие в руководстве и выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области геотермального энерго- и теплоснабжения (включая бинарные энерготехнологии), проблем коррозионно-механического повреждения и повышения эрозионно-коррозионной стойкости металлов ТЭС, ПГУ, ГеоЭС и АЭС по заказу Минобрнауки РФ, РФФИ, ОАО «Концерн Росэнергоатом», ОАО «РусГидро» и др.

Лауреат Государственной премии РФ для молодых ученых за выдающиеся работы в области науки и техники (2003).

Область научных интересов: разрушение деформируемых тел, прочность, живучесть и разрушение материалов и конструкций, математическое моделирование технических систем, коррозионно-механическое повреждение и разрушение материалов, эрозия-коррозия металлов, вычислительная гидродинамика, автоматизация инженерных расчетов, проблемно-ориентированные базы данных, возобновляемые источники энергии, геотермальная энергетика и тепло-снабжение, бинарные электростанции, термодинамические процессы в технических системах, проблемы создания энергетического оборудования.

Публикации: более 150, 6 патентов.

Author information: Deputy General Director of LLS “Geotherm-EM”, PhD, Associate Professor, Deputy Head of the Department of Dynamics and Strength of Machines in National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Member of the Scientific Council of the Institute of Power Engineering and Mechanics of National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, a member of the Steering Committee and an expert from the Russian Federation in IAEA Coordinated Research Project on Flow-Accelerated Corrosion Guidelines and Benchmarking, a member of the Expert Council on software certification under the Federal Environmental, Industrial and Nuclear Supervision Service (Rostekhnadzor), invited expert to evaluate the applications for R&D projects of innovation-oriented joint research with specialized universities of the State Corporation “Rosatom”.

Participation in guiding and implementation of research and development works in the field of geothermal energy and heat supply (including binary energy technologies), problems of corrosion-mechanical damage and increase of flow-accelerated corrosion resistance of metals in fossil, combined-cycle/HRSG, geothermal and nuclear power plants ordered by the Ministry of Education and Science, the RFBR, JSC "Concern Rosenergoatom", JSC "RusHydro" and others.

Laureate of the State Prize of the Russian Federation (2003) for outstanding works in the field of science and technology.

Fields of scientific-research activity: fracture mechanics of solids and structures, the strength and vitality of materials and structures, mathematical modeling of technical systems, corrosion-mechanical damage and fracture of materials, flow-accelerated corrosion of metals, computational fluid dynamics, computer-aided engineering, problem-oriented databases, renewable energy, geothermal energy and heat supply, binary power plants, thermodynamic processes in technical systems, problems of power equipment design.

Publications: more than 150, 6 patents.



Евгения Владимировна
Сорокина
Evgeniya V. Sorokina

Сведения об авторе: аспирант МАМИ, кафедра «Термодинамика, теплопередача и энерго-сбережение».

Область научных интересов: гидродинамика одно- и двухфазных потоков, технологии и оборудование геотермальных электростанций и систем теплоснабжения, внедрение бинарных геотермальных энерготехнологий.

Author information: postgraduate student of MAMI, Department "Thermodynamics, thermotechnics and energy conservation".

Fields of scientific research: hydrodynamics of single and two-phase flows, technologies and equipment of geothermal power plants and heat supply systems, creation and practical use of binary geothermal power technologies.

Введение

Современная геотермальная энергетика характеризуется возрастающим интересом к бинарным энерготехнологиям, позволяющим существенно расширить ее ресурсную базу за счет вовлечения низкотемпературных источников в электрогенерацию. В бинарной энергоустановке предусматривается передача тепла геотермального теплоносителя другому низкокипящему веществу, которое является рабочим телом второго замкнутого контура.

Развитие геотермии изначально базировалось на освоении геотермальных высокотемпературных ресурсов, в первую очередь в виде перегретого пара. В последующем основным первичным источником для ГеоЭС стал геотермальный влажный пар или пароводяная смесь. На современном этапе развитие геотермальной энергетике во многих странах осуществляется за счет утилизации тепла низкотемпературного геотермального теплоносителя, а также сбросного сепарата действующих ГеоЭС на основе применения бинарных энергоустановок.

Применение во втором контуре бинарных энергоустановок низкокипящих органических рабочих тел позволяет утилизировать тепло теплоносителя с температурой от 80 до 250 °С. Построенные в России ГеоЭС (всего 12 энергоблоков общей мощностью более 80 МВт) используют геотермальный теплоноситель в виде пароводяной смеси, закачивая обратно

в пласт жидкую фазу (сепарат). Применение бинарных энергоустановок, утилизирующих тепло этого сбросного теплоносителя, должно обеспечить увеличение на 20-25% мощности отечественных ГеоЭС без бурения дополнительных скважин.

Особенности использования низкокипящих органических рабочих тел в бинарных энергоустановках

Впервые в мире в 1967 г. в России на Камчатке была построена геотермальная электростанция с бинарным циклом (Паратунская ГеоЭС) [1]. В качестве рабочего тела во втором контуре использовался фреон, который при нагреве горячей геотермальной водой с температурой около 90 °С превращался в пар и использовался в турбогенераторе для выработки электроэнергии.

По данным WGC-2015 [2], к 2015 г. общая установленная мощность геотермальных энергоблоков с бинарным циклом в 25 странах составила 1790 МВт, из них 873 МВт в США, 265 МВт – в Новой Зеландии, 219 МВт – на Филиппинах. В России разработан и смонтирован пилотный геотермальный энергоблок с бинарным циклом на Паужетской ГеоЭС мощностью 2,5 МВт, который предназначен для утилизации тепла сбросного геотермального теплоносителя действующей ГеоЭС [3, 4].

В настоящее время эксплуатируются бинарные энергоблоки, использующие геотермальный теплоноситель различного температурного уровня. На рис. 1 представлены сведения о распределении количества бинарных энергоблоков, работающих на теплоносителе различного потенциала. Подавляющее большинство действующих бинарных энергоблоков утилизируют тепло геотермального теплоносителя с температурой в диапазоне 100-200 °С.

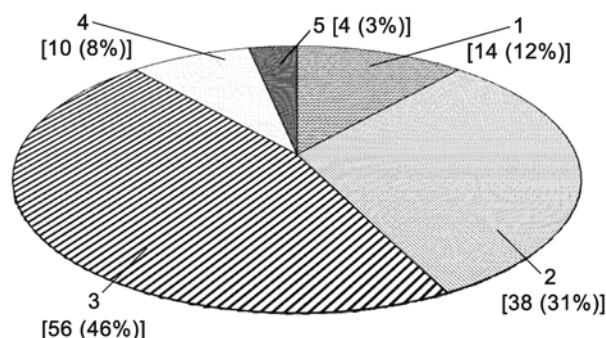


Рис. 1. Сведения о количестве бинарных энергоблоков, утилизирующих геотермальный теплоноситель различного потенциала: 1 – менее 100 °С; 2 – 100-150 °С; 3 – 150-200 °С; 4 – 200-250 °С; 5 – более 250 °С
Fig. 1. Information on the number of binary power plants, utilizing geothermal fluid of different potential: 1 – less than 100 °C; 2 – 100-150 °C; 3 – 150-200 °C; 4 – 200-250 °C; 5 – more than 250 °C

Выбор рабочего тела является одной из наиболее сложных и ответственных задач при разработке и создании бинарных энергоблоков. Физико-химические свойства рабочего тела, а также параметры геотермального теплоносителя и технические условия (зависящие от месторасположения ГеоЭС) оказывают существенное влияние на оптимальную тепловую схему, конструкцию и технические характеристики оборудования бинарных энергоустановок.



Рис. 2. Сведения о суммарной установленной мощности бинарных электростанций и используемых на них рабочих телах
Fig. 2. Information about the total installed capacity of binary power plants and their working fluids

При выборе низкокипящего органического рабочего тела необходимо стремиться, чтобы оно было стабильным, негорючим, взрывобезопасным, нетоксичным, инертным к применяемым конструкционным материалам, не оказывающим вредного воздействия на окружающую среду. Оптимальный выбор рабочего тела затруднен тем, что одни требования часто противоречат другим. Фактически сегодня в основном геотермальные бинарные энергоблоки работают на углеводородах (рис. 2) [5].

Относительно дешевые углеводороды (пентан, изобутан, изопентан и др.), отличающиеся хорошими термодинамическими и теплофизическими свойствами, являются взрывопожароопасными и могут использоваться лишь в энергоустановках открытой компоновки, что неприемлемо для России и регионов с отрицательными зимними температурами.

Сравнительные показатели бинарных энергоустановок на различных рабочих телах

При обосновании выбора низкокипящего органического рабочего тела бинарных энергоустановок, предназначенных для эксплуатации на Камчатке и в других регионах России с отрицательными температурными показаниями в зимний период, был выполнен комплекс расчетных исследований влияния различных рабочих веществ на основные технические характеристики бинарных энергоустановок. В таблице представлены исследуемые низкокипящие органические вещества. В рамках этих работ необходимо было оценить возможности и особенности применения различных фторуглеродов в качестве рабочих тел для отечественных бинарных энергоблоков. Сравнительные расчеты проведены для традиционной тепловой схемы бинарного энергоблока с испарителем-пароперегревателем, турбиной, конденсатором и питательным насосом.

Перечень и свойства исследуемых рабочих тел
The list and the properties of the investigated working organic working fluids

Показатель	Рабочее тело			
	RC-318	R-134a	R-152a	Пропан
Химическая формула	C ₄ F ₈	C ₂ H ₂ F ₄	C ₂ H ₄ F ₂	C ₃ H ₈
Молярная масса, кг/кмоль	200,03	102,03	66,05	44,1
Критическая температура, °C	115,2	101,1	113,2	96,7
Критическое давление, МПа	2,78	4,059	4,52	4,25

Исследуемые рабочие тела имеют достаточно близкие значения критической температуры и относятся к различным классам безопасности. Так, R-134a и RC-318 соответствуют классу A1, т.е. не горючие и не взрывоопасные, R-152a – классу A2 (не

взрывоопасное, но горючее), пропан – класс А3 (взрывоопасен и горюч). Все вещества имеют одинаковую предельно допустимую концентрацию в окружающей среде, равную 1000 мг/м³.

В расчетах принята исходная температура геотермального теплоносителя, равная 120 °С, а температура охлаждающей воды 8 °С. Кроме того, задана единичная мощность энергоустановки: 2630 кВт-брутто (что соответствует 2500 кВт-нетто).

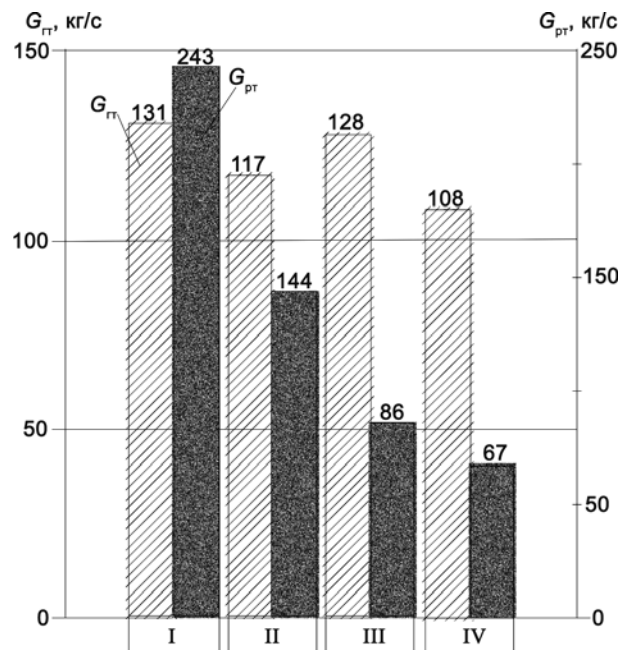


Рис. 3. Расчетные значения расходов геотермального теплоносителя ($G_{гт}$) и рабочего тела ($G_{рт}$) бинарной установки мощностью 2630 кВт при использовании различных органических рабочих тел:

I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – пропан
Fig 3. The calculated values of geothermal fluid ($G_{гт}$) and working fluid ($G_{рт}$) flow rate for a 2630 kW-binary power plant with different organic working fluids: I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – propane

На рис. 3 представлены результаты расчетных исследований влияния выбранного рабочего тела на значения расхода геотермального теплоносителя (или сепарата для случая российских ГеоЭС, когда имеется геотермальный теплоноситель в качестве пароводяной смеси) и расхода рабочего органического тела бинарной установки. Наибольший расход геотермального теплоносителя для исследуемого энергоблока соответствует использованию RC-318 и R-152a, а наименьший – R-134a и пропану. Так, для обеспечения заданной мощности бинарной установки, работающей на органическом веществе R-134a, требуется расход геотермального теплоносителя (жидкой фазы), равный 117,9 кг/с. При этом расход рабочего тела R-134a составит 144,8 кг/с, что существенно меньше, чем при использовании RC-318, но выше, чем для R-152a и пропана.

Следует отметить, что применение рабочего тела R-134a практически не требует увеличения расхода геотермального теплоносителя по сравнению с широко используемым в бинарных энергоустановках органическим веществом типа пропан.

Расчетные данные о влиянии выбора органического рабочего тела на такие расчетные характеристики бинарной турбины, как давление пара на входе в проточную часть и объемный расход пара на выходе из турбины, показаны на рис. 4. Снижение почти на четверть давления пара на входе в турбину при использовании R-134a по сравнению с пропаном положительно влияет на ее конструкцию, в том числе уменьшает металлоемкость. При этом важным является тот факт, что объемный расход пара на выходе из турбины при переходе от пропана к R-134a меняется незначительно.

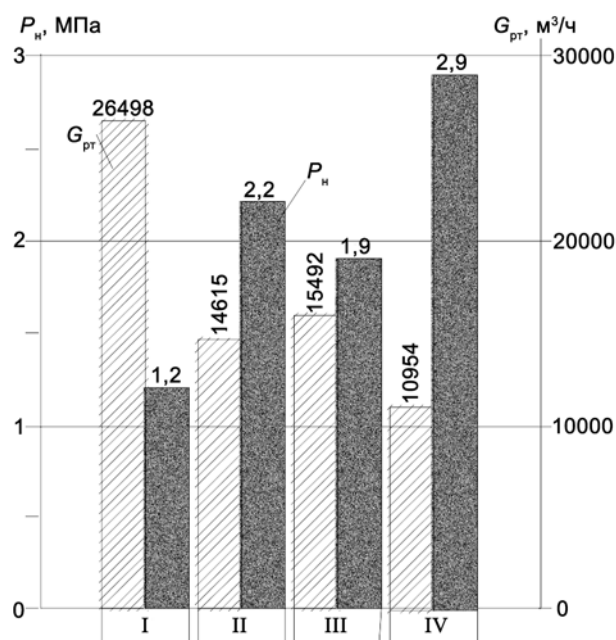


Рис. 4. Расчетные значения давления на входе в турбину ($P_н$) и объемного расхода пара ($G_{рт}$) на выходе из турбины бинарного энергоблока различных рабочих тел:

I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – пропан
Fig. 4. The calculated values of the pressure at the turbine inlet ($P_н$) and the volume flow rate ($G_{рт}$) at the turbine outlet for a binary power plant with different organic working fluids: I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – propane

Для бинарных энергоблоков, как правило, являются характерными достаточно высокие значения затрат на собственные нужды, что, как следствие, негативно сказывается на величине КПД-нетто. Поэтому важно оценить влияние выбора органического рабочего тела на этот параметр бинарной установки. На рис. 5 представлены расчетные данные о значениях затрат на собственные нужды (в процентном выражении их доли от мощности брутто) бинарного энергоблока при использовании различных органических веществ. Применение органического рабочего тела R-134a вме-

сто пропана позволяет почти на треть, т.е. с 15,73% до 10,45%, снизить величину доли затрат мощности на покрытие собственных нужд. Расчетные значения КПД-нетто бинарной энерго-установки при использовании различных органических веществ меняется несущественно в диапазоне от 8,05 до 8,93%.

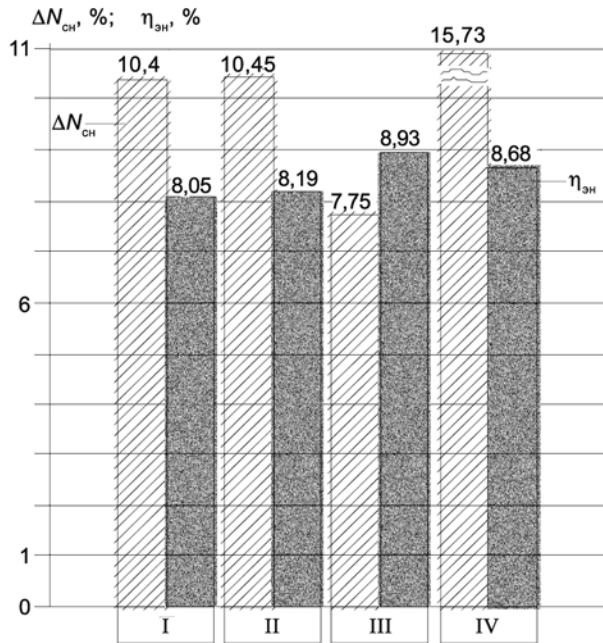


Рис. 5. Расчетные величины собственных нужд ($\Delta N_{сн}$) и электрического КПД-нетто ($\eta_{эл}$) бинарного энергоблока при различных рабочих телах:
I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – пропан
Fig 5. The calculated values of auxiliaries ($\Delta N_{сн}$) and a net electrical efficiency ($\eta_{эл}$) for a binary power plant with different organic working fluids:
I – RC-318; II – R-134a; III – R-152a; IV – propane

Применение перегрева пара в геотермальных комбинированных энергоблоках с бинарным циклом

Основным направлением развития геотермальной энергетики на современном этапе является реализация проектов по увеличению установленной мощности действующих отечественных и зарубежных ГеоЭС за счет утилизации сбросного сепарата на основе применения энергоустановок с комбинированным и бинарным циклами без бурения новых производительных скважин. Одним из перспективных путей совершенствования комбинированных геотермальных электростанций с бинарным циклом, работающих на пароводяной смеси, является применение перегрева геотермального пара перед турбиной. Это способствует уменьшению степени влажности пара в проточной части турбины и приводит к повышению ее КПД, а также снижению интенсивности каплеударной эрозии сопловых и рабочих лопаток. При повышении температуры пара перед турбиной с по-

мощью использования водородно-кислородного парогенератора повышается и общая эффективность термического цикла [6].

Увеличение установленной мощности Мутновской ГеоЭС за счет использования тепла сбросного сепарата в комбинированном энергоблоке с бинарным циклом является одним из наиболее перспективных отечественных геотермальных проектов. Суть проекта заключается в утилизации тепла сбросного сепарата от 1-й очереди Мутновской ГеоЭС в турбоустановках прямого и бинарного цикла (т.е. в реализации комбинированного цикла). Вторичный пар, полученный при расширении сбросного сепарата, используется в паровых турбинах, а оставшийся сепарат направляется в бинарные турбоустановки. В данном случае планируется в качестве прототипа бинарной установки использовать проект пилотного бинарного энергоблока на Паужетской ГеоЭС [7], работающей на органическом рабочем теле (R-134a). Реализация проекта позволит повысить эффективность использования добываемого геотермального теплоносителя и получить дополнительную мощность на Мутновской ГеоЭС.

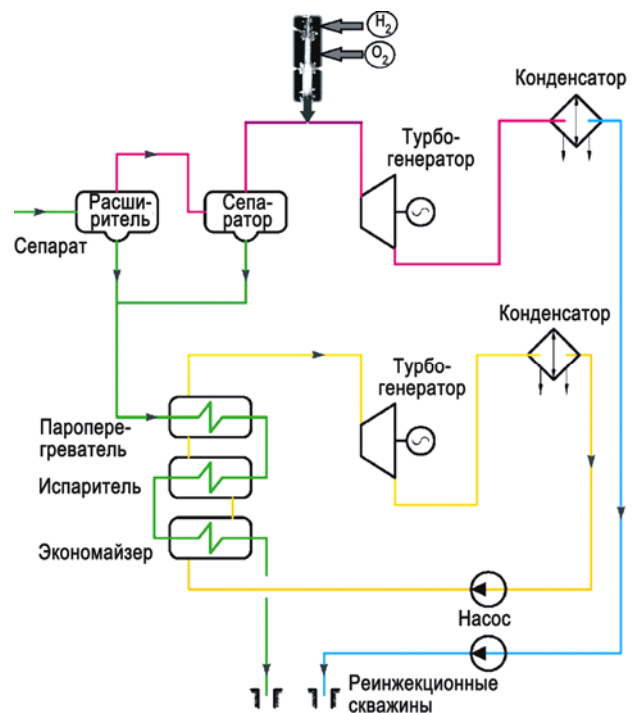


Рис. 6. Принципиальная тепловая схема комбинированного энергоблока с пароводяным и бинарным циклами и встроенным водородно-кислородным пароперегревателем
Fig. 6. Principal balance of plant diagram of a combined (steam-and-binary) power plant with hydrogen-oxygen steam generator

Энергоустановка геотермального энергоблока комбинированного цикла состоит из двух контуров. В первом контуре рабочим телом является геотермальный теплоноситель и получаемые из него в расширителе пар и сепарат. Во втором контуре исполь-

зуется органическое рабочее тело. В соответствии с принципиальной схемой (рис. 6) геофлюид от геотермального поля и действующей МГеоЭС-1 поступает в расширитель. Вторичный пар пониженного давления после расширителя направляется в сепаратор, далее в паровую турбину первого контура, где он совершает работу, затем в конденсатор, где конденсируется, а затем закачивается в скважины реинжекции.

Сепарат из расширителя и сепаратора поступает в теплообменные аппараты (пароперегреватель, испаритель и экономайзер), где отдает тепло органическому рабочему телу, и далее по трубопроводу закачивается в реинжекционные скважины. Пар рабочего тела после пароперегревателя поступает в бинарную турбину, где расширяется, после чего конденсируется в конденсаторе и далее конденсат питательными насосами подается в испаритель.

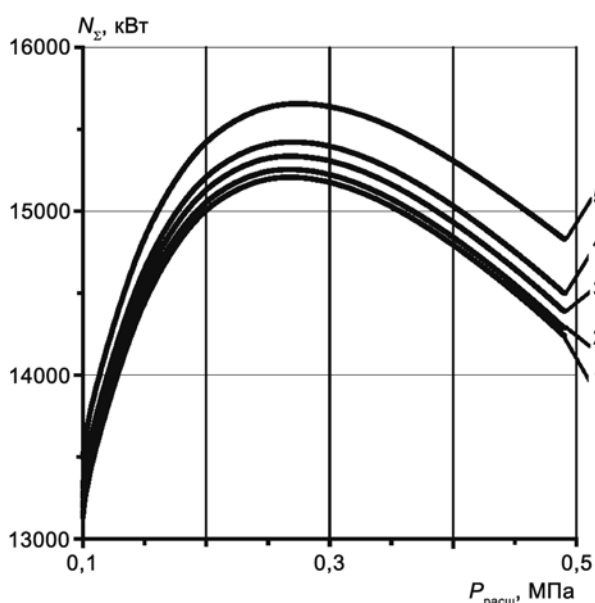


Рис. 7. Результаты расчетов влияния давления расширения ($P_{расш}$) теплоносителя на мощность геотермального комбинированного энергоблока с бинарным циклом при давлении в конденсаторе $P_{out} = 0,007$ МПа и различной тепловой мощности водородно-кислородного парогенератора: 1 – $Q_{H_2O_2} = 0$ кВт; 2 – $Q_{H_2O_2} = 200$ кВт; 3 – $Q_{H_2O_2} = 600$ кВт; 4 – $Q_{H_2O_2} = 1000$ кВт; 5 – $Q_{H_2O_2} = 2000$ кВт

Fig. 7. Investigation on the influence of pressure expansion ($P_{расш}$) values of geothermal fluid on combined power plant (with binary cycle) output at a condensing pressure $P_{out} = 0,007$ MPa, and various thermal power of a hydrogen-oxygen steam generator: 1 – $Q_{H_2O_2} = 0$ kW; 2 – $Q_{H_2O_2} = 200$ kW; 3 – $Q_{H_2O_2} = 600$ kW; 4 – $Q_{H_2O_2} = 1000$ kW; 5 – $Q_{H_2O_2} = 2000$ kW

С целью повышения эффективности геотермального комбинированного энергоблока с бинарным циклом предложено установить в технологической схеме энергоблока встроенный водородно-кислородный пароперегреватель (см. рис. 6). Дополнительная электрическая мощность геотермального энергоблока комбинированного цикла может быть получена при использовании водородно-кислородного парогенератора благодаря как увеличению расхода пара, так и его дополнительному перегреву при смешении с паром от пароперегревателя. При проведении расчетных оптимизационных исследований рассматривалось повышение мощности энергоблока, связанное только с увеличением перегрева пара. Такой подход позволяет получить оценки «снизу» по эффективности применяемого перегрева геотермального пара, т.к. с точки зрения термодинамики наиболее эффективно использовать водородное топливо при совместном увеличении расхода пара и его дополнительном перегреве.

Расчетные зависимости мощности геотермального комбинированного энергоблока с бинарным циклом от давления расширения при различной тепловой мощности водородно-кислородного парогенератора представлены на рис. 7. Установлено, что в оптимальном диапазоне значений давления расширения сепарата от 2,5 до 3,0 МПа наибольший прирост мощности геотермального комбинированного энергоблока с бинарным циклом соответствует тепловой мощности водородно-кислородного парогенератора 2000 кВт. Применение системы перегрева пара на входе в турбину с помощью водородно-кислородного парогенератора может оказаться перспективным способом повышения надежности и эффективности эксплуатации геотермальных комбинированных энергоблоков с бинарным циклом.

Представленные в статье результаты получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии №14.576.21.0046) в рамках выполнения федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Список литературы

1. Томаров Г.В., Никольский А.И., Семенов В.Н., Шипков А.А. Геотермальная энергетика: Справочно-методическое издание. М.: «Интехэнерго-Издат», «Теплоэнергетик», 2015.

References

1. Tomarov G.V., Nikol'skij A.I., Semenov V.N., Šipkov A.A. Geotermal'naâ ènergetika: Spravočno-metodičeskoe izdanie. M.: «Intehènergo-Izdat», «Teploènergetik», 2015.

2. Bertani R. Geothermal Power Generation in the World 2010-2014 .Update Report. Proc.WGC-2015. Melbourne, Australia, 19-25 April, 2015.

3. Nikolskiy A., Shipkov A., Semenov V., Tomarov G. Russian Geothermal Power Equipment with ORC-units. Proc. WGC-2015. Melbourn, Australia, 19-25 April, 2015.

4. Томаров Г.В., Шипков А.А. Утилизация геотермальных ресурсов на основе преобразования энергии однофазного водного теплоносителя в бинарных установках // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2014. № 18(158). С. 55-64.

5. Rahm Orenstein, Ben Delwiche, James Lovekin, Don A. Campbell. The Geothermal Project – Development of a Low-Temperature Resource. Proceedings World Geothermal Congress 2015. 19-25 April, 2015. Melbourne, Australia.

6. Малышенко С.П., Счастливцев А.И. Термодинамическая эффективность геотермальных станций с водородным перегревом пара // Теплоэнергетика. 2010. № 11. С. 23-27.

7. Томаров Г.В., Никольский А.И., Семенов В.Н., Шипков А.А. Оборудование геотермального энергоблока с бинарным циклом на Паужетской ГеоЭС // Теплоэнергетика. 2014. № 6. С. 22-27.

2. Bertani R. Geothermal Power Generation in the World 2010-2014 .Update Report. Proc.WGC-2015. Melbourne, Australia, 19-25 April, 2015.

3. Nikolskiy A., Shipkov A., Semenov V., Tomarov G. Russian Geothermal Power Equipment with ORC-units. Proc. WGC-2015. Melbourn, Australia, 19-25 April, 2015.

4. Tomarov G.V., Šipkov A.A. Utilizaciã geotermal'nyh resursov na osnove preobrazovaniã ènergii odnofaznogo vodnogo teplonositelã v binarnyh ustanovkah // Al'ternativnaã ènergetika i èkologiã – ISJAEE. 2014. № 18(158). S. 55-64.

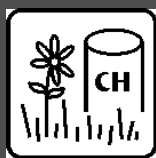
5. Rahm Orenstein, Ben Delwiche, James Lovekin, Don A. Campbell. The Geothermal Project – Development of a Low-Temperature Resource. Proceedings World Geothermal Congress 2015. 19-25 April, 2015. Melbourne, Australia.

6. Malyšenko S.P., Ščastlivcev A.I. Termodinamičeskaâ èffektivnost' geotermal'nyh stancij s vo-dorodnym peregrevom para // Teploènergetika. 2010. № 11. S. 23-27.

7. Tomarov G.V., Nikol'skij A.I., Semenov V.N., Šipkov A.A. Oborudovanie geotermal'nogo ènergobloka s binarnym ciklom na Paužetskoy GeoÈS // Teploènergetika. 2014. № 6. S. 22-27.

Транслитерация по ISO 9:1995





БИОДИЗЕЛЬ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ: МЕТОДЫ ИНДУКЦИИ ЛИПИДОВ И СКРИНИНГА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ШТАММОВ

Н.И. Чернова, С.В. Киселева, О.Ю. Калинина

МГУ им. М.В. Ломоносова, географический факультет, НИЛ ВИЭ
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1
E-mail: chernova_nadegda@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Работа посвящена изложению и анализу методических подходов к поиску новых нетрадиционных источников пищевого возобновляемого сырья для биотоплива третьего поколения на основе биомассы микроводорослей. Рассмотрена проблема и методы липидной индукции (увеличения содержания липидов) в микроводорослях (МКВ). Представлены результаты современных исследований в области получения перспективных штаммов МКВ – продуцентов липидов. В частности, обсуждается задача поиска стрессоров при двухстадийном культивировании, когда на первой стадии выращивание микроводорослей ведется в наиболее оптимальных условиях для получения максимального количества биомассы, а на второй стадии в результате создания условий физиологического стресса происходит биосинтез и аккумуляция в полученной биомассе липидов. Показаны и анализируются результаты собственных экспериментальных работ по выделению из природных источников новых кандидатных штаммов МКВ и подбору стрессоров для липидной индукции. Рассмотрена также целесообразность применения метода скрининга липидосодержащих микроводорослей окрашиванием флуоресцентным красителем Нильским красным, который был апробирован на широком спектре выделенных культур микроводорослей из разных таксонов. В качестве стрессоров для липидной индукции использовались голодание по азоту и фосфору, повышенная и пониженная освещенность, температурный режим. Показано значимое увеличение содержания липидов в клетках МКВ под действием стрессоров. Подтверждается перспективность использования технологичной быстрорастущей микроводоросли *Arthrospira platensis* в качестве модельного объекта для поиска стрессоров и – в целом – режима культивирования липидосодержащих микроводорослей. Выделенные культуры из природных источников подробно описаны и включены в коллекцию микроводорослей энергетического назначения НИЛ ВИЭ географического факультета МГУ.

Ключевые слова: микроводоросли, биотопливо, биодизель, липиды, триацилглицериды, флуоресцентный краситель Нильский красный, открытые и закрытые фотобиореакторы.

BIODIESEL FROM MICROALGAE: METHODS INDUCTION OF LIPIDS AND SCREENING PROMISING STRAINS

N.I. Chernova, S.V. Kiseleva, O.Yu. Kalinina

Lomonosov Moscow State University, Geographical Faculty, Renewable Energy Sources Laboratory
1 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia
E-mail: chernova_nadegda@mail.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

The work is devoted to the presentation and analysis of methodological approaches to finding new and innovative sources of renewable non-food raw materials for biofuels of third generation based on biomass of microalgae. The problem and methods of inducing lipid (lipid increase) in microalgae (MAL) were reviewed. The results of current researches in the field of obtaining promising strains MAL (producers of lipids) were demonstrated. In particular, we have discussed the task of finding a stressors for the two-stage culturing of microalgae, when the first stage of the cultivation of microalgae is conducted in the most optimal conditions for the maximum amount of biomass, and in a second step the biosynthesis and accumulation of lipid in the resulting biomass occurs as a result of creating the conditions of physiological stress. The results of the own experimental work on the

isolation from natural sources of new candidate strains and on the selection of stressors for lipid induction have been showing and analyzed. We also considered the feasibility of the method of screening lipid microalgae by means fluorescent dye Nile red, which has been tested on a wide range of isolated cultures of microalgae from different taxa. As stressors for inducing lipid the nitrogen and phosphorus starvation, high and low irradiation, temperature regimes have been used. Significant increases of lipid content in the cells under the influence of stressors microalgae have been shown. The prospect of using the technological fast growing microalga *Arthrospira platensis* as a model to find the stressors has been confirmed. Dedicated crops from natural sources are described in detail and included in the collection of microalgae for energy purposes Laboratory of RES geographical faculty of Lomonosov Moscow State University.

Keywords: microalgae, biofuel, biodiesel, lipids, triacylglycerides, fluorescent dye Nile red, open and closed photobioreactors.



Надежда Ивановна
Чернова
Nadezhda I. Chernova

Сведения об авторе: канд. биол. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории ВИЭ географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образование: факультет почвоведения МГУ (1974).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии, биоэнергетика, водородная энергетика, скрининг микроводорослей и цианобактерий, оценка ресурсов ВИЭ, лабораторное моделирование динамических процессов в океане.

Публикации: более 120, в том числе патенты на изобретения.

Information about the author: Dr. Sc. (biology/botany), senior scientific worker of Renewable Energy Sources Laboratory (Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography)

Education: Faculty of Soil Science Lomonosov Moscow State University (1974).

Research area: renewable energy sources, fuel from algae, screening of cyanobacteria and microalgae for industrial cultivation.

Publications: more than 120, including patents.



Софья Валентиновна
Киселева
Sophia V. Kiseleva

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории ВИЭ географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образование: физический факультет МГУ (1987).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии, оценка ресурсов ВИЭ, лабораторное моделирование динамических процессов в океане.

Публикации: более 150, в том числе патенты на изобретения.

Information about the author: Dr. Sc. (physical-mathematical), senior scientific worker of Renewable Energy Sources Laboratory (Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography)

Education: Faculty of Physics Lomonosov Moscow State University (1987).

Research area: renewable energy sources: resource evaluation, ecology-geographical aspects of renewable energy; laboratory modeling of ocean and atmosphere's dynamical process.

Publications: more than 150, including patents.



Ольга Юрьевна
Калинина
Olga Yu. Kalinina

Сведения об авторе: младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории ВИЭ географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образование: Курганский гос. педагогический институт (1992).

Область научных интересов: биоразнообразие и выделение из природных источников новых штаммов микроводорослей как сырья для биотоплива.

Публикации: более 10.

Information about the author: junior scientific worker of Renewable Energy Sources Laboratory (Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography)

Education: Kurgan State Pedagogical Institute (1992).

Research area: isolation from natural sources of new strains of microalgae as a feedstock for biofuels.

Publications: more than 10.

Введение

Среди возобновляемых источников энергии биомасса всегда находила наиболее широкое применение. В последние десятилетия наблюдается значительный и устойчивый рост масштабов применения биомассы в энергетике, расширение спектра способов ее преобразования. Поэтому актуальной задачей стал поиск новых видов биомассы, новых технологий ее переработки и – особенно – технологий комплексного использования. Из интересных и перспективных направлений назовем биотехнологии энергетического применения микроводорослей. Получение биомассы МКВ с характеристиками, определяющими возможность и целесообразность ее использования в качестве сырья для различных отраслей промышленности, – важная задача современных исследований.

Определяющим фактором использования водорослей в энергетических целях является высокое содержание в них нейтральных липидов, в основном триацилглицеридов (ТАГ), и возможность управлять накоплением их путем изменения условий культивирования. Кроме того, по своей естественной биопродуктивности и энергосодержанию микроводоросли в десятки раз превышают традиционно используемые для этих целей сельскохозяйственные растения. Общее содержание липидов в микроводорослях обычно варьируется от 1 до 85% сухого веса [1]. Традиционно с микроводорослями связывают получение биодизельного топлива переэтерификацией из содержащихся в них липидов.

Для России рентабельным энергетическим продуктом из микроводорослей могут стать биодобавки к бензину, которые позволят получить моторное топливо, соответствующее требованиям стандартов Евро 4, 5 и выше. Согласно некоторым оценкам, потребление бензина в России в 2016 г. может достигнуть 38 млн т/год, при этом дефицит его составит 6 млн т [2].

Выбор стрессоров при двухстадийном культивировании микроводорослей

Поиски эффективных стрессоров, обеспечивающих индукцию липидов, являются одним из наиболее значимых направлений современных исследований микроводорослей как перспективного сырья для получения биодизеля. Исследования проводятся применительно к МКВ, принадлежащим различным таксонам. При этом в качестве наиболее широко исследуемых методов создания физиологического стресса можно выделить:

- голодание или лимитирование по биогенным элементам в составе питательных сред;
- повышенные или пониженные температуры выращивания;
- повышенная или пониженная соленость и pH питательных сред;
- тяжелые элементы и иные токсичные вещества в составе питательных сред;
- повышенная или пониженная интенсивность освещенности;
- ультрафиолетовое облучение культур микроводорослей.

Анализ ряда публикаций [3-6], а также обзорных работ [7-9] позволил систематизировать виды стрессоров, действие которых были апробированы на широком ряде микроводорослей. В табл. 1 представлен перечень стрессоров, приводящих к увеличению общих и/или нейтральных липидов и ТАГов, а также благоприятным образом (для получения биодизеля) изменяющих состав жирных кислот в биомассе МКВ. Так, видно, что в качестве биогенного элемента – стрессора наиболее эффективным для зеленых водорослей является азот или фосфор, а для диатомовых – кремний. Результативными стрессорами являются также пониженные температуры выращивания и/или значительно увеличенная/уменьшенная интенсивность освещения культур.

Таблица 1

Виды стрессоров, приводящих к индукции липидов в микроводорослях

Table 1

Types of stressors that lead to the induction of lipids in microalgae

Вид микроводорослей	Вид стресса (стрессора)			
	Голодание по биогенным элементам	Температура, °C	Соленость, г NaCl/л и pH	Освещенность и UV-облучение
<i>Botryococcus braunii</i>		Повышенная до 32		
<i>Chaetoceros muelleri</i>				UV-A
<i>Chaetoceros sp.</i>	P-	25		
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	N-, S-			
<i>Chlamydomonas sp.</i>			Низкие значения pH	

Продолжение табл. 1

Вид микроводорослей	Вид стресса (стрессора)			
	Голодание по биогенным элементам	Температура, °C	Соленость, г NaCl/л и pH	Освещенность и UV-облучение
<i>Chlorella ellipsoidea</i>		Пониженная		
<i>Chlorella kessleri</i>	P-			
<i>Chlorella sp.</i>	N-, P-, Fe-		Щелочная pH	
<i>Chlorella vulgaris</i>	N-	Повышенная до 30	Fe3+ в питательной среде	
<i>Coelastrella sp.</i>	N-, P-			
<i>Cryptomonas sp.</i>		27-30		
<i>Crythecodinium cohnii</i> ATCC 30556			При концентрации 9	
<i>Cyclotella cryptica</i>	Si-			
<i>Dunaliella salina</i>		Снижение от 30 до 12	Увеличение солености от 29 до 205	
<i>Dunaliella sp.</i>			Увеличение солености от 23 до 234	
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	N-		Увеличение солености от 29 до 58	
<i>Euglenia gracilis</i>			Кадмий, медь, цинк (в питательной среде)	
<i>Isochrysis galbana</i>	P-	Увеличение от 15 до 30		Более короткие световые периоды
<i>Isochrysis sp.</i>		27-30		
<i>Monodus subterraneus</i>	P-			
<i>Nannochloropsis oculata</i>	N-	Увеличение от 20 до 25		UV-A
<i>Nannochloropsis salina</i>		Повышенная		UV-A
<i>Neochloris oleoabundans</i>	N-			
<i>Nitzschia laevis</i>			Увеличение солености от 10 до 20	
<i>Ochromonas danica</i>		Увеличение от 15 до 30		
<i>Pavlova lutheri</i>		15		Интенсивное облучение
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	P-	Снижение от 25 до 10		UV-A
<i>Prorocentrum minimum</i>				Выращивание в темноте
<i>Rhodomonas sp.</i>		27-30		
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	N-			
<i>Scenedesmus sp.</i>	N-, P-			
<i>Schizochytrium limacinum</i>		В диапазоне 16-30	Увеличение солености от 9 до 36	
<i>Selenastrum capricornutum</i>		Снижение от 25 до 10 на 12 часов		Выращивание в темноте
<i>Spirulina platensis</i>	N-, P-	Повышенная до 30-40		
<i>Tetraselmis sp.</i>				UV-B
<i>Thalassiosira pseudonana</i>				Освещение 100 мкЕ/м²/с, день: ночь = 24:0 в стационарной фазе
<i>Tichocarpus crinitus</i>				Низкая интенсивность облучения



Результаты проведенного анализа – наряду с собственными экспериментальными исследованиями – дали возможность осуществить эффективный поиск стрессоров для вновь выделенных штаммов.

Материалы и методы исследования

В нашей предыдущей статье в журнале «Альтернативная энергетика и экология» [10] мы рассматривали воздействие некоторых стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) на примере трех клоновых культур *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. Значительный опыт работы с этими водорослями, относительно простые и дешевые технологии их выращивания и сбора биомассы позволили нам использовать их как модельный объект при отработке методов скрининга липидосодержащих микроводорослей, а также определении оптимальных условий накопления липидов в биомассе. Общепринятым в настоящее время способом индукции липидов в МКВ является двухстадийный метод культивирования, когда выращивание проводится в две стадии: 1 стадия – выращивание в оптимальных (или близких к таковым) условиях для достижения максимальной продуктивности по биомассе; 2 стадия – перевод выращенной биомассы в условия физиологического стресса, который может достигаться различными способами. По указанной схеме нами на модельном объекте *A. platensis* на трех клоновых культурах проводился поиск оптимальных и стрессовых условий. Наиболее оптимальные условия культивирования на первой стадии подбирались для каждого из указанных штаммов. В результате для штамма *A. platensis*

um. rsemsu 1/02-II были наиболее эффективны открытые культиваторы, в то время как для штамма *A. platensis um. rsemsu 1/02-T* – закрытые фотобиореакторы [11, 12]. Выращивание проводилось на среде Заррук'а [13]. На второй стадии штаммы помещались в открытые культиваторы; при этом для индукции липидов подбирались стрессоры, приводящие к максимальному биосинтезу ТАГов. Для штаммов *A. platensis* экспериментально изучалось воздействие следующих стрессоров:

– повышенной и пониженной инсоляции (от $(2-4) \mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{с})$ до $(450 \pm 25) \mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{с})$); субоптимальных температур (от $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ до $(9 \pm 1)^\circ\text{C}$);

– лимитирования азота и фосфора в питательных средах;

– барботаж воздуха, содержащим 2% CO_2 (об.).

Эти стрессоры являются общепринятыми в соответствии с теоретическими основами накопления/запасания липидов клетками МКВ. Однако для каждого кандидатного штамма требовался более тонкий экспериментальный подбор специфических условий физиологического стресса, в результате были подобраны наиболее эффективные стрессоры (табл. 2, № 1-4). Для оперативного контроля действенности стрессоров на этом объекте была апробирована методика скрининга липидосодержащих микроводорослей, основанная на окрашивании их флуоресцентным красителем Нильским красным. Он может служить для витальной (прижизненной) окраски, которая позволяет относительно быстро выявлять содержащиеся в клетках ТАГи. Было показано, что данную методику можно использовать и для определения оптимальных условий накопления нейтральных липидов в разных штаммах *A. platensis* [10].

Таблица 2

Содержание липидов в биомассе микроводорослей, выращенных под воздействием различных видов стресса (вид стресса выделен жирным шрифтом)

Table 2

The lipid content in the biomass of microalgae grown under the influence of different types of stress (the kind of stress in bold)

№	Род/вид/штамм МКВ	Питательная среда, биогенные элементы, тип культиватора	Освещенность, $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{с})$	Концентрация CO_2 в газовой смеси, %	Время воздействия стрессоров, сутки	Содержание нейтральных липидов в оптимальных/стрессовых условиях, %
1	<i>Arthrospira platensis um. rsemsu 1/02-II</i>	Среда Заррука без азота и фосфора . Плоскостные открытые культиваторы (ПОК) объемом 20 л	250±5	2	14	19/30,9
2	<i>Arthrospira platensis um. rsemsu 1/02-II</i>	Среда Заррука без азота и фосфора , ПОК 20 л	160±5	2	15	19,0/26,1
3	<i>Arthrospira platensis um. rsemsu 1/02-II</i>	Среда Заррука без азота и фосфора , ПОК 20 л	215±5	2	15	19,0/32,0
4	<i>Arthrospira platensis um. rsemsu 1/02-T</i>	Среда Заррука без азота и фосфора , ПОК 1 л	400±25		2	36,1/47,1
5	<i>Elliptochloris subsphaerica um. rsemsu N-1/11-B</i>	Среда BG-11 без азота и фосфора , ПОК 1 л	450±50		2	25,0/23,5

Продолжение табл. 2

№	Род/вид/штамм МКВ	Питательная среда, биогенные элементы, тип культиватора	Освещенность, $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{с})$	Концентрация CO_2 в газовой смеси, %	Время воздействия стрессоров, сутки	Содержание нейтральных липидов в оптимальных/стрессовых условиях, %
6	<i>Chlamydomodium starrii</i> um. rsemsu Chcc-14/11	Среда BG-11 без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	43,2/34,0
7	<i>Chlorella vulgaris</i> um. rsemsu Chv-20/11	Среда Тамия без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	21,0/33,0
8	<i>Chlorella sp.</i> um. rsemsu Chl-1/11-B	Среда BG-11 без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	31,1/22,5
9	<i>Chlamydomonas sp.</i> um. rsemsu Chlam-10/11	Среда BG-11 без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	26,2/31,9
10	<i>Chlamydomonas globosa</i> um. rsemsu Chlam-15/11	Среда BG-11 без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	58,1/68,1
11	<i>Haematococcus pluvialis</i> um. rsemsu Hp-1/11	Среда ОНМ без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		1	4,0/16,8
12	<i>Stigeoclonium sp.</i> um. rsemsu St-m-13/11	Среда BG-11 без азота и фосфора, ПОК 1 л	450±50		2	22,0/25,7

Результаты экспериментального исследования подобранных стрессоров для модельного объекта *A. platensis* позволили применить их к другим, выделенным нами штаммам МКВ, а также к культурам, имеющимся в коллекции НИЛ ВИЭ. В российских коллекциях микроорганизмов практически не представлены штаммы, перспективные для производства жидких биотоплив. Поэтому основную задачу на современном этапе авторы видят в расширении поиска в природе микроводорослей – потенциальных продуцентов липидов, адаптированных к природным условиям России, в том числе толерантных к низким температурам выращивания. С этой целью в течение 2009-2014 гг. нами были проведены экспедиции в различные регионы России (озера Карелии, Валдая, Подмоскovie; озера и термальные источники Камчатки; оз. Байкал и др.) для взятия образцов и дальнейшего выделения из них липидосодержащих водорослей с использованием предложенной авторами методики цитохимического окрашивания клеток микроводорослей судановыми красителями. Ранее нами было показано, что использование Судана черного Б для качественного определения наличия липидов в клетках микроводорослей дает возможность выявить уже в пробах из природных источников потенциальных продуцентов липидов без тотального выделения всех культур, что существенно сокращает объем работы [14]. Установлено, что данные, полученные с использованием этого качественного метода, совпадают с количественным определением липидов в микроводорослях, что говорит о возможности использования его в альгологической практике при скрининге продуцентов липидов.

Выделение альгологически чистых культур микроводорослей для дальнейшего экспериментального исследования проводили из накопительных культур. Для этого отобранными в природной среде образцами засеивали конические колбы со 100 мл стерильной жидкой питательной среды BG-11 [13]. Образцы культивировали на качалках в течение 3 недель при освещении лампами ДРЛФ-400 интенсивностью 50-60 $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{с})$ и температуре 28 °C. Из выращенной накопительной культуры брали 10 мл посевного материала и повторно засеивали конические колбы со 100 мл той же среды и культивировали аналогичным способом. Полученные накопительные культуры в дальнейшем были проанализированы по упомянутой выше методике пре-скрининга на основе окрашивания клеток судановыми красителями [14]. Несколько последующих пересевов изолированных колоний на аналогичную среду позволили получить серию альгологически чистых культур микроводорослей, которые дополнили коллекцию НИЛ ВИЭ и стали объектом дальнейших исследований. В этой работе мы расширили спектр исследуемых культур водорослей из других таксонов (коллекция НИЛ ВИЭ):

Stigeoclonium sp. um. rsemsu St-m-13/11.
Chlorella sp. um. rsemsu Chl-1/11-B.
Elliptochloris subsphaerica um. rsemsu N-1/11 B.
Haematococcus pluvialis um. rsemsu Hp-1/11.
Chlamydomonas globosa um. rsemsu Chlam-15/11.
Geminella pulchra um. rsemsu Pz-6.
Chlamydomodium starrii um. rsemsu Chcc-14/11.
Ettlia oleoabundans um. rsemsu Neo-ol.
Chlamydomonas sp. um. rsemsu Chlam-10/11.

Stychooccus bacillaris um. rsemsu Stych-14.
Chlorella vulgaris um. rsemsu Chv-20/11.
Botryococcus braunii um. rsemsu Bb.

Для окрашивания селективным маркером на нейтральные липиды флуоресцентным красителем Нильским красным необходимо вырастить некоторое количество биомассы нужного качества. Оптимальный способ выращивания, как уже отмечалось нами выше, – двухстадийное культивирование. Культуры *Haematococcus pluvialis um. rsemsu Hp-1/11* выращивали на среде ОНМ [15], *Chlorella vulgaris um. rsemsu Chv-20/11* – на питательной среде Тамия, остальные МКВ – на среде BG-11 [13]. На этих культурах также экспериментально изучалось воздействие следующих видов стрессоров:

- повышенной и пониженной инсоляции (от (2-4) $\mu\text{E}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ до (450±25) $\mu\text{E}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$);
- субоптимальных температур (от (25±1) °C до (9±1) °C);
- голодания по азоту и фосфору в питательных средах;
- барботаж воздуха, содержащим 2% CO_2 (об.) (табл. 2).

Результаты и обсуждение

Перечисленные выше штаммы и два штамма *Arthrospira platensis* из коллекции НИЛ ВИЭ были исследованы по следующей схеме:

- 1) описание и идентификация до рода или вида на основе морфометрических и культуральных признаков. Для восьми штаммов была проведена идентификация филогенетического положения молекулярно-биологическими методами;
- 2) экспериментальный подбор технологических параметров для получения биомассы штаммов в стандартных оптимальных условиях культивирования (1-я стадия культивирования);
- 3) экспериментальный подбор технологических параметров для получения биомассы с повышенным содержанием липидов в условиях стресса (2-я стадия культивирования) (табл. 2, № 5-12);
- 4) биохимический анализ биомассы, полученной на 1-й и 2-й стадиях культивирования;
- 5) разработка лабораторных технологических регламентов получения биомассы микроводорослей с повышенным содержанием липидов.

Анализ количественного содержания ТАГов в биомассе показал, что из 12 проанализированных штаммов достоверную положительную реакцию на стресс обнаружили 8 штаммов: *Chlorella vulgaris rsemsu Chv-20/11* (увеличение содержания нейтральных липидов с 21,0 до 33,0%); *Haematococcus pluvialis rsemsu Hp-1/11* (с 4,0 до 16,8%); *Arthrospira platensis rsemsu 1/02-II* (с 19,0 до 32,0%) и (с 19,0 до 26,1%); *Arthrospira platensis rsemsu 1/02-T* (с 36,1 до 47,1%); *Chlamydomonas globosa rsemsu Chlam-15/11*

(с 58,1 до 68,1%) и др. Причем последние две культуры могут быть кандидатами для промышленного получения биодизеля вследствие очень высокого содержания ТАГов в них. В биомассе двух штаммов МКВ содержание ТАГов снизилось (*Chlamydomonium starrii um. rsemsu Chcc-14/11* (с 43,2 до 34,0%); *Chlorella sp. um. rsemsu Chl-1/11-B* (с 31,1 до 22,5%)).

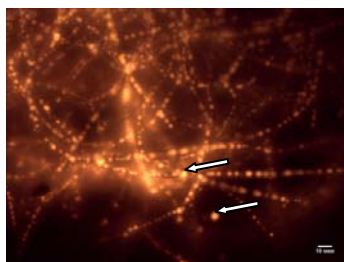
Как и в [10], для визуализации результатов воздействия стрессоров на накопление нейтральных липидов в клетках МКВ, указанных в табл. 2, применялся флуоресцентный краситель Нильский красный. В предыдущей статье подробно описана методика приготовления красителя и способ окраски. Для лучшего и беспрепятственного проникновения Нильского красного в клетки различных МКВ использовался раствор диметилсульфоксида (ДМСО). Результаты показали, что это оправдано в связи с ускорением проникновения красителя в клетки и увеличением интенсивности свечения внутриклеточных липидных глобул при флуоресцентной микроскопии. Для регистрации флуоресценции использовали люминесцентные микроскопы: 1) Leica DM 2500 (возбуждающий фильтр с длиной волны 450-490 нм, пропускающий фильтр – 510 нм); 2) Микмед-2, вар.11 (ЛОМО) при возбуждении световым пучком с длиной волны 450-480 нм и отсекающим светофильтром с полосой излучения фильтра 515 нм; 3) LSM 710 LO конфокальный Carl Zeiss (лазер с длиной волны 561 нм).

На рисунке представлены микрофотографии, отражающие эффективность выбранного качественного метода контроля за накоплением нейтральных липидов. Результаты воздействия стрессоров показаны на примере десяти штаммов микроводорослей, окрашенных флуоресцентным красителем Нильским красным: слева – исходная культура в световом микроскопе при увеличении $\times 600$ и $\times 1000$, в центре и справа – окрашенная культура в люминесцентном микроскопе после стресса при том же увеличении. Там же приведены фотографии микроводорослей, полученные с помощью конфокального микроскопа (рисунки, e, f). Стрелками на рисунке обозначены липидные гранулы/глобулы золотисто-желтого цвета, находящиеся внутри клеток. Интенсивность и площадь свечения клеток являются качественным показателем накопления ТАГов в ответ на примененные условия физиологического стресса. Таким образом, эксперименты с широким спектром МКВ из разных таксонов от сине-зеленых, зеленых до диатомовых подтверждают, что краситель Нильский красный может применяться для витальной окраски, позволяющей относительно быстро выявлять содержащиеся в клетках нейтральные липиды. Кроме того, путем окрашивания клеток Нильским красным можно определять оптимальные условия их накопления, т.е. осуществлять подбор эффективных стрессоров.

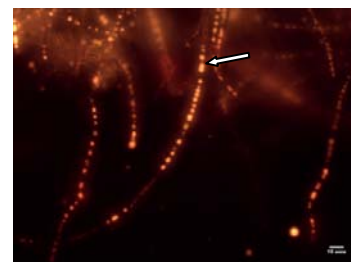




a

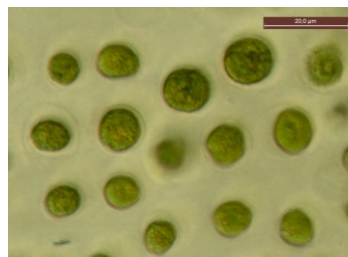


b

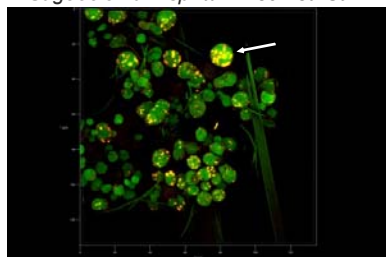


c

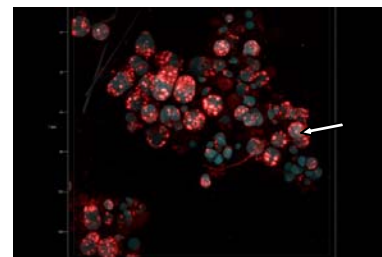
Stigeoclonium sp. um. rsemsu St-m



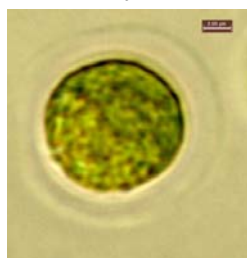
d



e



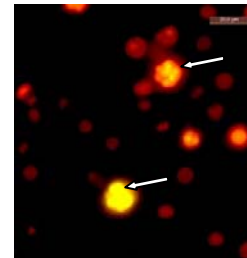
f



g



h

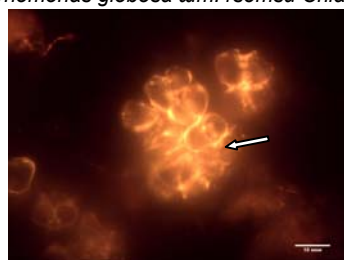


i

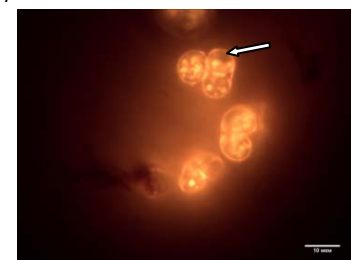
Chlamydomonas globosa um. rsemsu Chlam-15/11



j

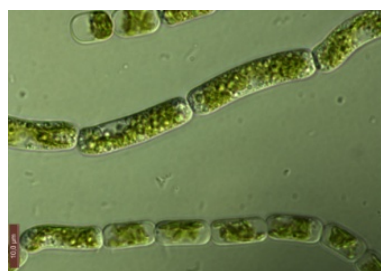


k

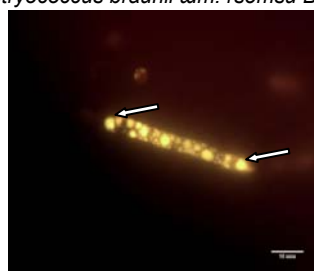


l

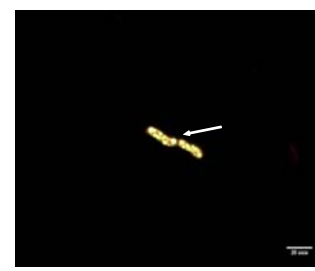
Botryococcus braunii um. rsemsu Bb13



m

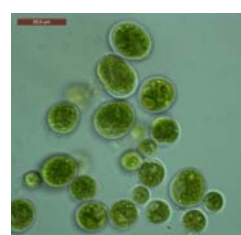


n

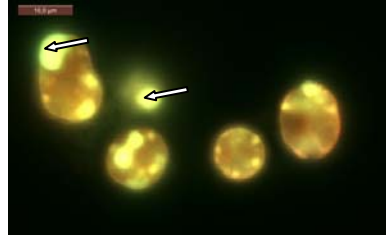


o

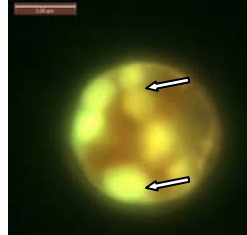
Geminella pulchra um. rsemsu Pz-6



p



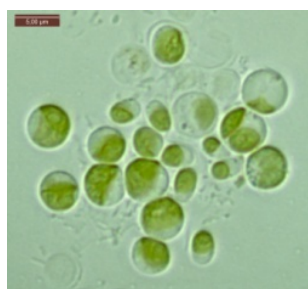
q



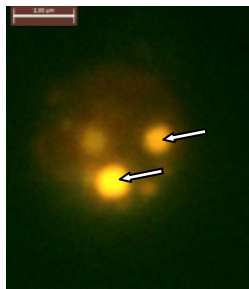
r

Chlamydomonas starrii um. rsemsu Chcc-14/11

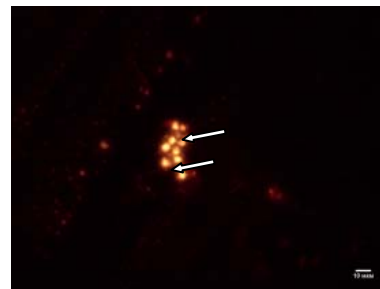




s

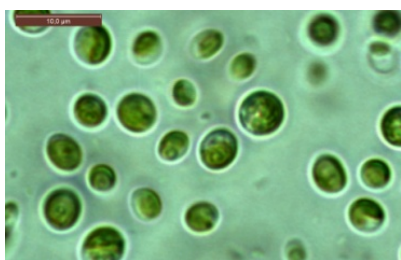


t

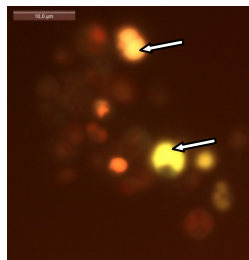


u

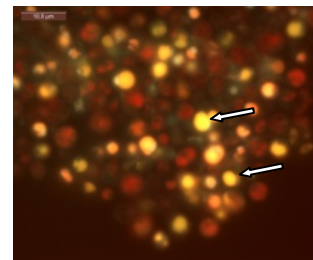
Ettlia oleoabundans um. rsemsu Neo-ol.



v

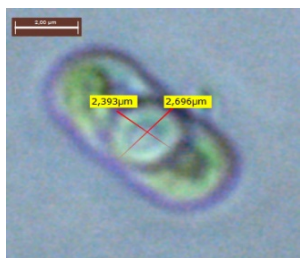


w

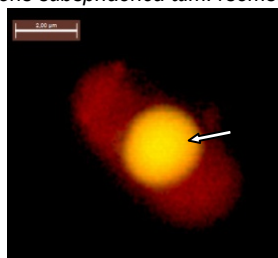


x

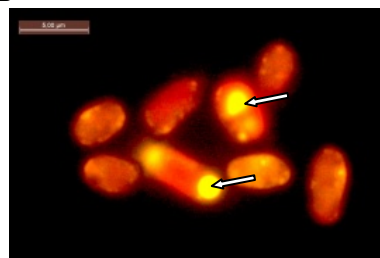
Elliptochloris subsphaerica um. rsemsu N-1/11-B



y



z

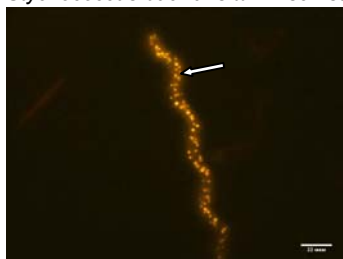


aa

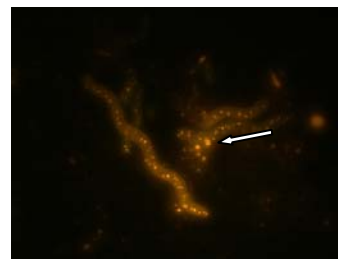
Stychococcus bacillaris um. rsemsu



bb

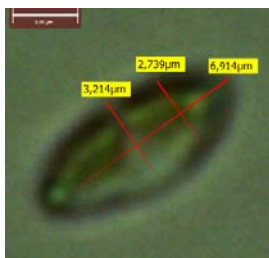


cc

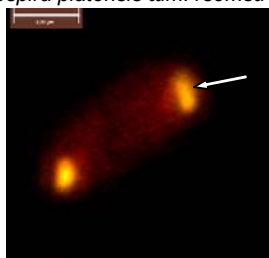


dd

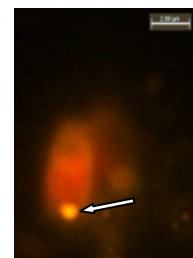
Arthrospira platensis um. rsemsu 1/02-T



ee



ff



gg

Nitzschia inconspicua um. rsemsu Pauline-Beach-Ni-14

Примеры окрашивания микроводорослей флуоресцентным красителем Нильским красным:
слева – исходная культура в световом микроскопе при увеличении x600 и x1000,
в центре и справа – окрашенная культура в люминесцентном микроскопе после стресса при увеличении x600 и x1000;
e, f – фото в конфокальном микроскопе; стрелками обозначены липидные гранулы желто-золотистого цвета

Examples of staining microalgae fluorescent dye Nile red:
left – the original culture in a light microscope at x600, and x1000,
in the center and the right – dyed culture fluorescence microscope after the stress by increasing the x600, and x1000;
e, f – photos in the confocal microscope; arrows indicate the lipid granule yellow-golden color

Выводы

В статье рассмотрены результаты поиска оптимальных условий для индукции липидов в выделенных штаммах микроводорослей. Показан спектр использованных стрессоров, обеспечивающих накопление липидов при двухстадийном культивировании микроводорослей. Положительную реакцию на стресс обнаружили 8 штаммов, в двух штаммах содержание липидов снизилось. При этом некоторые из исследуемых культур под влиянием выбранных стрессоров могут аккумулировать в клетках нейтральные липиды до промышленно значимых количеств: *Arthrospira platensis* rsemsu 1/02-T (до 47,1%), *Chlamydomonas globosa* rsemsu Chlam-15/11 (до 68,1%). Реакция на созданный стресс, по-видимому, является видо- и штаммоспецифичной, и параметры стресса требуют тщательного экспериментального подбора для каждой культуры.

Качественным показателем накопления ТАГов в ответ на примененные условия физиологического стресса является интенсивность и площадь свечения клеток культур, окрашенных Нильским красным. Этот краситель может применяться для витальной окраски, позволяющей относительно быстро выявлять содержащиеся в клетках нейтральные липиды и, таким образом, осуществлять подбор эффективных стрессоров и разрабатывать технологии выращивания микроводорослей для промышленных целей.

Выделенные и исследованные культуры из природных источников подробно описаны и включены в коллекцию микроводорослей энергетического назначения НИЛ ВИЭ географического факультета МГУ. Определены условия хранения и поддержания культур в коллекции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-08-02596.

Список литературы

1. Чернова Н.И., Киселева С.В., Коробкова Т.П., Зайцев С.И. Микроводоросли в качестве сырья для получения биотоплива // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2008. № 9. С. 68-74.
2. Третьяков В.Ф. Конверсия биоэтанола в автомобильный бензин и реактивное топливо. Доклад на Международном конгрессе «Биомасса: топливо и энергия – 2013» (16-17 апреля 2013 г.).
3. Соловченко А., Чивкунова О., Семенова Л. и др. Влияние стрессов на содержание пигментов и жирных кислот липидов в клетках микроводоросли *Desmodesmus* sp из беломорского гидроида // Физиология растений. 2013. Т. 60, № 3. С. 1-10.
4. Solovchenko A., Lukyanov A., Solovchenko O. et al. Interactive effects of salinity, high light and nitrogen starvation on fatty acid and carotenoid profiles in *Nannochloropsis oceanica* CALA 804 // European Journal of Lipid Science and Technology. 2014. Vol. 116, no. 5. P. 635-644.
5. Widjaja A., Chien C.-C., Ju Y.-H. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2009. Vol. 40. P. 13-20.
6. Singh S.P., Singh P. Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 50. P. 431-444.
7. Sharma Kalpesh K., Holger Schuhmann and Peer M. Schenk. High Lipid Induction in Microalgae for Biodiesel Production // Energies. 2012. Vol. 5. P. 1532-1553; doi:10.3390/en5051532.

References

1. Černova N.I., Kiseleva S.V., Korobkova T.P., Zajcev S.I. Mikrovodorosli v kačestve syr'â dlâ polučeniâ biotopliva // Al'ternativnââ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2008. № 9. S. 68-74.
2. Tret'âkov V.F. Konversiâ bioètanola v avtomobil'nyj benzin i reaktivnoe toplivo. Doklad na Meždunarodnom kongresse «Biomassa: toplivo i ènergiâ – 2013» (16-17 aprilâ 2013 g.).
3. Solovčenko A., Čivkunova O., Semenova L. i dr. Vliânne stressov na soderžanie pigmentov i žirnyh kislot lipidov v kletkah mikrovodorosli *Desmodesmus* sp iz belomorskogo gidroida // Fiziologijâ rastenij. 2013. T. 60, № 3. S. 1-10.
4. Solovchenko A., Lukyanov A., Solovchenko O. et al. Interactive effects of salinity, high light and nitrogen starvation on fatty acid and carotenoid profiles in *Nannochloropsis oceanica* CALA 804 // European Journal of Lipid Science and Technology. 2014. Vol. 116, no. 5. P. 635-644.
5. Widjaja A., Chien C.-C., Ju Y.-H. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2009. Vol. 40. P. 13-20.
6. Singh S.P., Singh P. Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 50. P. 431-444.
7. Sharma Kalpesh K., Holger Schuhmann and Peer M. Schenk. High Lipid Induction in Microalgae for Biodiesel Production // Energies. 2012. Vol. 5. P. 1532-1553; doi:10.3390/en5051532.

8. Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14. P. 557-577.

9. Rodolfi L., Chini Zittelli G., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., Tredici M.R. Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor // Biotechnol. Bioeng. 2009. Vol. 102. P. 100-112.

10. Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И. Проблемы получения биотоплива третьего поколения: воздействие стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 12. С. 70-83.

11. Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Радомский Н.В., Киселева С.В., Зайцев С.И., Гайнанова О.Ю. Использование способа двухстадийного культивирования в поиске перспективных штаммов микроводорослей для производства биотоплива. Труды 8-й Межд. научно-техн. конф. «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». Часть 4. ВИЭ. Местные энергоресурсы. Экология. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2012. С. 196-203.

12. Raslavicius L., Semenov V.G., Chernova N.I., Keršys A., Kopeyka A.K. The Promise and Challenges of Algae for Transportation Biofuels / Transport Means. Proceedings of 17th International Conference. October 24-25, «Technologija» Kaunas, Lithuania, 2013. P. 83-87.

13. Каталог культур микроводорослей в коллекциях СССР. М.: ИФР РАН, 1991. С. 48, 54, 55.

14. Коробкова Т.П. Метод определения нейтральных липидов при первичном скрининге липидообразующих микроводорослей // Возобновляемые энергоресурсы атмосферы, гидросферы, биосферы: лабораторный практикум / Под ред. А.А. Соловьева. М.: «Университетская книга», 2013. С. 147-155.

15. Fábregas J., Domínguez A., Regueiro M. et al. Optimization of culture medium for the continuous cultivation of the microalga Haematococcus pluvialis // Appl. Microbiol. Biotech. 2000. Vol. 53. P. 530-535.

8. Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14. P. 557-577.

9. Rodolfi L., Chini Zittelli G., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., Tredici M.R. Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor // Biotechnol. Bioeng. 2009. Vol. 102. P. 100-112.

10. Černova N.I., Kiseleva S.V., Zajcev S.I. Problemy polučeniâ biotopliva tret'ego pokoleniâ: vozdejstvie stressorov na nakoplenie nejtral'nyh lipidov v sine-zelenyh vodoroslâh (cianobakteriâh) // Al'ternativnââ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 12. S. 70-83.

11. Černova N.I., Korobkova T.P., Radomskij N.V., Kiseleva S.V., Zajcev S.I., Gajnanova O.Û. Ispol'zovanie sposoba dvuhstadijnogo kul'tivirovaniâ v poiske perspektivnyh štammov mikrovodoroslej dlâ proizvodstva biotopliva. Trudy 8-j Mežd. naučno-tehn. konf. «Ènergoobespečenie i ènergosbereženie v sel'skom hozâjstve». Čast' 4. VIÈ. Mestnye ènergoresursy. Èkologiâ. M.: GNU VIÈSH, 2012. S. 196-203.

12. Raslavicius L., Semenov V.G., Chernova N.I., Keršys A., Kopeyka A.K. The Promise and Challenges of Algae for Transportation Biofuels / Transport Means. Proceedings of 17th International Conference. October 24-25, «Technologija» Kaunas, Lithuania, 2013. P. 83-87.

13. Katalog kul'tur mikrovodoroslej v kollekcijâh SSSR. M.: IFR RAN, 1991. S. 48, 54, 55.

14. Korobkova T.P. Metod opredeleniâ nejtral'nyh lipidov pri pervičnom skrininge lipidoobrazuâših mikrovodoroslej // Vozobnovlâemye ènergoresursy atmosfery, gidrosfery, biosfery: laboratornyj praktikum / Pod red. A.A. Solov'eva. M.: «Universitetskaâ kniga», 2013. S. 147-155.

15. Fábregas J., Domínguez A., Regueiro M. et al. Optimization of culture medium for the continuous cultivation of the microalga Haematococcus pluvialis // Appl. Microbiol. Biotech. 2000. Vol. 53. P. 530-535.

Транслитерация по ISO 9:1995





МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ВОДОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ И ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

И.Н. Бекман¹, Д.Г. Бессарабов², И.М. Бунцева¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел.: (495) 939-16-71, факс: (495) 932-88-46

²Национальный центр «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, Потchefструм, ЮАР
E-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

Заключение совета рецензентов: 18.10.15 Заключение совета экспертов: 23.10.15 Принято к публикации: 28.10.15

В рамках создания методологии управления процессами проницаемости функциональных материалов рассмотрен математический аппарат диффузии через пластину при граничных условиях 1-го и 2-го рода и предложены способы оценки параметров диффузии методами особых точек, функциональных масштабов и статистических моментов. Разработан комплекс компьютерных программ HPRON, обеспечивающий возможность математического моделирования, планирования, обработки и интерпретации результатов различных вариантов метода газопроницаемости. Полученные результаты использованы для оптимизации работы мембранного электродного блока автомобильного топливного элемента и электролизера с протонпроводящей перфорированной мембраной типа нафiona.

Ключевые слова: топливный элемент, водород, проницаемость, селективность, мембрана, нафюн, уравнения диффузии, комплекс компьютерных программ.

MATHEMATICAL METHODOLOGY AND SOFTWARE PACKAGE FOR EXPERIMENTS TO STUDY THE TRANSIENT HYDROGEN PERMEATION IN MEMBRANES USED IN ELECTROLYSERS AND HYDROGEN FUEL CELL

I.N. Beckman¹, D.G. Bessarabov², I.M. Buntseva¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

1/3 Lenin Hills, Moscow, 119991, GSP-1, Russia

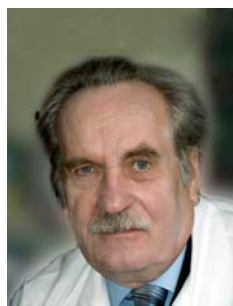
Tel.: (495) 939-16-71, fax: (495) 932-88-46

²DST Center of Competence: HySA Infrastructure, North-West University (NWU) and Council for Scientific and Industrial Research (CSIR)
E-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

Referred: 18.10.15 Expertise: 23.10.15 Accepted: 28.10.15

As part of the methodology to control gas permeability of functional materials, a mathematical approach is considered that takes into account a diffusion process through a plate with the boundary conditions of the 1st and 2nd order. The methodology under discussion provides methods for estimating parameters of the diffusion by using methods of singular points, functional scale and the statistical moments. A computer software packages HPRON was developed that provides mathematical modeling, planning, processing and interpretation of the results of different variants of the method of gas permeability. The results are used to optimize the performance of the membrane electrode assembly (MEA) for the automotive fuel cell and electrolyser applications with a perfluorinated proton-conducting membrane such as Nafion.

Keywords: fuel cell, hydrogen, permeability, selectivity, membrane, Nafion, diffusion, software.



Игорь Николаевич
Бекман
Igor N. Beckman

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова.
Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1965).
Область научных интересов: радиохимия, диффузия, мембранная технология.
Публикации: 307.

Information about the author: Ph.D., D.Sc., Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Professor.

Education: Lomonosov Moscow State University (1965).
Research area: radiochemistry, diffusion, membranes.
Publications: 307.



Дмитрий Георгиевич
Бессарабов
Dmitri G. Bessarabov

Сведения об авторе: канд. хим. наук. Директор национального центра «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, Потчеструм, ЮАР.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1991), университет Стеленбоша, Южная Африка (1996).

Область научных интересов: мембраны, топливные элементы, водород, диффузия.
Публикации: более 100, индекс Хирша 13 (2015).

Information about the author: Ph.D., DST National Center: HySA Infrastructure: Director, North-West University, Potchefstroom, South Africa.

Education: Moscow State University (1991), M. Sc; University of Stellenbosch, South Africa (1996).

Research area: membranes, fuel cells, hydrogen, diffusion.
Publications: 100 plus, *h*-index: 13 (2015).



Ираида Михайловна
Бунцева
Irada M. Buntseva

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образование: Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина (1966).
Область научных интересов: радиохимия, диффузия, мембранная технология.
Публикации: 68.

Information about the author: Ph.D., Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Senior Researcher.

Education: Leningrad Polytechnic Institute (1966).
Research area: radiochemistry, diffusion, membranes.
Publications: 68.

В настоящее время в водородной энергетике все шире применяются генераторы водорода (электролизеры) и топливные элементы. Важным компонентом любого такого устройства является селективная протонпроводящая мембрана. Такие параметры, как величина водородопроницаемости, определяющая производительность системы, и фактор селективности мембраны, определяющий чистоту целевого компонента, а также неизменность этих параметров при длительной эксплуатации обуславливают эффективность функционирования всей системы. Поэтому актуальным представляется определение транспортных свойств мембран, обеспечивающих разделение и конверсию водорода в аппаратах водородной энергетики.

Цель настоящей работы – развитие математического аппарата нестационарной диффузии водорода сквозь мембраны (твердые электролиты на полимерной основе, например нафийон, или металлы) и рассмотрение перспектив применения комплекса компьютерных программ HPRON для обработки результатов экспериментов, осуществляемых электрохимическим вариантом метода проницаемости.

Газопроницаемость компонентов мембранного электродного блока

Важным компонентом как топливного элемента, так и электролизера, в котором происходят процессы газопроницаемости, является мембранный электродный блок (МЭБ), включающий протонпроводящую мембрану (ППМ), анод и катод, покрытый слоями катализатора (СК), газодиффузионные слои (ГДС). Процессы проницаемости газов и паров в МЭБ определяют эффективность функционирования всего топливного элемента. Они сложны и многостадийны и потому, несмотря на их важность, плохо изучены.

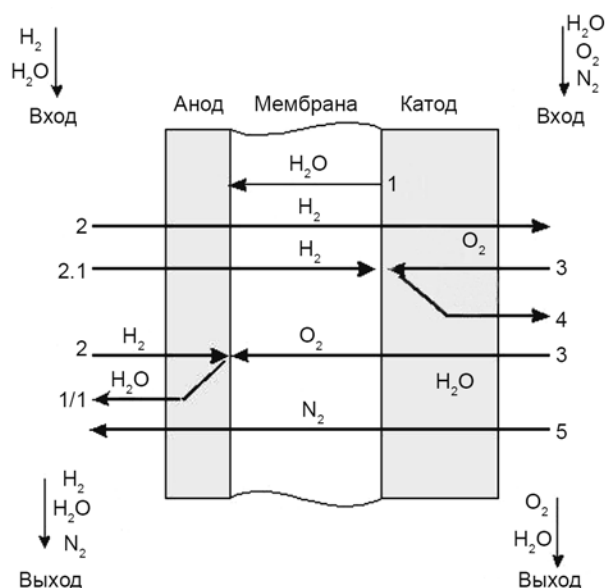


Рис. 1. Принципиальная схема процессов массопереноса в мембранном электродном узле
Fig. 1. The concept of mass transfer processes in the membrane electrode assembly

На рис. 1 представлена схема процессов миграции газов и паров в водородном топливном элементе, включающем мембранный катализатор. Здесь процесс 1 – обратная диффузия воды в ППМ от катода к аноду; процесс 2 – проникновение водорода от анода к катоду без электрохимического окисления; процесс 2.1 – проникновение водорода от анода к катоду с электрохимическим окислением, с одновременным проникновением кислорода (процесс 3) и вызванной им генерацией воды (процесс 4), процесс 1.1 – проникновение кислорода в ППМ (процесс 3), сопровождающееся реакцией с водородом с образованием воды (процесс 1.1), процесс 5 – проницаемость азота. Другие присутствующие в атмосфере и топливе газы, такие как He, CO, CO₂, NH₃ и H₂S, также существуют в топливном элементе.

Проницаемость воды и водяного пара сквозь протонпроводящие мембраны изучена в работе [1], а водородопроницаемость композитных биполярных пластин – в работе [2], в которой показано, что проникновение водорода сквозь анодную пластину в охлаждающую жидкость приводит к накоплению пузырьков водорода до опасных уровней. Эти пузырьки снижают эффективность отвода тепла и приводят к локальным перегревам и к преждевременным отказам МЭБ.

Описание диффузии в микропористых средах, как правило, проводят на основе газотранспортных моделей, позволяющих установить механизмы проникновения в ГДС [3-6].

Газопроницаемость КС топливной ячейки МЭБ обсуждалась в работе [7] с точки зрения интенсивности проницаемости кислорода. Было показано, что тип используемого иономера в КС влияет на холодный запуск топливных элементов с протонпроводящей мембраной [8].

На начальной стадии развития топливных элементов использовали относительно толстые протонпроводящие мембраны (толщиной ~0,175 мм). Затем было показано, что перспективным путем повышения энергетической эффективности топливных элементов является применение тонких мембран аналогичного типа. При использовании в автомобильных топливных элементах тонких мембран (порядка 25 мкм и менее) интенсивность газопереноса в мембране становится критерияльным параметром, ограничивающим толщину мембраны и непосредственно влияющим на экономию топлива. Увеличение скорости проникновения газа в мембранах топливных элементов приводит к неэффективному использованию топлива и смешению электрохимических потенциалов [9]. Водород и кислород в газообразной форме, проникающие через мембрану, снижают эффективность топлива. Напряжение на ячейке, достигаемое при низких плотностях тока, сильно зависит (снижается) от интенсивности газопереноса. Поток кислорода от катода к аноду приводит к образованию перекиси водорода, присутствие которой существенно сокращает срок службы мембраны, а увеличение концен-

трации азота в топливном баке в процессе проницаемости приводит к существенному ухудшению эффективности работы топливных элементов, особенно если водородное топливо рециклируется во время работы батареи топливных элементов, а скорость диффузии газообразного азота в мембранах высока.

Внедрение в автомобильные топливные элементы новых полимерных материалов (например перфторированных) требует детального изучения процессов их газопроницаемости. Безопасность электролизеров с протонпроницаемыми мембранами зависит от чистоты водорода и кислорода и регулируется требованиями к предельно допустимым взрывобезопасным концентрациям. Диффузия водорода от катода к аноду может привести к чрезмерному загрязнению кислорода водородом с образованием взрывоопасных смесей.

Помимо газопроницаемости важными требованиями к протонпроводящей мембране являются ее стабильность и возможность контроля осаждения платины как внутри мембраны, так и снаружи. Влияние проницаемости водорода и кислорода на поляризацию ячейки, а также совместная роль этих газов в разрушении мембраны хорошо известны [10, 11].

Обычно считается, что равновесное расположение обогащенной платиной зоны внутри мембраны и определяется проницаемостью кислорода и водорода сквозь иономерную мембрану, причем в месте локализации Pt-зоны происходит реакция водорода с кислородом с образованием воды. Местонахождение Pt-зоны оценивается путем расчета области, в которой полностью расходуется и водород (поступающий от анода), и кислород (поступающий от катода), так что концентрации этих газов становятся равными нулю [12].

Локализацию Pt-зоны вычисляют по формуле

$$\frac{1}{x} = 1 + \frac{\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2}}{2} \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{O}_2}}, \quad (1)$$

где p – парциальное давление газа; x – безразмерное расстояние в мембране ($x = 0$ – координата расположения границы раздела катод мембраны/слой катализатора, а $x = 1$ – координата границы раздела анод мембраны/слой катализатора); $\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2}$ – селективность мембраны.

Селективность мембраны по паре газов водород–кислород определяется формулой

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{D_{\text{H}_2} \Gamma_{\text{H}_2}}{D_{\text{O}_2} \Gamma_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

где P – константа проницаемости газа; D – коэффициент диффузии газа в мембране; Γ – константа растворимости Генри.

Из этих уравнений следует, что локализация Pt-зоны в мембране зависит не только от условий ее эксплуатации (влажность и парциальное давление), но и от диффузионных свойств иономера.

При исследовании проницаемости мембраны из нафциона, установленной непосредственно в автомобильной топливной ячейке, по кислороду и водороду было установлено, что селективное разделение этой пары газов при условиях (влажность, температура), аналогичных работе [13], варьируется в интервале 2–2,3 [14]. Основываясь на такой величине селективности, можно ожидать, что Pt-зона локализована на расстоянии 3,6–4 мкм от катода, что согласуется с местоположением этой зоны, представленной на фото среза протонпроводящей мембраны (рис. 2), полученной на сканирующем электронном микроскопе.

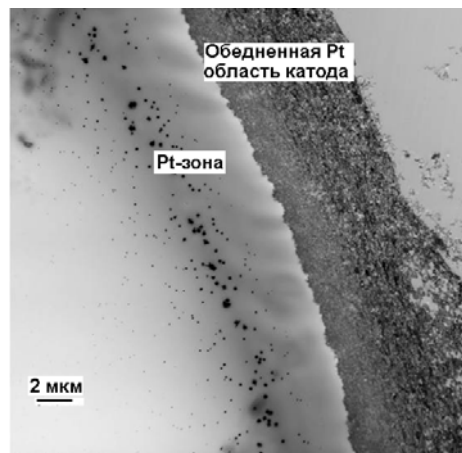


Рис. 2. Поперечный разрез протонпроводящей мембраны с локализацией Pt-зоны

Fig. 2. Cross-section of proton-conducting membrane with localization of Pt-zone

Таким образом, нами показано, что изучение газопроницаемости мембран для водородных энергетических систем является принципиально важным.

Классический и электрохимический варианты метода водородопроницаемости

Метод проницаемости основан на изучении диффузии водорода сквозь твердое тело. Согласно традиционной методике, для изучения кинетики водородопроницаемости используется ячейка, разделенная тонкой мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. В начальный момент времени в резервуар запускается газообразный водород, и изучается процесс его перехода в приемник. В ходе эксперимента регистрируется зависимость от времени потока водорода на выходе из мембраны либо количество водорода, накапливающееся в приемнике. На первой стадии перенос через мембрану представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное течение газа. При реализации классического механизма растворения и диффузии (законы Фика и закон Генри) метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости.

Математический аппарат подобного эксперимента хорошо известен: при реализации классического механизма диффузии (однородная мембрана, отсутствие каких-либо химических реакций или структурных превращений) записывается уравнение для 2-го закона Фика, которое решается при граничных условиях 1-го рода на обеих поверхностях мембраны (задача I-I). Именно на таком подходе строится обработка экспериментальных данных по изучению диффузии в полимерах и пористых материалах. Стационарный поток через мембрану прямо пропорционален разности парциальных давлений водорода на входной и выходной поверхностях мембраны, константе растворимости и коэффициенту диффузии и обратно пропорционален толщине мембраны.

В электрохимическом варианте метода проницаемости методика эксперимента существенно изменяется. Здесь мембрана находится в водном растворе коррозионно-активной жидкости, причем составы растворов по обе стороны мембраны различны. Поверхности мембраны покрыты рыхлыми слоями катализатора диссоциации и ассоциации водорода. На мембране создается разность электрического потенциала, так что речь идет не столько о водородопроницаемости мембраны, сколько о водородной проводимости.

Наиболее распространены два типа эксперимента:

1. Через раствор пропускается газообразный водород, который на катализаторе атомизируется и поступает внутрь мембраны в виде протонов. Граничные условия здесь I-I (постоянные концентрации водорода на поверхностях мембраны), как и в классическом варианте, но вместо константы растворимости вводится число Фарадея, а вместо парциального давления – концентрация водорода.

2. На входе в мембрану осуществляется электролиз раствора, приводящий к образованию атомарного водорода, который непосредственно входит в мембрану. В этом случае на входной поверхности мембраны в течение всего эксперимента поддерживается не постоянная концентрация, а постоянный поток водорода. Это означает, что на входной поверхности имеют место граничные условия 2-го рода (диффузионная задача II-I). Эта задача имеет аналитическое решение, но его практическое использование недостаточно хорошо отработано.

В методе водородопроницаемости используются различные режимы эксперимента, связанные с поддержанием различных граничных условий на входной поверхности мембраны: постоянная концентрация или поток, импульс тока, гармоническое колебание, серия прямоугольных импульсов (меандр) и др.

«Электрохимический вариант» метода проницаемости обычно используется для диффузионной диагностики металлических мембран. Так, в случае палладия мембрана толщиной 0,05–0,20 мм находится в контакте с раствором электролита (КОН при концентрации 0,1 М). Экспериментальная аппаратура включает два потенциостата, один из которых предназна-

чен для потенциостатического выделения водорода (он подключен к поляризационной стороне ячейки). Для выделения водорода импульсным методом используют импульсный источник тока.

В устройствах водородной энергетики применяются мембраны из различных материалов, но в последнее время чаще всего используются твердые электролиты на полимерной основе. Среди них наиболее известен нафийон (сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира), который обладает множеством уникальных свойств, важнейшим из которых является свойство протонной проводимости, используемое при производстве топливных элементов. Основной функцией протонпроводящей мембраны из нафийона является пропуск ионов водорода и задержание электронов. За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп (гидрофильная часть) в мембране происходит самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой. Именно в них образуются различные гидратированные формы протона, способные свободно перемещаться. Гидрофобная же часть полимера содержит алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты и образует прочный каркас, обеспечивающий механическую прочность мембраны. Такая структура обеспечивает мембранам высокую протонную проводимость, механическую прочность, чрезвычайно высокую химическую стойкость (как к гидролизу, так и к окислению) и высокую термостойкость.

Наибольшее распространение в настоящее время получили перфторированные полимерные мембраны типа Nafion, разработанные компанией DuPont. В России подобные мембраны выпускаются под названием МФ-4СК.

Особенности структуры полимерных твердых электролитов требуют существенной модификации математического аппарата, используемого для описания нестационарного переноса водорода через такие системы, в частности, дальнейшего развития диссоциативной модели диффузии.

Феноменологическая теория нестационарного переноса через плоские мембраны

Сначала рассмотрим диффузию одноатомного газа через однородную пластину толщиной L и площадью A при условии выполнения законов диффузии Фика и закона растворения Генри. Будем считать, что на обеих поверхностях мембраны в течение всего эксперимента поддерживаются постоянные (но различные) концентрации водорода, т.е. выполняются граничные условия 1-го рода (граничная задача I-I). В наиболее часто используемом варианте проницаемости реализуются краевые условия $C(0, t) = C_0$ и $C(L, t) = 0$ и начальное условие $C(x, 0) = 0$.



Нестационарная проницаемость при граничных условиях I-I («классический» вариант метода проницаемости)

В этом случае зависимость потока водорода от времени на выходе из мембраны описывается выражением [15]

$$J(t) = J_{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{L^2}{4Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{(2m+1)^2 L^2}{4Dt} \right\} = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\left(n\pi/L \right)^2 Dt \right\} \right]. \quad (3)$$

Здесь ряды в левой части быстро сходятся при малых временах, в правой – при больших.

При больших временах ($t \rightarrow \infty$) устанавливается стационарное течение пенетранта через мембрану. Величина стационарного потока

$$J_{\infty} = \frac{DC_0 A}{L}. \quad (4)$$

Если изучается диффузия одноатомного газа, то реализуется изотерма адсорбции Генри:

$$C_0 = \Gamma p_0, \quad (5)$$

где Γ – константа растворимости Генри, а p_0 – парциальное давление газа на входе в мембрану.

Тогда

$$J_{\infty} = \frac{D\Gamma A p_0}{L} = \frac{P A p_0}{L}, \quad (6)$$

где P – константа проницаемости

$$P = D\Gamma. \quad (7)$$

В условиях электрохимического эксперимента выражение для стационарного потока приобретает вид

$$J_{\infty} = \frac{2FAC_0}{L}, \quad (8)$$

где $F = N_A e = 96484,56$ Кл·моль⁻¹ – число Фарадея; N_A – число Авогадро; e – заряд электрона.

При проведении эксперимента по изучению газопроницаемости мембраны чаще всего используют три методики:

– *интегральный вариант* – измерение изменения во времени количество газа, $q(t)$, прошедшего через мембрану;

– *дифференциальный вариант* – измерение изменения во времени потока газа через мембрану, $J(t)$;

– *импульсный вариант* – изучение искажения формы импульса концентрации пенетранта при его прохождении через мембрану, $J_{\text{имп}}(t)$.

Разнообразие кинетических кривых (рис. 3) позволяет различными способами рассчитывать коэффициент диффузии D .

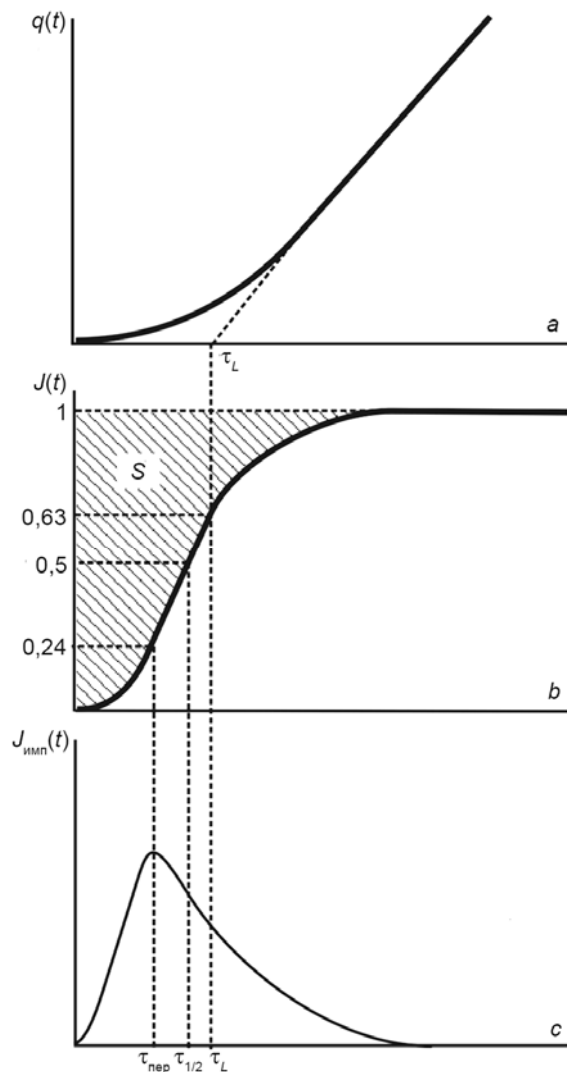


Рис. 3. Кинетические кривые в различных вариантах метода проницаемости: а – количество газа, прошедшее через мембрану ко времени t ; б – поток газа на выходе из мембраны (нормирован на стационарное значение); с – импульсный вариант (поток газа на выходе из мембраны при подаче на вход мембраны короткого импульса концентрации газа)

Fig. 3. Kinetic curves in different options of the method of permeability: a – the amount of gas passed through the membrane to the time t ; b – the gas stream exiting the membrane (normalized to the steady-state value); c – a pulse variant (gas flow at the outlet of the membrane when the membrane is applied to the input of a short pulse of gas concentration)

Наиболее распространенный способ оценки времени коэффициента диффузии основан на использовании времени запаздывания:

$$D = L^2 / 6\tau_L. \quad (9)$$

Время запаздывания можно определить как пересечение прямолинейной асимптоты к кривой $q(t)$ с осью времен (рис. 3, а), как время, при котором поток $J = 0,627J_{\infty}$, и как площадь S между прямой J_{∞} и кривой $J(t)$ (рис. 3, б).

На кинетических кривых проницаемости можно выделить 8 особых точек (некоторые из них приведены на рис. 3):

1) τ_1 – время первого максимума на второй производной от $J(t)$;

2) τ_k – время касательной, т.е. время, при котором касательная, проведенная к кривой $J(t)$ в точке перегиба, пересекает ось абсцисс;

3) $\tau_{пр}$ – «время прорыва» (время, когда поток достигает 10% от стационара);

4) $\tau_b = \tau_L - \tau_{пр}$ – время постоянной скорости роста потока (время, в течение которого поток возрастает от 10% до 63% от стационара);

5) $\tau_{пер}$ – время точки перегиба на кривой $J(t)$, нулевая точка на второй производной от $J(t)$;

6) τ_3 – время минимума на второй производной от $J(t)$;

7) $\tau_{1/2}$ – время достижения половинного значения стационарного потока;

8) τ_L – время запаздывания (первый начальный момент от $J(t)$).

Любой из особых точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{H^2}{22,1} = \frac{H^2}{19,8\tau_k} = \frac{H^2}{15,3\tau_{пр}} = \frac{H^2}{10,9\tau_{пер}} = \frac{H^2}{9,86\tau_b} = \frac{H^2}{4,14\tau_3} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_L}, \quad (10)$$

причем

$$J_\infty = \frac{J(\tau_1)}{0,0211} = \frac{J(\tau_k)}{0,0357} = \frac{J(\tau_{пр})}{0,0962} = \frac{J(\tau_{пер})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_3)}{0,506} = \frac{J(\tau_L)}{0,6266}. \quad (11)$$

Напомним, что с точки зрения математической статистики особые точки имеют четкий физический смысл: τ_m – мода статистического распределения; $\tau_{1/2}$ – медиана распределения; τ_L – математическое ожидание (1-й начальный момент от кривой $J(t)$).

Особые точки могут быть использованы в качестве критерия однородности диффузионной среды. Действительно, в однородной мембране коэффициенты диффузии, рассчитанные по любой из формул (10), будут одинаковыми, но при наличии облегченных диффузионных путей (микротрещины, границы зерен, газовые пузырьки и т.п.) расчеты по ранне-временным формулам дают завышенные значения.

Помимо особых точек для оценки диффузионных параметров может быть использован метод моментов, в котором рассчитываются статистические моменты от кривой нестационарной проницаемости.

В методе моментов поток $J(t)$ нормируют на стационарное значение J_∞ . Тогда функцию

$$F = \frac{J(t)}{J_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\left(n\pi/L\right)^2 Dt\right\}, \quad (12)$$

изменяющуюся от 0 до 1, со статистической точки зрения можно рассматривать как интегральное распределение проницаемости, а производную по времени от нее

$$f = \frac{dF}{dt} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \exp\left\{-\left(n\pi/L\right)^2 Dt\right\} \quad (13)$$

– как плотность статистического распределения.

Параметрические моменты от кривой проницаемости рассчитываются по стандартным формулам математической статистики. Начальный k -й момент находится по формуле

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} t^k f(t) dt, \quad (14)$$

центральные моменты:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} (t - \mu_1)^k f(t) dt. \quad (15)$$

Основные моменты включают нормированные показатели асимметрии

$$\beta_1 = r_3^2 = \frac{M_3^2}{M_2^3} = \frac{M_3^2}{\sigma^6}, \quad (16)$$

и эксцесса

$$\beta_2 = r_4 = \frac{M_4}{M_2^2} = \frac{M_4}{\sigma^4}. \quad (17)$$

Статистические моменты для традиционного варианта метода проницаемости приведены в табл. 1.

Таблица 1
Моменты в методе газопроницаемости
(граничные условия I-I)

Table 1
Moments in the method of gas permeability
(boundary conditions I-I)

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \frac{1}{6u}$	$M_1 = 0$	$\beta_1 = \frac{160}{49} = 3,2653$
$\mu_2 = \frac{7}{180u^2}$	$M_2 = \frac{1}{90u^2}$	$\beta_2 = \frac{57}{7} = 8,1429$
$\mu_3 = \frac{31}{2520u^3}$	$M_3 = \frac{2}{945u^3}$	
$\mu_4 = \frac{127}{25200u^4}$	$M_4 = \frac{19}{18900u^4}$	

где $u = D/L^2$.

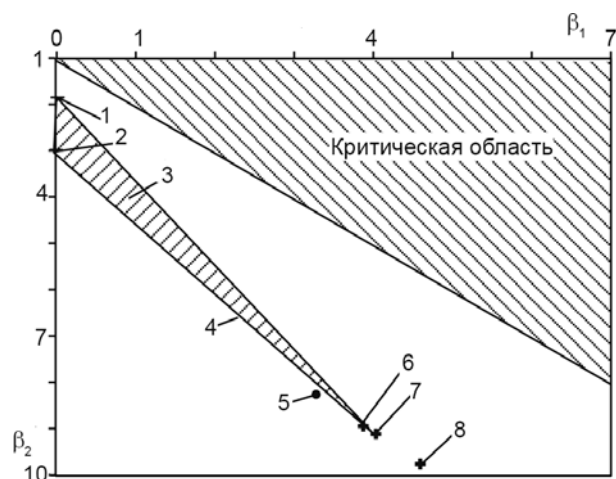


Рис. 4. Фрагмент диффузионной карты Пирсона-Бекмана, построенной на основных моментах от кинетической кривой проницаемости (для сравнения приведены значения моментов от некоторых известных статистических распределений): 1 – равномерное распределение; 2 – нормальное распределение; 3 – область бета-распределения; 4 – гамма-распределение; 5 – «классическая» проницаемость; 6 – электрохимический вариант проницаемости; 7 – экспоненциальное распределение (кинетический режим диффузии); 8 – сорбция цилиндром; 9 – сорбция сферой

Fig. 4. A fragment diffusion map Pearson-Beckmann, built on the main points of the kinetic curve of permeability (for comparison are presented the values of moments from some well-known statistical distributions): 1 – a uniform distribution; 2 – the normal distribution; 3 – the beta-distribution; 4 – gamma-distribution; 5 – “classic” permeability; 6 – electrochemical embodiment of permeability; 7 – exponential distribution (diffusion kinetic regime); 8 – sorption by cylinder; 9 – sorption by sphere

Расчет основных моментов показывает, что при классическом механизме диффузии все возможные кривые прорыва и откачки в методе моментов будут изображаться на диффузионной карте Пирсона-Бекмана (рис. 4) в виде одной точки с координатами (3,27; 8,14). Близость экспериментальных данных к этой точке определяет ошибку аппроксимации результатов эксперимента уравнениями классической диффузии.

Преимущество метода моментов по сравнению с методом особых точек – использование для оценки

диффузионных параметров всех точек кинетической кривой, что существенно повышает точность расчетов. Попутно реализуется возможность выделения собственно физического процесса на фоне сопровождающих его побочных явлений (например, отделить кинетику проницаемости водорода через мембрану от процессов диффузии в подводящих трубках, сорбции на стенках и т.п.). Еще одно преимущество – осуществление свертки информации, необходимое для сравнения форм различных кривых путем представления информации о распределении случайной величины через несколько описывающих его параметров. Благодаря этому метод моментов позволяет описывать основные особенности экспериментальной кривой четырьмя начальными моментами, тремя центральными и двумя основными.

Параметры β_1 и β_2 могут быть использованы для определения типа распределения случайной величины. С этой целью Пирсон установил область применения показателей асимметрии и эксцесса различных стандартных и эмпирических распределений. Для тех распределений, у которых нет параметра формы, равномерное, нормальное, экспоненциальное и др. область изменения этих показателей вырождена в точку, остальное представлены кривыми или двумерными областями. Верхняя граница всех распределений представлена прямой $\beta_2 - \beta_1 - 1 = 0$, т.к. не существуют распределения, для которых $\beta_2 - \beta_1 - 1 < 0$. Уравнение $\beta_2 - \beta_1 - 1$ является условием вырождения в пределе случайной переменной, имеющей U-образное распределение, на два значения, сосредоточенные по краям размаха распределения.

При выборе распределения, описывающего генеральную совокупность по результатам выборки, из нее вычисляются оценки показателей β_1 и β_2 и соответствующая точка наносится на карту Пирсона. В зависимости от того, к какой области ближе лежит эта точка, кривые на рис. 4 соответствуют переходным типам распределений, представляемым двумерными областями.

Функциональные масштабы для двух вариантов метода проницаемости приведены в табл. 2 и 3 и представлены на рис. 5.

Таблица 2

Функциональный масштаб метода проницаемости для граничных условий I-I рода ((уравнение 18))

Table 2

Functional scale of permeability method for the boundary conditions I-I type ((equation 18))

$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u
0,01	0,039414673	0,21	0,085958557	0,41	0,120827	0,61	0,164864	0,81	0,23841
0,02	0,044753723	0,22	0,087655182	0,42	0,122716	0,62	0,167555	0,82	0,243901
0,03	0,048648376	0,23	0,089347229	0,43	0,124628	0,63	0,170313	0,83	0,249705
0,04	0,051876831	0,24	0,091036682	0,44	0,126566	0,64	0,173142	0,84	0,255858
0,05	0,054712219	0,25	0,092725372	0,45	0,128528	0,65	0,176046	0,85	0,262406
0,06	0,057286377	0,26	0,094415	0,46	0,130519	0,66	0,17903	0,86	0,269404

Продолжение табл. 2

$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u
0,07	0,059673157	0,27	0,096107	0,47	0,132538	0,67	0,182099	0,87	0,27692
0,08	0,061919861	0,28	0,097803	0,48	0,134588	0,68	0,185258	0,88	0,285035
0,09	0,064057922	0,29	0,099505	0,49	0,13667	0,69	0,188514	0,89	0,293857
0,1	0,066109772	0,3	0,101214	0,5	0,138785	0,7	0,191872	0,9	0,303518
0,11	0,068091888	0,31	0,102931	0,51	0,140936	0,71	0,195341	0,91	0,314197
0,12	0,07001709	0,32	0,104657	0,52	0,143125	0,72	0,198928	0,92	0,326133
0,13	0,071895294	0,33	0,106394	0,53	0,145352	0,73	0,202642	0,93	0,339664
0,14	0,073734589	0,34	0,108144	0,54	0,147621	0,74	0,206493	0,94	0,355286
0,15	0,075541382	0,35	0,109906	0,55	0,149934	0,75	0,210492	0,95	0,37376
0,16	0,07732132	0,36	0,111683	0,56	0,152292	0,76	0,214651	0,96	0,39637
0,17	0,079078979	0,37	0,113475	0,57	0,154699	0,77	0,218985	0,97	0,425518
0,18	0,080818329	0,38	0,115285	0,58	0,157157	0,78	0,223508	0,98	0,466597
0,19	0,082542725	0,39	0,117112	0,59	0,159668	0,79	0,228239	0,99	0,536826
0,2	0,084255219	0,4	0,118959	0,6	0,162236	0,8	0,233199		

Таблица 3

Функциональный масштаб метода проницаемости для граничных условий 2-го рода ((19))

Table 3

Functional scale of the method of permeability for the boundary conditions of the 2nd type ((19))

$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u
0,01	0,063455811	0,21	0,190266418	0,41	0,311454	0,61	0,47951	0,81	0,770969
0,02	0,075358887	0,22	0,19575592	0,42	0,31842	0,62	0,49004	0,82	0,792883
0,03	0,084509277	0,23	0,201279907	0,43	0,325501	0,63	0,50085	0,83	0,816047
0,04	0,092388916	0,24	0,206843872	0,44	0,332704	0,64	0,511956	0,84	0,840618
0,05	0,099523926	0,25	0,212451782	0,45	0,340032	0,65	0,523374	0,85	0,866775
0,06	0,106172485	0,26	0,218108	0,46	0,347491	0,66	0,535123	0,86	0,894736
0,07	0,112481079	0,27	0,223817	0,47	0,355087	0,67	0,547223	0,87	0,924771
0,08	0,11854248	0,28	0,229584	0,48	0,362823	0,68	0,559695	0,88	0,957212
0,09	0,124420166	0,29	0,23541	0,49	0,370709	0,69	0,572562	0,89	0,992476
0,1	0,130158691	0,3	0,241302	0,5	0,378748	0,7	0,585852	0,9	1,031104
0,11	0,135792236	0,31	0,247262	0,51	0,386947	0,71	0,599592	0,91	1,073804
0,12	0,141347046	0,32	0,253294	0,52	0,395313	0,72	0,613815	0,92	1,121538
0,13	0,146843872	0,33	0,259402	0,53	0,403854	0,73	0,628553	0,93	1,175654
0,14	0,152298584	0,34	0,26559	0,54	0,412578	0,74	0,64385	0,94	1,238135
0,15	0,15772583	0,35	0,27186	0,55	0,421492	0,75	0,659745	0,95	1,312021
0,16	0,163137207	0,36	0,278218	0,56	0,430605	0,76	0,676289	0,96	1,402461
0,17	0,16854248	0,37	0,284667	0,57	0,439927	0,77	0,693539	0,97	1,519053
0,18	0,173951111	0,38	0,291212	0,58	0,449468	0,78	0,711554	0,98	1,683379
0,19	0,179370117	0,39	0,297855	0,59	0,459237	0,79	0,730408	0,99	1,964297
0,2	0,184806519	0,4	0,304601	0,6	0,469248	0,8	0,750182		

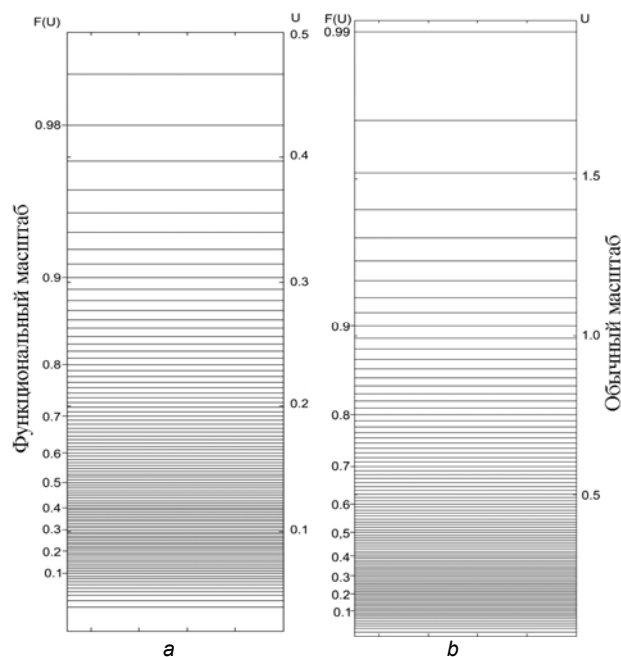


Рис. 5. Диффузионные бумаги (функциональные масштабы):
 а – для классического (граничные условия I-I)
 и б – электрохимического (граничные условия II-I)
 вариантов метода проницаемости

Fig. 5. Diffusion papers (functional scale) for the classic (a)
 (the boundary conditions I-I) and electrochemical (b) (boundary
 conditions II-I) variant of the method of permeability

Все возможные кривые нестационарной водородопроницаемости, измеренные в классическом варианте, изображаются на диффузионной карте (карта Пирсона-Бекмана [16]) в виде одной точки с координатами: $\beta_1 = 3,27$; $\beta_2 = 8,14$. Близость экспериментальных данных к этой точке определяет ошибку аппроксимации эксперимента уравнением классической диффузии.

Еще один способ начальной оценки диффузионных параметров основан на использовании функциональных масштабов (метод линеаризации).

Сведение сложной зависимости между исследуемыми величинами к линейной позволяет значительно облегчить обработку результатов ряда физико-химических экспериментов. Преимущества метода спрямленных диаграмм: представление экспериментальных данных в виде прямолинейной зависимости, простота и наглядность, возможность использования линейного метода наименьших квадратов, а также возможность проверки (по величине коэффициента корреляции адекватности используемой математической модели).

При построении функционального масштаба для классического варианта метода проницаемости используют выражение

$$\frac{J(t)}{J_{\infty}} = F(u) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\{-n^2 \pi^2 u\}, \quad (18)$$

где $u = Dt/L^2$.

Сначала по этому уравнению рассчитывают зависимость $F(u)$. Затем, разбив $F(u)$ на равномерные интервалы, вычисляют u , при которых достигаются эти значения $F(u)$. Для создания функционального масштаба с правой стороны оси ординат наносят значения u в обычном масштабе, затем с левой стороны приписывают соответствующие им значения $F(u)$. Полученный масштаб и является функциональным масштабом (ось абсцисс является обычной осью времен).

При обработке результатов экспериментальные данные нормируют на J_{∞} и в функциональных координатах строят зависимость от $J(t)/J(\infty) = F(u)$. Каждая точка на полученном графике (рис. 5) имеет координаты (t, u) , построенная зависимость описывается прямой

$$u = \frac{D(t-t_0)}{L^2}, \quad (19)$$

где t_0 – отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, который отражает время начала диффузии и может быть использован для определения инерционности аппаратуры.

Коэффициент диффузии найдем по формуле

$$D = L^2 \text{tg} \alpha. \quad (20)$$

В данном методе для оценки D используются все точки экспериментальной кривой, и имеется единая реперная точка – точка «старта» (в идеальном случае прямая должна выходить из нуля).

Реальные диффузионные кривые далеко не всегда целиком спрямляются в каком-либо функциональном масштабе. Однако метод линеаризации и в этом случае является полезным, поскольку характер отклонения экспериментальной зависимости от линейной позволяет уверенно относить наблюдаемую аномалию к стандартной диффузионной ситуации, а из прямолинейного участка оценить параметры диффузии.

Нестационарная проницаемость при граничных условиях II-I («электрохимический» вариант метода проницаемости)

Перейдем теперь к электрохимическому варианту метода проницаемости. В этом методе используется металлическая мембрана (например палладий), а водород генерируется электролизом воды. В этом случае на входной поверхности мембраны поддерживается постоянный поток водорода, а на выходной поверхности – постоянная концентрация водорода – граничные условия II-I. В типичной ситуации краевые условия имеют вид: $J(0, t) = J_0$, $C(L, t) = 0$, $C(x, 0) = 0$. Отметим, что в электрохимическом варианте обычно регистрируют не поток водорода, а электрический ток через мембрану. Переход от одного способа регистрации к другому осуществляют путем введения числа Фарадея.

Нормированный поток водорода через мембрану:

$$f = \frac{J(t)}{J_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp \left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 u t}{4} \right] \right\}, \quad (21)$$

$$u = D/L^2.$$

Время запаздывания $\mu_1 = \tau_L = L^2/2D$ и остальные статистические моменты от кривой $J(t)$ в электрохимическом варианте метода проницаемости (граничная задача II-I) собраны в табл. 4.

Таблица 4
Статистические моменты в электрохимическом варианте метода проницаемости

Table 4
Statistical moments in electrochemical variant of the method of permeability

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \frac{1}{2u} = \tau_L$	$M_1 = 0$	$\beta_1 = \frac{96}{25} = 3,84$
$\mu_2 = \frac{5}{3} \tau_L^2$	$\mu_2 = \frac{2}{3} \tau_L^2$	$\beta_2 = \frac{309}{35} = 8,83$
$\mu_3 = \frac{61}{15} \tau_L^3$	$\mu_3 = \frac{16}{15} \tau_L^3$	
$\mu_4 = \frac{277}{21} \tau_L^4$	$\mu_4 = \frac{412}{105} \tau_L^4$	

где $u = D/L^2$.

Любой из особых точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии водорода:

$$D = \frac{H^2}{22,1} = \frac{H^2}{19,8\tau_k} = \frac{H^2}{15,3\tau_{пр}} = \frac{H^2}{10,9\tau_{пер}} = \frac{H^2}{9,86\tau_b} = \frac{H^2}{4,14\tau_3} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_L}, \quad (22)$$

причем

$$J_\infty = \frac{J(\tau_1)}{0,0211} = \frac{J(\tau_k)}{0,0357} = \frac{J(\tau_{пр})}{0,0962} = \frac{J(\tau_{пер})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_3)}{0,506} = \frac{J(\tau_L)}{0,6266}, \quad (23)$$

где $J(\tau_i)$ – величина потока в особой точке на кривой потока (рис. 3).

На диффузионной карте электрохимический вариант проницаемости изображается точкой с координатами $\beta_1 = 3,84$ и $\beta_2 = 8,83$ (у классического варианта 3,27; 8,14).

Функциональный масштаб для электрохимического варианта метода проницаемости представлен на рис. 5, б.

При изучении диффузии водорода в реальных системах далеко не всегда удается установить вид процессов, происходящих на поверхностях. Между тем, для адекватного использования математического аппарата необходимо использовать четко определенные краевые условия 1-го, 2-го, 3-го рода или более сложного вида. Наиболее просто осуществить подбор граничных условий для экспериментальной зависимости – использовать реакцию системы на импульсное воздействие. Например, для выбора между граничными условиями I-I и II-I рода можно воспользоваться импульсным режимом (подача «бесконечно тонкого» импульса концентрации водорода на вход мембраны) с последующим анализом формы импульса на выходе мембраны (рис. 6). Для облегчения этой процедуры можно воспользоваться данными табл. 5, в которой представлены ширины и асимметрии импульса на различных высотах пика.

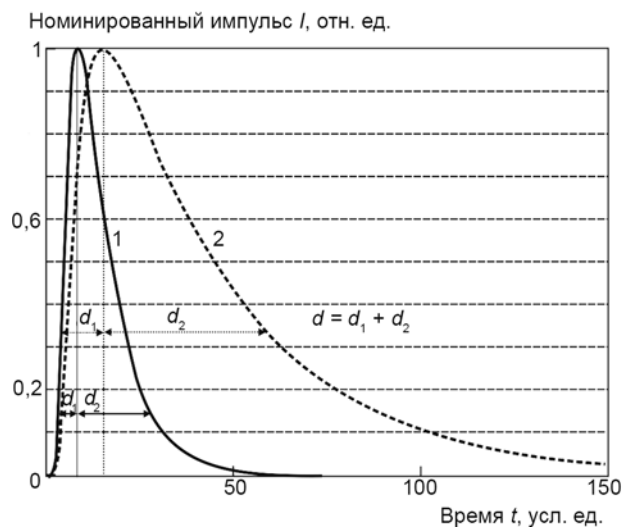


Рис. 6. Нормированный на максимальное значение поток на выходе из мембраны при прохождении бесконечно тонкого импульса для граничных условий 1-го рода (кривая 1) и 2-го рода (кривая 2)

Fig. 6. Normalized to a maximum value the flow at the outlet of the membrane when passing an infinitely thin pulse for the boundary conditions of the 1st kind (curve 1) and the 2nd kind (curve 2)

Замечание. Если экспериментально метод тонкого импульса реализовать трудно, то можно воспользоваться результатами традиционных режимов проницаемости (постоянная концентрация или поток водорода в ходе диффузионного эксперимента) и продифференцировать зависимость потока от времени на выходе мембраны $J(t)$ по времени t .

Таблица 5

Параметры искажения бесконечно тонкого пика при прохождении пенетранта через мембрану

Table 5

Options distortion infinitely thin peak of penetrant when passing through the membrane

I	Граничные условия							
	1-го рода				2-го рода			
	d_1	d_2	d	d_2/d	d_1	d_2	d	d_2/d
0,1	5,37	23,72	29,09	0,8154	11,15	88,30	99,45	0,8879
0,2	4,91	17,39	22,30	0,7799	10,39	63,02	73,41	0,8585
0,3	4,53	13,67	18,20	0,7512	9,74	48,23	57,97	0,8321
0,4	4,17	11,01	15,18	0,7252	9,10	37,74	46,84	0,8056
0,5	3,82	8,91	12,73	0,7000	8,45	29,59	38,04	0,7779
0,6	3,45	7,15	10,59	0,6747	7,74	22,92	30,66	0,7476
0,7	3,03	5,58	8,61	0,6482	6,92	17,23	24,15	0,7135
0,8	2,53	4,11	6,65	0,6187	5,90	12,17	18,07	0,6735
0,9	1,87	2,60	4,47	0,5824	4,46	7,33	11,79	0,6219

Комплекс программ для обработки результатов диффузионных экспериментов

Пакет прикладных программ HPRON базируется на системе компьютерной алгебры Mathcad. Он предназначен для проведения математического моделирования процессов растворения и диффузии водорода в различных твердых телах, функциональных и конструкционных материалах и для обработки результатов диффузионных экспериментов, осуществляемых различными вариантами метода проницаемости. Этот пакет программ обеспечивает расчет диффузионных параметров (и параметров сопутствующих процессов) и их ошибок, а также проверку адекватности выбранной модели транспорта водорода. Он включает банк моделей диффузии, сформированный на базе аналитических и численных решений соответствующих дифференциальных уравнений, банк экспериментальных данных и банк стандартных диффузионных ситуаций (содержащий, в частности, критериальные признаки различных моделей массопереноса). Обработка данных проводится по стандартным алгоритмам статистического анализа, результаты представляются в графическом и табулированном виде.

Система HPRON включает комплект программ для предварительной обработки результатов: фильтрацию сигнала от шума; учет систематических ошибок (например, коррекция кинетических кривых, искаженных проточным детектором, и др.); начальная оценка параметров диффузии, осуществляемая методом особых точек, функциональных масштабов или

методом моментов; окончательная подгонка результатов нелинейным вариантом метода наименьших квадратов (МНК). Специальный раздел пакета программ предназначен для проведения исследований зависимостей эффективных параметров диффузии от входных параметров: температуры, парциального давления водорода, степени дефектности материала и т.п. и от интенсивности внешних воздействий (термических, механических, радиационных и химических).

Входными параметрами являются: количество водорода, прошедшее через мембрану ко времени t , и зависимость потока водорода от времени (при постоянном, импульсном или колебательном задании концентрации или потока водорода на входной поверхности мембраны). Форма мембраны может быть плоской, сферической или цилиндрической. Система допускает использование граничных условий 1–3-го родов, нестационарных неравновесных условий, а также широкого класса начальных условий.

Обработку нестационарных кривых водородопроницаемости проводят нелинейным вариантом МНК. При этом осуществляют минимизацию функционала:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \varphi_i \frac{(y_{ie} - y_{iT})^2}{s_i^2}, \quad (24)$$

где φ_i – вес i -й точки (обычно принимаемый обратно пропорциональным ее дисперсии); y_{ie} – экспериментально измеренные значения функции; y_{iT} – теоретически рассчитанные значения функции; s_i – дисперсия в точке; χ^2 – критерий Пирсона, используемый

для проверки гипотезы адекватности выбранной модели экспериментальным данным.

Выбор оптимальных феноменологических моделей диффузии проводится по стандартным статистическим критериям, например, критерию Фишера (сравнение дисперсии в точке с остаточной суммой квадратов отклонений). К сожалению, этот критерий слишком мягок и некоторые неверные модели отвергнуть не удастся. При выборе моделей обычно стремятся к минимальному значению квадратов отклонений при минимальном числе параметров. Дополнительным критерием адекватности модели служит подчинение разности между экспериментальной и подгоночной кривой нормальному распределению.

Математическое моделирование диффузионных процессов

Проверку надежности предложенных алгоритмов и программ проводили методом математического эксперимента. С этой целью на теоретические кривые зависимости потока водорода сквозь мембрану $J(t)$, рассчитанные по уравнениям нестационарной диффузии в различных вариантах метода водородопроницаемости, накладывали шумы, сгенерированные как псевдослучайный процесс по распределению Гаусса (нормальное распределение) и с заданным среднеквадратичным отклонением δ . Моделирование проводили для двух вариантов метода проницаемости: классический вариант (граничная задача I-I) – модель 1 и электрохимический вариант проницаемости (граничная задача II-I) – модель 2. Параметры расчета: $\delta = 0,02$; $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; толщина мембраны $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

Результаты представлены на рис. 7 (точное решение), рис. 8 и 9 (наложение шумов). По полученной «экспериментальной» кривой различными способами вычисляли коэффициент диффузии: $D_{\text{пер}}$ – по точке перегиба кривой $J(t)$; τ_m , $D_{0,5}$ – по медиане; $\tau_{1/2}$, $D_{\text{зап}}$ – по времени запаздывания; τ_L , $D_{\text{ф.м}}$ – по методу функциональных масштабов и $D_{\text{МНК}}$ – по нелинейному варианту метода МНК. Дрейф остатков (разность между экспериментальной и теоретической кривыми) свидетельствует об адекватной подгонке теоретической модели к эксперименту.

Рассчитанные разными методиками и для разных моделей коэффициенты диффузии представлены в табл. 6. Как следует из табл. 6, все методы расчета дают удовлетворительные оценки коэффициента диффузии. Как и следовало ожидать, наилучшие результаты получены нелинейным вариантом метода наименьших квадратов.

При обработке результатов электрохимического варианта метода проницаемости некоторые авторы используют математический аппарат не диффузионной граничной задачи II-I, как этого требует физика процесса, а более известный и хорошо отработанный аппарат задачи I-I («классическая диффузия»). Представляет интерес выяснить, какая при этом возможна ошибка в определении величины коэффициента диффузии.

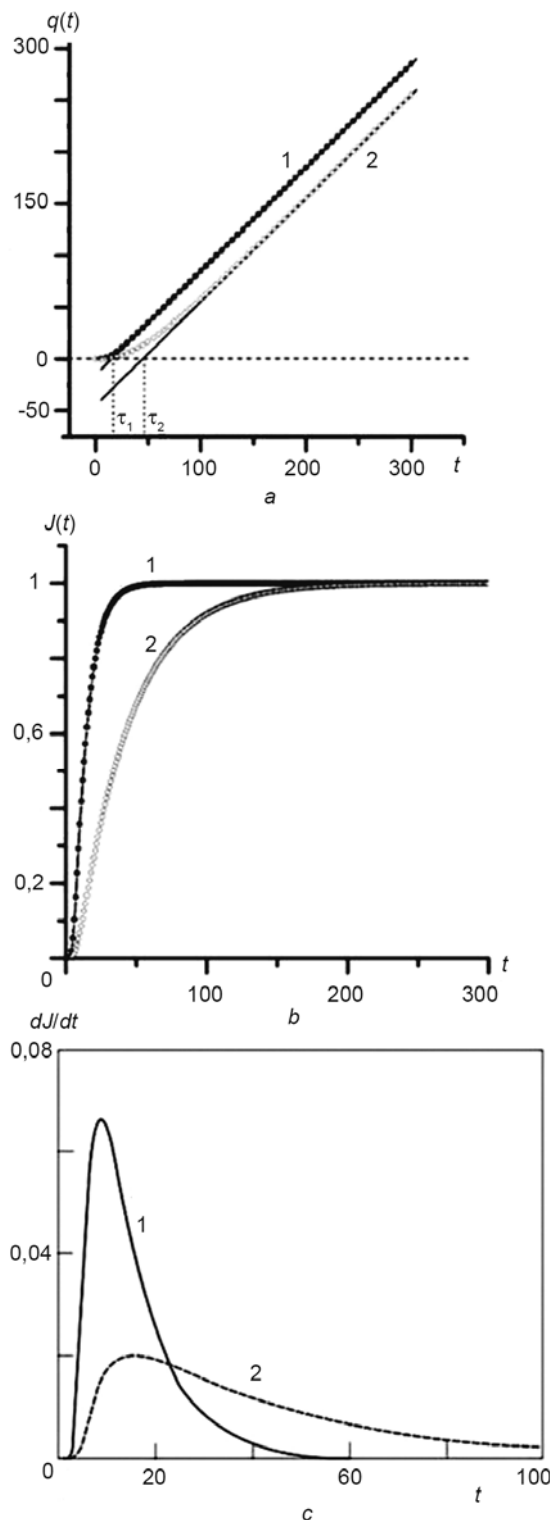


Рис. 7. Кинетические кривые диффузии водорода в различных вариантах метода проницаемости: кривая 1 – классический вариант проницаемости (условия I-I); кривая 2 – электрохимический вариант проницаемости (II-I). а – интегральный режим; б – дифференциальный режим; с – импульсный режим проницаемости

Fig. 7. Kinetic curves of hydrogen diffusion in different variants of the method of permeability: curve 1 – the classic version of permeability (conditions I-I); curve 2 – electrochemical variant of permeability (conditions II-I). a – an integral mode; b – differential mode; c – the pulse mode of permeability

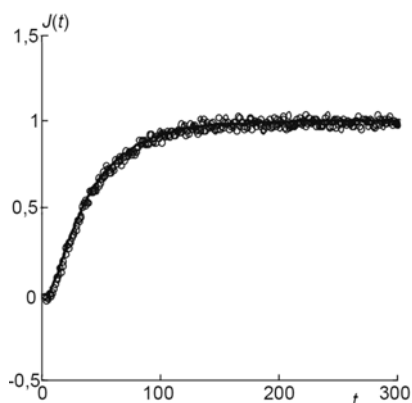


Рис. 8. Модельная кривая нестационарной диффузии в электрохимическом варианте метода проницаемости с наложением псевдослучайной ошибки по типу нормального распределения со среднеквадратичным отклонением $\delta = 0,02$. Кривая смоделирована для параметров: коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, толщина мембраны $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$

Fig. 8. The model curve of nonstationary diffusion in the electrochemical variant of the method of permeability with the imposition of a pseudo-random error on the type of the normal distribution with a standard deviation $\delta = 0.02$.

Curve is modeled for parameters: diffusion coefficient $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, the membrane thickness $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$

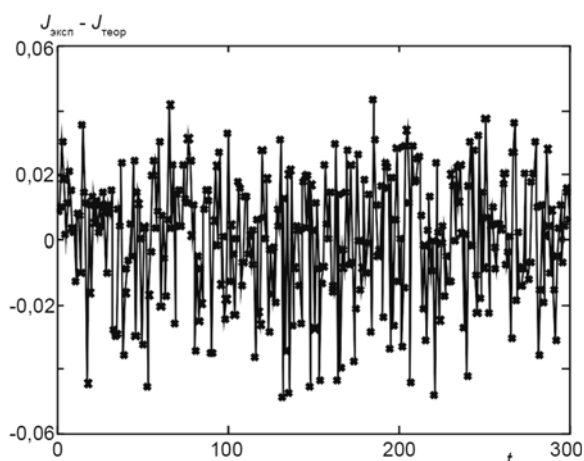


Рис. 9. График дрейфа остатка (разность между экспериментальной и теоретической кривой, построенных в линеаризованном масштабе)

Fig. 9. Schedule of drift of the residue (the difference between the experimental and theoretical curves plotted in linearized scale)

На рис. 10 в линеаризованном масштабе классического варианта представлены проницаемости, рассчитанные при одном и том же коэффициенте диффузии водорода, но в рамках моделей 1 и 2. Видно, что кривая для модели 1 спрямляется идеально, выходит точно из начала координат, а тангенс угла ее наклона точно соответствует коэффициенту диффузии (деленному на квадрат толщины мембраны). Кривая для модели 2 в начале процесса диффузии имеет выпуклую форму и лишь при сравнительно больших временах переходит в прямую, причем продолжение этой прямой в сторону малых времен не попадает в начало координат, а отсекает на оси ординат заметный отрезок.

Таблица 6
Коэффициенты диффузии D [$\text{см}^2/\text{с}$], рассчитанные различными способами из кривых нестационарной проницаемости, характерных для двух вариантов метода проницаемости

Table 6

The diffusion coefficients D [$\text{см}^2/\text{с}$], calculated in various ways from the curves of nonstationary permeability characteristic for the two variants of the method of permeability

1 модель					
δ	$D_{\text{зап}}$	$D_{\text{пер}}$	$D_{0,5}$	$D_{\text{ф.м.}}$	$D_{\text{МНК}}$
0,02	$1,023 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-7}$
0,04	$0,96 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-7}$
2 модель					
0,02	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
0,04	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$

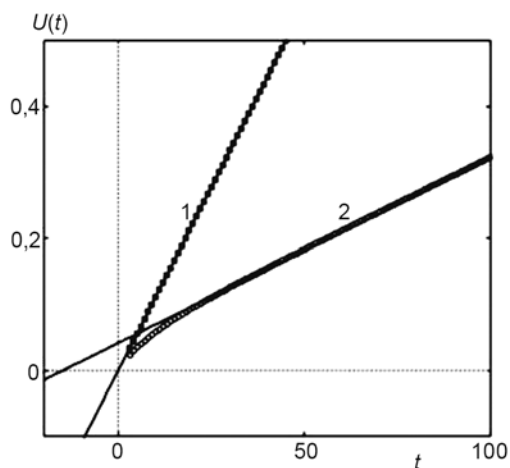


Рис. 10. Кривые проницаемости для модели 1 (высокотемпературная проницаемость, кривая 1) и для модели 2 (электрохимический вариант проницаемости, кривая 2), построенные в функциональном масштабе для классического варианта метода проницаемости

Fig. 10. Curves of permeability for model 1 (high temperature permeability, curve 1) and model 2 (electrochemical variant of permeability, curve 2), built in a functional scale, for the classical variant of the method of permeability

Такое поведение напоминает параллельную диффузию по двум независимым каналам. Это обстоятельство может привести к неверной трактовке результатов эксперимента и к неправильному выбору механизма диффузии. Еще более важным обстоятельством является тот факт, что рассчитанный по тангенсу угла наклона прямолинейного участка коэффициент диффузии оказывается почти в два раза меньше истинного коэффициента диффузии. Построение той же кривой в функциональном масштабе для электрохимического варианта метода проницаемости приводит к спрямлению всей кривой и к использованному при моделировании значению коэффициента диффузии.

Таким образом, использование двух функциональных масштабов позволяет обнаружить ошибку в выборе математического аппарата модели и установить адекватную модель диффузии водорода в исследуемом материале.

Проведенное в настоящей работе математическое моделирование демонстрирует возможности комплекса программ HPRON с точки зрения обработки результатов и интерпретации экспериментов по изучению процессов водородопроницаемости полимеров, пористых тел и металлов, осуществляемых как при высоких температурах («классическая» диффузия), так и при комнатной температуре (электрохимический вариант). Детальная разработка математического обеспечения используемых методик позволило дать выражения для оценки коэффициентов диффузии по трем «особым» точкам, рассчитать таблицы для функциональных масштабов и обеспечить возможность обработки результатов методом МНК и для граничной задачи I–I, и для задачи II–I. Показано, что использование функциональных масштабов позволяет избежать ошибок, связанных с неправильным выбором диффузионных моделей.

Представляется возможным рекомендовать комплекс компьютерных программ HPRON для обработки результатов тестирования по параметрам диффузии, растворимости и проницаемости мембранных материалов, предлагающихся к использованию в водородных генераторах и в топливных элементах.

Заключение

Опыт использования мембранного электродного блока с протонообменной мембраной в топливной ячейке и электролизере показал, что интенсивность процессов проницаемости газов в полимерах типа нафiona существенно влияет на производительность и эксплуатационные характеристики подобных систем. Кроме того, проницаемость химически активных газов вызывает разрушение нафiona и определяет локализацию Pt-зоны.

Для оптимизации мембранных устройств необходимо определение коэффициента диффузии газа как в стационарных, так и нестационарных условиях. Предлагаемый в работе математический аппарат диффузии и комплекс компьютерных программ позволяет проводить обработку и интерпретацию результатов диффузионных экспериментов, осуществляемых различными вариантами метода проницаемости. Реализация нелинейного варианта метода наименьших квадратов с предварительной оценкой параметров диффузии методами функциональных масштабов и методом статистических моментов позволяет надежно определять все необходимые транспортные параметры и их ошибки. В настоящее время предлагаемый комплекс программ адаптируется к описанию процессов диффузии реакционно-способных газов в химически и адсорбционно активных сильно неоднородных средах.

Список литературы /References

1. Majsztrik P.W., Satterfield M.B., Bocarsly A.B., Benziger J.B. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes // *J. Membr. Sci.* 2007. 301: 93–106.
2. Blunk R., Zhong F., Owens J. Automotive composite fuel cell bipolar plates: Hydrogen permeation concerns // *J. Power Sources*. 2006. 159: 533–542.
3. Mathias M., Roth J., Fleming J., Lehnert W. Diffusion media materials and characterization, Chapter 46, Vol 3. In: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. 2003. John Wiley & Sons: 517–537.
4. Yu Z. and Carter R.N. Measurement of effective oxygen diffusivity in electrodes for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*. 2010. 195: 1079–1084.
5. Pharoah J.G. On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells // *J. Power Sources*. 2005. 144: 77–82.
6. Astrath N.G.C., Shen J., Astrath F.B.G., Zhou J., Huang C. and Yuan X.Z. et al. Determination of effective gas diffusion coefficients of stainless steel films with differently shaped holes using a Loschmidt diffusion cell // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. 81: 046104-046104-3.
7. Hiramitsu Y., Mitsuzawa N., Okada K., Hori M. Effects of ionomer content and oxygen permeation of the catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell cold start-up // *J. Power Sources*. 2010. 195: 1038–1045.
8. Shen J., Zhou J., Astrath N.G.C., Navessin T., Liu Z.-S., et al. Measurement of Effective Gas Diffusion Coefficients of Catalyst Layers of PEM Fuel Cells with a Loschmidt Diffusion Cell // *J. Power Sources*. 2011. 196: 674–678.
9. Bessarabov D. and Kozak P. Measurement of gas permeability in SPE membranes for use in fuel cells // *Membr. Techn.* 2007 (a). December: 6–9.
10. Zhang J., Tang Y., Song C., Zhang J., Wang H. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C // *J. Power Sources*. 2006. 163: 532–537.
11. Mittelstaedt C.K. and Liu H. Conductivity, permeability, and ohmic shorting of ionomeric membranes, Chapter 23, vol. 5. In: *Handbook of fuel cells*. Eds: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, 2009 John Wiley and Sons: 345–358.
12. Bi W., Gray G.E., Fuller T.F. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in Nafion electrolyte // *Electrochem. Solid-State Letters*. 2007. 10: B101–B104.
13. Kundu S., Cimenti M., Lee S., Bessarabov D. Fingerprint of the automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in the proton-exchange membranes // *Membr. Techn.* 2009. 10: 7–10.
14. Bessarabov D. and Kozak P. Steady-state gas permeability measurements in proton-exchange membranes for fuel cell application using the GC method. Paper presented at Annual Meeting of North American Membrane Society (NAMS2007), Orlando, FL. 2007 (b).
15. Crank J. *Mathematics of diffusion*. Oxford University Press. 1956.
16. Beckman I.N. Unusual membrane processes: non-steady state regims, nonhomogeneous and moving membranes / In: *Polymeric gas separation membranes* (Eds. D.R. Paul, Y.P. Yampol'ski): CRC Press, Boca Raton-London-Tokyo, 1994.



ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ТИПА ЭФФЕКТА КУРДЮМОВА И ВОДОРОДНОГО СПИЛЛОВЕР ЭФФЕКТА В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ЭФФЕКТИВНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Ю.С. Нечаев

ЦНИИчермет им. И.П. Бардина
Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова
105005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 9/23
E-mail: Yuri1939@inbox.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Рассматриваются термодинамические стимулы и энергетика интеркаляции нанопазы молекулярного водорода высокой плотности в углеродные наноструктуры. Обсуждается физика экстраординарного проявления эффектов типа эффекта Курдюмова и водородного спилловер эффекта в связи с проблемой эффективного хранения водорода в графитовых нановолокнах.

Ключевые слова: обработка атомным водородом, высоко ориентированный пиролитический графит, эпитаксиальные графены, графитовые нановолокна, интеркаляция твердого H_2 , эффект Курдюмова, водородный спилловер эффект, хранение водорода на борту автомобиля.

EXTRAORDINARY MANIFESTATION OF THE KURDJUMOV-LIKE EFFECT AND THE SPILLOVER-LIKE ONE, RELEVANCE TO THE PROBLEM OF THE EFFICIENT HYDROGEN STORAGE IN GRAPHITE NANOFIBERS

Yu.S. Nechaev

I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy
G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics
9/23, 2-ya Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia
E-mail: Yuri1939@inbox.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

Thermodynamic stimuli and energetics of intercalation of H_2 nanophase of a high density into carbon-based nanostructures are considered. The physics of the extraordinary manifestation of the Kurdjumov-like effect and the hydrogen spillover-like one, relevance to the problem of the efficient hydrogen storage in graphite nanofibers are discussed.

Keywords: atomic hydrogen treatment, HOPG, epitaxial graphenes, graphite nanofibers, solid H_2 intercalation, hydrogen spillover effect, the Kurdjumov effect, hydrogen on-board storage.



Юрий Сергеевич
Нечаев
Yury S. Nechaev

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник Института металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, ЦНИИчермет им. И.П. Бардина.

Образование: Московский институт стали и сплавов (МИСиС).

Область научных интересов: физическое материаловедение.

Публикации: www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results (Scopus – Results: AU-ID (“Nechaev, Yu.S.”7005536791)).

Author data: Dr. Sc., Prof., Chief researcher of G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, I.P. Bardin Institute for Ferrous Metallurgy.

Education: Moscow Institute (Technical University) of Steel and Alloys.

Scientific-research fields: physical materials science.

Publications: www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results (Scopus – Results: AU-ID (“Nechaev, Yu.S.”7005536791)).

1. Introduction

Over the past 20 years, many scientists have reported that hydrogen spillover is a viable technique to achieve more hydrogen storage on different carbon-based materials and nanomaterials, even at ambient conditions [1-25]. However, as noted, for instance, in [1], the veracity of these results and the efficiency of such graphitic structures to store hydrogen are still questionable. In addition, the spillover mechanism and energetics of molecular hydrogen on different carbon-based materials and nanomaterials, in the presence of metallic catalysts, has not been satisfactory understood up to nowadays [1].

These open questions are considered in the present study, which is a further development of results [26] and the previous results [27] (of an open access). The present study is related to the extraordinary data on molecular gaseous hydrogen interactions with graphite nanofibers (with metallic catalysts), when, as is shown in this study, a unique manifestation of both the spillover effect [1-25] and the Kurdjumov-like [28, 29] extraordinary effect occur. The mechanism and energetics of such two effects are revealed, particularly, by comparing with data on atomic gaseous hydrogen interactions with highly oriented pyrolytic graphites (without any catalysts) and epitaxial graphenes (also without any catalysts).

2. Experimental methodology

In this study, thermodynamic analysis approach [26, 27] of the related experimental data (including some figures from [27]) have been used.

3. Results and discussion

3.1. The physics of intercalation of H_2 gaseous nanophase of high density into graphene nanoblister in HOPG and epitaxial graphenes (under atomic hydrogen treatment)

Fig. 1, 2 (Fig. 19, 20 from [27]) show the two steps ((a) and (b)) of hydrogenation (at 300 K and the atomic hydrogen flux, formally corresponding to pressure $P_{(H_{gas})} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Pa, without any catalyst) of surface graphene layers of a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) resulted in intercalation of H_2 gaseous nanophase of a high density into surface graphene nanoblister.

Approximating the nanoblister to be of a semi-ellipse form, results in the blister area of $S_b \approx 2.0 \cdot 10^{-11}$ cm² and its volume $V_b \approx 8.4 \cdot 10^{-19}$ cm³. The amount of retained hydrogen in this sample becomes $Q \approx 2.8 \cdot 10^{14}$ H₂/cm², and the number of hydrogen molecules captured inside the blister becomes $n \approx (QS_b) \approx 5.5 \cdot 10^3$. Thus, within the ideal gas approximation and accuracy of one order of the magnitude, the internal pressure of molecular hydrogen in a single nanoblister at near-room temperature ($T \approx 300$ K) becomes $P_{H_2} \approx \{k_B(QS_b)T/V_b\} \approx 1 \cdot 10^8$ Pa. The hydrogen molecular gas density in the blisters

(at $T \approx 300$ K and $P_{H_2} \approx 1 \cdot 10^8$ Pa) can be estimated as $\rho \approx \{(QM_{H_2}S_b)/V_b\} \approx 0.045$ g/cm³, where M_{H_2} is the hydrogen molecule mass.

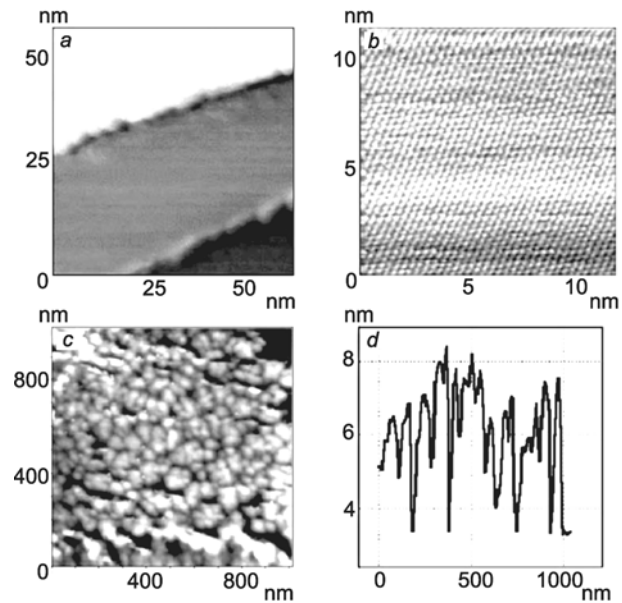


Рис. 1 (рис. 19 из [27]). STM данные (Waqar, 2007) для исходного (не обработанного атомным водородом) образца высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG): (a) площадь поверхности 60,8x60,8 нм; (b) площадь поверхности 10,9x10,9 нм. (c) Площадь поверхности 1x1 нм, для образца, подвергнутого обработке атомным водородом дозой $D = 1,8 \cdot 10^{16}$ H⁰/cm². (d) Профиль поверхности для обработанного образца (c) **Fig. 1 (Fig. 19 from [27]).** STM images of the untreated HOPG sample (Waqar, 2007) taken from areas of (a) 60.8 x60.8 nm and (b) 10.9x10.9 nm. (c) AFM image (area of 1x1 nm) of the HOPG sample subjected to atomic hydrogen dose (D) of $1.8 \cdot 10^{16}$ H⁰/cm². (d) Surface height profile obtained from the AFM image reported in (c)

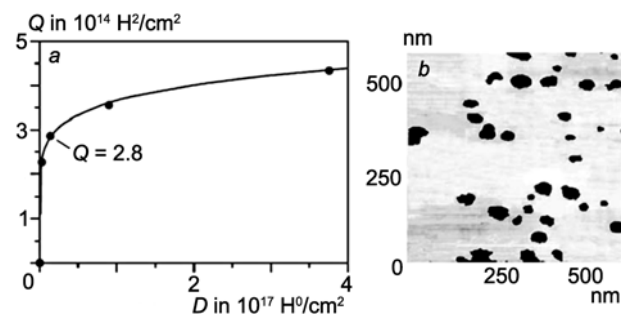


Рис. 2 (рис. 20 из [27]). (a) Эффективность аккумуляции водорода в HOPG образцах (Waqar, 2007): зависимость количества десорбированного молекулярного водорода (Q) от дозы (D) атомного водорода. (b) STM данные для площади поверхности 600x600 нм для HOPG образца, подвергнутого обработке атомным водородом дозой $1,8 \cdot 10^{16}$ H⁰/cm² и последующему термодесорбционному нагреву **Fig. 2 (Fig. 20 from [27]).** (a) Hydrogen storage efficiency of HOPG samples (Waqar, 2007): quantity of desorbed molecular hydrogen (Q) versus dose (D) of atomic hydrogen exposure. (b) STM image for 600x600 nm area of the HOPG sample subjected to atomic hydrogen dose of $1.8 \cdot 10^{16}$ H⁰/cm², followed by hydrogen thermal desorption

The data in Fig. 1, 2 (Fig.19-20 from [27]) can be quantitatively described, with an accuracy of one order of magnitude, and interpreted within the thermodynamic approach [26, 27], by using the condition of the thermal-elastic equilibrium of two phases (the Kurdjumov-like effect) for the process of $(H_{(gas)} \rightarrow \frac{1}{2} H_{2(gas_in_blisters)})$, as follows:

$$P_{H_2}/P_{H_2}^0 = (P_H/P_H^0)^2 \exp\left\{\left[\Delta H_{dis} - P_{H_2}^* \Delta V\right]/k_B T\right\}, \quad (1)$$

where $P_{H_2}^*$ is related to the blister “wall” back pressure (caused by P_{H_2}) the so called surface pressure ($P_{H_2}^* \approx P_{H_2} \approx 1 \cdot 10^8$ Pa), P_H is the atomic hydrogen pressure corresponding (formally) to the atomic hydrogen flux ($P_H \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Pa), $P_{H_2}^0 = P_H^0 = 1$ Pa is the standard pressure, $\Delta H_{dis} = 4.6$ eV is the dissociation energy (enthalpy) of one molecule of gaseous hydrogen (at room temperatures), $\Delta S_{dis} = 11.8 k_B$ is the dissociation entropy, $\Delta V \approx (S_b r_b / n)$ is the apparent volume change, r_b is the radius of curvature of nanoblister at the nanoblister edge ($r_b \approx 30$ nm, Fig. 1), N_A is the Avogadro number, and T is the temperature ($T \approx 300$ K). The quantity of $(P_{H_2}^* \Delta V)$ is related to the work of the nanoblister surface increasing with an intercalation of 1 molecule of hydrogen.

It is necessary to emphasize that the process $(H_{(gas)} \rightarrow \frac{1}{2} H_{2(gas_in_blisters)})$ is one directional, and the process ends when the thermo-elastic equilibrium of the two gas phases ($H_{(gas)}$ and $H_{2(gas_in_blisters)}$) is reached (Fig. 20 (a) in [27], Equation (1)). This is a typical situation of the Kurdjumov effect. But in the case under the consideration, there is an unusually high energetics (at the expense of the free energy of association of penetrating (in the graphene nanoblister) hydrogen atoms to the “captured” hydrogen molecules).

The value of the tensile stresses σ_b (caused by $P_{H_2}^*$) in the graphene nanoblister “walls” with a thickness of d_b and a radius of curvature r_b can be evaluated from another condition (equation) of the thermal-elastic equilibrium of the system in question, as follows:

$$\sigma_b \approx P_{H_2}^* (r_b / 2d_b) \approx (\varepsilon_b E_b), \quad (2)$$

where ε_b is a degree of elastic deformation of the graphene nanoblister walls, and E_b is the Young’s modulus of the graphene nanoblister walls.

Substituting in the first part of Equation (2) the quantities of $P_{H_2}^* \approx 1 \cdot 10^8$ Pa, $r_b \approx 30$ nm and $d_b \approx 0.15$ nm, results in the value of $\sigma_b \approx 1 \cdot 10^{10}$ Pa.

The degree of the elastic deformation of the graphene nanoblister walls, apparently reaches $\varepsilon_b \approx 0.1$ (Fig. 21, 19 in [27]). Hence, with Hooke’s law of approximation, using the second part of Equation (2), one can estimate, with the accuracy of one order of the magnitude, the

value of the Young’s modulus of the graphene nanoblister walls: $E_b \approx (\sigma_b / \varepsilon_b) \approx 0.1$ TPa. The calculated quantity of E_b is of one order lower than that considered in [27] experimental value (Lee et al., 2008; Pinto and Leszczynski, 2014) of the Young’s modulus of graphene ($E_{graphene} \approx 1.0$ TPa). This difference may be related to a possible higher defect level of the graphene nanoblister walls, and/or to a possible internal side hydrogenation of the walls.

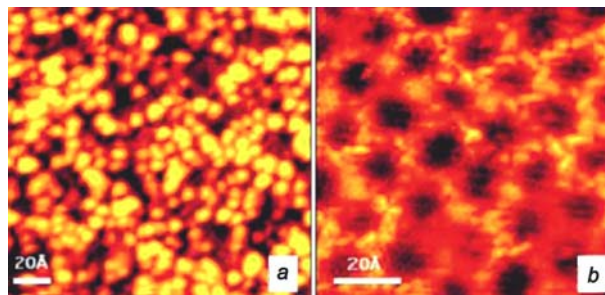


Рис. 3 (рис. 14 из [27]). (а) STM данные (Balog et al., 2009) для поверхности эпитаксиального графена, подвергнутого водородной обработке. Наблюдаемые яркие наноблистеры (нановспучивания поверхностного слоя) отвечают водородным кластерам. Температура водородного пучка составляла $T = 1600$ K, время воздействия $t = 90$ с, интенсивность потока атомов водорода $F = 10^{12}-10^{13}$ ат./см²·с, что отвечало давлению атомарного водорода $P_H \approx 10^{-4}$ Па [26]. (б) Наблюдаются большие области дегидрированного графена, образующиеся при нагреве (отжиге) материала до 1073 K

Fig. 3 (Fig. 14 from [27]). (a) STM image of the graphene surface after extended hydrogen exposure (Balog et al., 2009). The bright protrusions visible in the image are hydrogen clusters. Hydrogen dose at $T = 1600$ K, $t = 90$ s, $F = 10^{12}-10^{13}$ atoms/cm²·s, it corresponds to $P_H \approx 10^{-4}$ Pa [26]. (b) Large graphene area recovered from hydrogenation by annealing to 1073 K

Similar STM, AFM and other data of different researchers for the epitaxial graphenes (for instance, Fig. 3 (Fig. 14 in [27])) can be analyzed and interpreted in a similar manner [26, 27], within the same physical concept (Equations 1 and 2, the Kurdjumov-like extraordinary effect). As is noted in [27], a number of researchers (Waqar, 2007; Watcharinyanon et al., 2011; Wojtaszek et al., 2011; Castellanos-Gomez et al., 2012; Bocquet et al., 2012; Hornekaer et al., 2006; Luo et al., 2009; Balog et al., 2009; Waqar et al., 2010) have not sufficiently considered the “thermodynamic forces” and/or energetics of forming (under the atomic hydrogen treatment) graphene nanoblister in the surface HOPG layers and epitaxial graphenes. Particularly, they have not taken into account a possibility of the Kurdjumov-like effect manifestation. It is also expedient to note that the recent experimental data [30] {Geim et al. (2014)} show that a hydrogen atom can not pass through a perfect graphene network. On the other hand, the analysis [27] of a number of experimental data (including Fig. 19-21, 13, 14, 22, 24 in [27]) shows that a hydrogen atom can pass through permeable defects in graphene, for instance, through triple junctions of grain

boundaries. In Fig. 20(b), 13(a) and 13(b) in [27], one can imagine some grain boundary network decorated (obviously, in some nanoregions at grain boundaries) by some nanoprotusions.

3.2. The physics of intercalation of the solid H_2 nanophase into hydrogenated graphite nanofibers (with metallic catalysts)

The physics of intercalation of solid molecular hydrogen of high density ($\rho_{H_2} \approx 0.5 \text{ g/cm}^3$, Fig. 4 (Fig. 22 in [27])) into closed (in the definite sense) nanoregions in hydrogenated GNFs (Fig. 5 (Fig. 24 in [27])) is related to the same concept (Equations of type 1 and 2, the Kurdjumov-like effect).

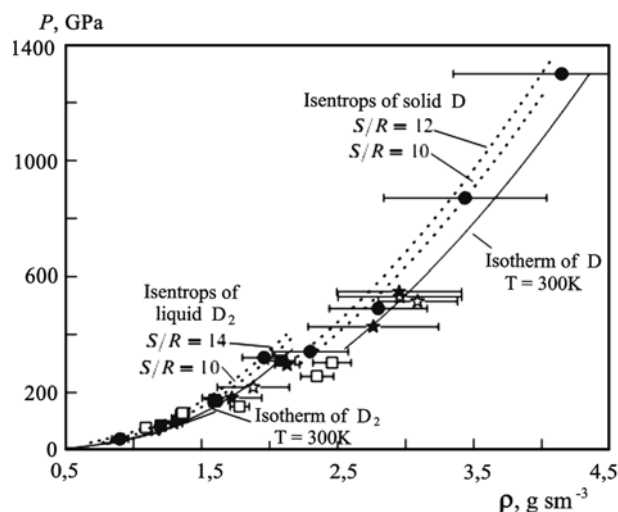


Рис. 4 (рис. 22 из [27]). Литературные данные {Trunin et al. (2010)} об изоэнтропах ($(S/R) = \text{const}$) и изотермах ($T = 300 \text{ K}$) для дейтерия и протия (водорода). Плотность (ρ) протия (H_2 , H) увеличена вдвое (по масштабным соображениям). Экспериментальные и теоретические изотермы показывают, что при $T = 300 \text{ K}$ и внешнем сжимающем давлении $P = 50 \text{ ГПа}$ водород существует в твердом молекулярном состоянии с плотностью $\rho_{H_2} \approx 0.5 \text{ г/см}^3$.

Fig. 4 (Fig. 22 from [27]). Literary data {Trunin et al. (2010)} on isentropes ($(S/R) = \text{const}$) and isotherms ($T = 300 \text{ K}$) of deuterium and protium. The density (ρ) of protium (H_2 , H) is increased by a factor of two (for the scale reasons). The experimental and theoretical isotherms show that at $T = 300 \text{ K}$ and the external compression pressure of $P = 50 \text{ GPa}$ hydrogen exists in the solid molecular state of a high density $\rho_{H_2} \approx 0.5 \text{ g/cm}^3$.

The comparison with the previous results (presented in Item 3.1) shows that there is a unique manifestation of the spillover effect (particularly, in Fig. 24 in [27]), as related to providing of the necessary one direction flux of atomic hydrogen from Pd-catalyst to the nanopores (when the material hydrogenation at initial molecular hydrogen pressure $P_{H_2} = 8 \text{ MPa}$).

The atomic hydrogen, obviously, forms at the expense of the energy of the surroundings, for instance, by heat conducting from it to the Pd-catalyst system, which provides the dissociative dissolving of H_2 in Pd and some other related processes. It seems that this is not

a violation of the Second Law of thermodynamics, since there should be some difference in temperatures of the surroundings and the Pd-catalyst system (due to the hydrogen spillover effect). Also, the thermal-elastic self-compression (the Kurdjumov-like effect) of the “captured” H_2 in the nanopores occurs at the expense of the association energy of the penetrating hydrogen atoms (as considered in Item 3.1).

The recent related data [31, 32] can be taken into account in further studies.

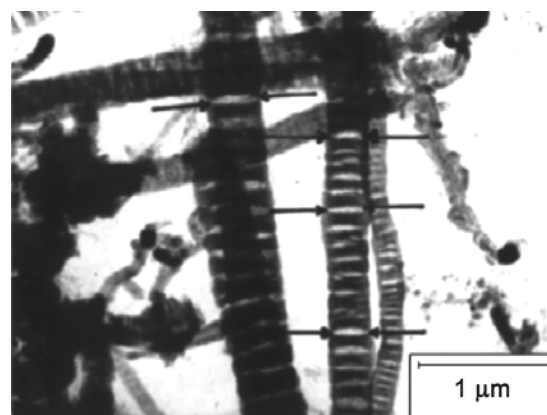


Рис. 5 (рис. 24 из [27]). Микрофотография {Gupta et al. (2004)} графитовых нановолокон (ГНВ) с Pd-катализатором, гидрированных при 300 K и начальном давлении молекулярного водорода $P_{H_2} \approx 8 \text{ МПа}$, после удаления из них (при 300 K, за 10 мин {Park et al. (1999)}) интеркалированной нанопазы твердого H_2 (17 масс. %) высокой плотности $\sim 0.5 \text{ г/см}^3$ (анализ [26, 27]). Стрелки на рисунке указывают на щелеподобные закрытые нанопоры линзовидной формы, где находилась интеркалированная нанопазы твердого H_2 (под давлением $\sim 50 \text{ ГПа}$) [26, 27]. Такую же величину давления можно получить [26, 27], рассматривая деформацию материала и напряжения, необходимые для образования закрытых нанопор линзовидной формы.

Fig. 5 (Fig. 24 from [27]). Micrograph {Gupta et al. (2004)} of hydrogenated graphite nanofibers (GNFs), with Pd-catalyst (hydrogenated at 300 K and initial pressure of molecular hydrogen $P_{H_2} \approx 8 \text{ MPa}$, after release from them, at 300 K, for 10 min {Park et al. (1999)}), of the intercalated solid H_2 nanophase (17 mass. %) of a high density of $\rho_{H_2} \approx 0.5 \text{ g/cm}^3$ (analysis [26, 27]). The arrows in the picture indicate some of the slit-like closed nanopores of the lens shape, where the solid H_2 intercalated nanophase (under pressure of $\sim 50 \text{ GPa}$) was localized [26, 27]. Such a pressure level can be also evaluated [26, 27] by the consideration of the material deformation and the necessary stresses for forming the lens shape closed nanopores.

4. Conclusions

1. The “thermodynamic forces” and energetics of forming of graphene nanoblister (under atomic hydrogen treatment, without catalysts) in the surface HOPG layers (Figs. 19-21 in [27]) and epitaxial graphenes (Figs. 13, 14 in [27]) are quantitatively described, particularly, two conditions of the thermal-elastic thermodynamic equilibrium of the two gaseous phases (Equations 1 and 2, the Kurdjumov-like effect) are considered.

2. The physics of intercalation of gaseous H_2 nanophase of a high density ($\rho_{H_2} \approx 0.045 \text{ g/cm}^3$) into graphene nanoblisters (Figs. 19-21 in [27]) is considered (Equations 1 and 2). The hydrogen self-compression effect of 12 orders (from $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ to $P_{(H_{2\text{gas}})} \approx 1 \cdot 10^8 \text{ Pa}$), at the expense of the free energy of association of the penetrating hydrogen atoms to the “captured” hydrogen molecules, is shown (the Kurdjumov-like effect extraordinary manifestation).

3. The physics of intercalation of the solid H_2 nanophase of a high density ($\rho_{H_2} \approx 0.5 \text{ g/cm}^3$) into hydrogenated graphite nanofibers with Pd-catalyst (Figs. 22, 24 in [27]) is considered.

4. In the light of analysis [26, 27], both the spillover effect and the Kurdjumov-like effect are obviously manifested in the extraordinary data {Gupta et al. (2001, 2004)} (Fig. 24 in [27]) and the extraordinary data {Park et al. (1999)} considered in [27].

5. These results can be used for solving of the current problem of the efficient and safe hydrogen on-board storage [33].

Acknowledgements

The author is grateful to Alp Yürüm, Adem Tekin, Nilgün Karatepe Yavuz and Yuda Yürüm, participants of the joint RFBR-TUBIBAK project, and especially to T. Nejat Veziroglu, for helpful and fruitful discussions.

This work has been supported by the RFBR Project #14-08-91376 CT and the TUBITAK Project # 213M523.

References

- Juarez-Mosqueda R., Mavrandonakis A., Kuc A.B., Pettersson L.G.M., Heine T. Theoretical analysis of hydrogen spillover mechanism on carbon nanotubes. // *Front Chem.* 2015. Vol. 3. P. 2. Published online 2015 Feb 2. | doi: 10.3389/fchem.2015.00002. PMID: PMC4313777.
- Han S.S., Jung H., Jung D.H., Choi S.-H., Park N. (2012). Stability of hydrogenation states of graphene and conditions for hydrogen spillover. // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. P. 155408. 10.1103/PhysRevB.85.155408.
- Tsao C.S., Liu Y., Chuang H.Y., Tseng H.H., Chen T.Y., Chen C.H., Yu M.S., Li Q., Lueking A.D., Chen S.H. Hydrogen Spillover effect of Pt-doped Activated Carbon Studied by Inelastic Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2. P. 2322–2325.
- Li Q., Lueking A.D. Effect of Surface Oxygen Groups and Water on Hydrogen Spillover in Pt-Doped Activated Carbon // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 4273–4282.
- Bhowmick R., Rajasekaran S., Friebe D., Beasley C., Jiao L., Ogasawara H., Dai H., et al. Hydrogen spillover in pt-single-walled carbon nanotube composites: formation of stable C-H bonds. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 5580–5586. doi: 10.1021/ja200403m.
- Chen C.-H., Huang C.-C. Enhancement of hydrogen spillover onto carbon nanotubes with defect feature // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. Vol. 109. P. 549–559. 10.1016/j.micromeso.2007.06.003.
- Chen H., Yang R.T. Catalytic effects of TiF_3 on hydrogen spillover on Pt/Carbon for hydrogen storage // *Langmuir.* 2010. Vol. 26. P. 15394–15398. 10.1021/la100172b.
- Chen L., Cooper A.C., Pez G.P., Cheng H. Mechanistic study on hydrogen spillover onto graphitic carbon materials // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 18995–19000. 10.1021/jp074920g.
- Chen L., Cooper A.C., Pez G.P., Cheng H. Density functional study of sequential H_2 dissociative chemisorption on a Pt_6 cluster // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 5514–5519. 10.1021/jp070181s.
- Chen L., Zhou C.-G., Wu J.-P., Cheng H.-S. Hydrogen adsorption and desorption on the Pt and Pd subnano clusters – a review // *Front. Phys. China.* 2009. Vol. 4. P. 356–366. 10.1007/s11467-009-0050-6.
- Cheng H., Chen L., Cooper A.C., Sha X., Pez G.P. Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials // *Energy Environ. Sci.* 2008. Vol. 1. P. 338–354. 10.1039/B807618A.
- Lachawiec A.J., Qi G., Yang R.T. Hydrogen storage in nanostructured carbons by spillover: bridge-building enhancement // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 11418–11424. 10.1021/la051659r.
- Li Y., Yang R.T. Hydrogen storage in metal-organic frameworks by bridged hydrogen spillover // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 8136–8137. 10.1021/ja061681m.
- Li Y., Yang R.T. Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 726–727. 10.1021/ja056831s.
- Liu Y.-Y., Zeng J.-L., Zhang J., Xu F., Sun L.-X. Improved hydrogen storage in the modified metal-organic frameworks by hydrogen spillover effect // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 4005–4010. 10.1016/j.ijhydene.2007.04.029.
- Lueking A.D., Yang R.T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage study of the effect of carbon physicochemical properties // *Appl. Catal. A.* 2004. Vol. 265. P. 259–268. 10.1016/j.apcata.2004.01.019.
- Mitchell P.C.H., Ramirez-Cuesta A.J., Parker S.F., Tomkinson J. Inelastic neutron scattering in spectroscopic studies of hydrogen on carbon-supported catalysts-experimental spectra and computed spectra of model systems // *J. Mol. Struct.* 2003. Vols. 651–653. P. 781–785. 10.1016/S0022-2860(03)00124-8.

18. Mitchell P.C.H., Ramirez-Cuesta A.J., Parker S.F., Tomkinson J., Thompson D. Hydrogen spillover on carbon-supported metal catalysts studied by inelastic neutron scattering. Surface vibrational states and hydrogen riding modes // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107(28). P. 6838–6845. 10.1021/jp0277356.
19. Psogianakis G.M., Froudakis G.E. DFT study of the hydrogen spillover mechanism on Pt-Doped graphite // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 14908–14915. 10.1021/jp902987s.
20. Wu H.-Y., Fan X., Kuo J.-L., Deng W.-Q. DFT study of hydrogen storage by spillover on graphene with boron substitution // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 9241–9249. 10.1021/jp200038b.
21. Yang F.H., Lachawiec A.J., Yang R.T. Adsorption of spillover hydrogen atoms on single-wall carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 6236–6244. 10.1021/jp056461u.
22. Yang R.T., Wang Y. Catalyzed hydrogen spillover for hydrogen storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4224–4226. 10.1021/ja808864r.
23. Zacharia R., Rather S., Hwang S.W., Nahm K.S. Spillover of physisorbed hydrogen from sputter-deposited arrays of platinum nanoparticles to multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 434. P. 286–291. 10.1016/j.cplett.2006.12.022.
24. Zhou C., Wu J., Nie A., Forrey R.C., Tachibana A., Cheng H. On the sequential hydrogen dissociative chemisorption on small platinum clusters: a density functional theory study // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 12773–12778. 10.1021/jp073597e.
25. Zieliński M., Wojcieszak R., Monteverdi S., Mercy M., Bettahar M.M. Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 1024–1032. 10.1016/j.ijhydene.2006.07.004.
26. Nechaev Yu.S. On the H₂ nanophase intercalation into graphene-layers structures: Relevance to the spillover effect // *Int. Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2015. # 06 (170). P. 37-40.
27. Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem // *Int. Journal of Physical Sciences*. 2015. Vol. 10, Iss. 2. P. 54-89 (an “open access” Journal).
28. Lobodjuk V.A., Estrin E.I. *Martensite Transformation*. Moscow: Fizmatlit, 2009, in Russian.
29. Koval Yu.N. Peculiarities of relaxation processes during martensite transformation // *Usp. Fiz. Met.* 2005. Vol. 6. P. 169-196.
30. Hu S., Lozada-Hidalgo M., Wang F.C., Mishchenko A., Schedin F., Nair R.R., Hill E.W., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Dryfe R.A.W., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K. Proton transport through one atom thick crystals // *Materials Science (cond-mat.mtrl-sci)*; *Mesoscale and Nanoscale Physics (cond-mat.mes-hall)*, (Submitted on 31 Oct 2014), 10.1038/nature14015, arXiv:1410.8724 cond-mat.mtrl-sci. (or arXiv:1410.8724v1 cond-mat.mtrl-sci.).
31. Naumov I.I., Hemley R.J. Aromaticity, Closed-Shell Effects, and Metallization of Hydrogen // *Acc. Chem. Res.* 2014. Vol. 47. P. 3551–3559.
32. Ting V.P., Ramirez-Cuesta A.J., Bimbo N., Sharpe J.E., Noguera-Diaz A., Presser V., Rudic S., Mays T.J. Direct Evidence for Solid-like Hydrogen in a Nanoporous Carbon Hydrogen Storage Material at Supercritical Temperatures // *ACS Nano*, Just Accepted Manuscript (2015). DOI: 10.1021/acs.nano.5b02623, www.acsnano.org.
33. Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A., Yavuz N.K., Yurum Yu., Veziroglu T.N. Fundamental open questions on engineering of super hydrogen sorption in graphite nanofibers: Relevance for clean energy applications // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 5, # 16. P. 1151-1165 (an “open access” Journal).



СУММАРНАЯ ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СФЕРИЧЕСКИХ КРИОАДСОРБЦИОННЫХ НАСОСОВ

А.А. Очков¹, А.В. Исаев¹, Р.О. Андреев¹, В.П. Кряковкин², Г.Т. Цакадзе¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5

Тел.: (916) 028-3753; e-mail: aochkov@bmstu.ru, zhenkong46@yandex.ru

²ЗАО «Научно-производственное предприятие Криосервис» («НПП Криосервис»)

143903 Балашиха Московской обл., ул. Пушкинская, д. 7, стр. 1

Тел.: (916) 905-5684; e-mail: kvp@cryoservice.ru

Заключение совета рецензентов: 19.11.15 Заключение совета экспертов: 22.11.15 Принято к публикации: 25.11.15

Целью работы является исследование влияния типа адсорбента и температуры адсорбции на поглотительную способность насоса. Использовались два метода: приближенный расчет по средней температуре и точный расчет путем интегрирования уравнения адсорбции по всему объему адсорбента. При этом исследования проводились при давлениях, соответствующих различным степеням вакуума. Соответственно, были получены аналитические зависимости относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента для следующих условий: адсорбция различных газов для насосов на охлажденном и переохлажденном жидком азоте, для адсорбента с различными значениями постоянной пористой структуры при различных давлениях всасывания.

Ключевые слова: криосорбционный насос, вакуум, адсорбция, жидкий азот, давление, температура, относительная расчетная ошибка, пористая структура, поглотительная способность.

THE TOTAL ABSORPTION CAPACITY OF SPHERICAL CRYOSORPTION PUMPS

A.A. Ochkov¹, A.V. Isaev¹, R.O. Andreev¹, V.P. Kryakovkin², G.T. Tsakadze¹

¹N.E. Bauman Moscow State Technical University (MSTU)

5, 2-nd Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia

Tel.: (916) 028-3753; e-mail: aochkov@bmstu.ru, zhenkong46@yandex.ru

²Research and manufacturing corporation «Cryoservice» (Cryoservice corp.)

7/1 Pushkinskaya str., Balashikha, Moscow reg., 143903, Russia

Tel.: (916) 905-5684; e-mail: kvp@cryoservice.ru

Referred: 19.11.15 Expertise: 22.11.15 Accepted: 25.11.15

The aim of the study is to research influence of the type of adsorbent and the adsorption temperature to the adsorption capacity of the pump. Two methods were used: an approximate calculation of the average temperature and the accurate calculation by integration equation adsorption over the entire volume of the adsorbent. Research carried out at pressure corresponding to different degrees of vacuum. Accordingly were obtained analytical relative computational error – temperature in the periphery of the adsorbent dependence to the following conditions: adsorption of different gases for cooling liquid nitrogen pumps and overcooled liquid nitrogen pumps for the adsorbent with different values of the constant of the pore structure at different intake pressure.

Keywords: cryosorption pump, vacuum, adsorption, liquid nitrogen, pressure, temperature, relative computational error, pore structure, adsorption capacity.



Роман Олегович
Андреев
Roman O. Andreev

Сведения об авторе: магистр по направлению «технологические машины и оборудование», студент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МГТУ им. Н.Э.Баумана (2017).

Область научных интересов: криогенно-вакуумная техника, пневмотранспорт, вакуумная тепловая изоляция.

Information about the author: master of technological machinery and equipment.

Education: N.E. Bauman MSTU (2017).

Research area: cryovacuum technical equipment, pneumatic transport, vacuum thermal insulation.



Георгий Тамазиевич
Цакадзе
Georgy T. Tsakadze

Сведения об авторе: магистр по направлению технологические машины и оборудование, студент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана (2017 г.).

Область научных интересов: криогенно-вакуумная техника, пневмотранспорт, вакуумная тепловая изоляция.

Information about author: master of technological machinery and equipment.

Education: Bauman Moscow State Technical University (2017).

Research area: cryovacuum-technical equipment, pneumatic transport, vacuum thermal insulation.



Андрей Андреевич
Очков
Andrei A. Ochkov

Сведения об авторе: ассистент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана (2013).

Область научных интересов: высоковакуумные механические насосы, высоковакуумные криоадсорбционные насосы, процессы оптимизации высоковакуумных механических насосов.

Публикации: более 10 научных работ и изобретений.

Information about author: the assistant of the N.E. Bauman Moscow State Technical University.

Education: N.E. Bauman Moscow State Technical University (2013).

Research area: high-vacuum mechanicals pumps, high-vacuum cryoadsorbptive pumps, optimization processes for high-vacuum mechanical pumps.

Publications: more than 10 scientific works and inventions.



Александр Вадимович
Исаев
Aleksandr V. Isaev

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МВТУ им. Н.Э. Баумана (1971).

Область научных интересов: криогенно-вакуумная техника, исследования процессов переноса при низкотемпературной адсорбции, разработка промышленных средств криоадсорбционной откачки и криоадсорбционных устройств теплоизоляционных полостей криогенного оборудования.

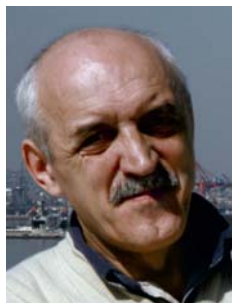
Публикации: более 100 научных работ и изобретений.

Information about author: Cand. Tech. Sci., the senior lecturer of the N.E. Bauman Moscow State Technical University.

Education: N.E. Bauman MSTU (1971).

Research area: cryovacuum technical equipment, research of processes of carry at adsorption, development of industrial means of cryoadsorption pumping and cryoadsorption devices of thermoinsulation cavities of the cryogenic equipment.

Publications: more than 100 scientific works and inventions.



Вячеслав Петрович
Кряковкин
Vyacheslav P.
Kryakovkin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, зам. ген. директора ЗАО «НПП Криосервис».

Образование: Московский институт химического машиностроения (1973).

Область научных интересов: криогенно-вакуумная техника, исследования процессов переноса при низкотемпературной адсорбции, разработка промышленных средств криоадсорбционной откачки и криоадсорбционных устройств теплоизоляционных полостей криогенного оборудования.

Публикации: более 70 научных работ и изобретений.

Information about author: Cand. Tech. Sci., the assistant of the general director of Cryoservice corp.

Education: Moscow Institute of Chemical-Mechanical Engineering (1973).

Research area: cryovacuum-technical equipment, research of processes of carry at adsorption, development of industrial means of cryoadsorption pumping and cryoadsorption devices of thermoinsulation cavities of the cryogenic equipment.

Publications: more than 70 scientific works and inventions.

Введение

Сферические насосы имеют минимальные теплопритоки, поэтому хладагент, залитый во внутренний сферический сосуд, испаряется медленно и можно длительно эксплуатировать насос без дозаправки, то есть без обслуживающего персонала. Поэтому такими насосами могут оснащаться вакуумные установки для дегазации теплоизоляционной полости (ТИП) криогенного оборудования, а также установки повышенной чувствительности течеискания.

Насос представляет собой сферический сосуд для хладагента, на поверхности которого крепится адсорбент. Адсорбент защищается от теплопритоков сферическим экраном. Вся кассета и экраны располагаются по центру сферического корпуса. Для этой цели служит тонкостенная трубка из нержавеющей стали, на которой внутренний сосуд с экраном закреплены в центре корпуса. Эта же трубка служит для залива хладагента во внутренний сосуд [1, 2].

Таким образом, адсорбент представляет собой сферический слой, на границах которого поддерживаются постоянные температуры – на внутренней поверхности температура кипения хладагента в сосуде – T_1 , на внешней поверхности температура экрана – T_2 . Если принять, что в диапазоне температур T_1 – T_2 коэффициент теплопроводности засыпки адсорбента является величиной постоянной – λ , то поле распределения температуры по радиусу адсорбционного слоя будет иметь вид [3]:

$$T(r) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} (1/r_1 - 1/r). \quad (1)$$

Теперь определим среднюю температуру в слое адсорбента:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{(4\pi/3)(r_2^3 - r_1^3)} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 T(r) dr = \frac{3}{r_2^3 - r_1^3} \times \left[\left(T_1 + \frac{T_2 - T_1}{(1/r_1 - 1/r_2)r_1} \right) \frac{r_2^3 - r_1^3}{3} - \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} \frac{r_2^2 - r_1^2}{2} \right]. \quad (2)$$

Расчет суммарной поглотительной способности в области высокого вакуума

В области высокого вакуума адсорбция подчиняется уравнению типа Генри:

$$v_{уд} = BP e^{Q_{ад}/R(T)}, \quad (3)$$

где $v_{уд}$ – удельная емкость адсорбента, $\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{кг}$; B – постоянная адсорбции, $\text{кг} / \text{м}^3$; P – рабочее давление, Па ; $Q_{ад}$ – теплота адсорбции, $\text{Дж} / \text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$; $\langle T \rangle$ – температура адсорбента, К .

Применяют 2 метода: приближенный расчет по средней температуре и точный расчет путем интегрирования уравнения адсорбции по всему объему адсорбента.

Приближенный расчет по средней температуре

$$V_{\Sigma \text{ср}} = (4\pi/3)(r_2^3 - r_1^3) \rho B P e^{Q_{ад}/R\langle T \rangle}, \quad (4)$$

где ρ – плотность засыпки адсорбента.

Здесь вместо $\langle T \rangle$ подставляется ее значение из формулы (2).

Точный интегральный расчет

$$V_{\Sigma \text{инт}} = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 B P \rho e^{Q_{ад}/R(T)} dr = 4\pi B P \rho \int_{r_1}^{r_2} r^2 e^{Q_{ад}/R(T)} dr, \quad (5)$$

где $T(r)$ – поле температуры в слое адсорбента (1).

Для сравнения результатов по этим методам определим величину относительной ошибки:

$$\sigma = 1 - V_{\Sigma \text{ср}} / V_{\Sigma \text{инт}}. \quad (6)$$

Подставим в (6) выражения входящих функций:

$$\sigma = 1 - \frac{(4/3)(r_2^3 - r_1^3) e^{Q_{ад}/R\langle T \rangle}}{4 \int_{r_1}^{r_2} r^2 e^{Q_{ад}/R(T)} dr}, \quad (7)$$

где $\langle T \rangle$ – средняя температура (2), а $T(r)$ по (1).

Таким образом, как это следует из (7), величина относительной ошибки расчетов зависит от следующих параметров: r_1 , r_2 , T_1 , T_2 , $Q_{ад}$. Исследуем фактор влияния этих параметров на величину относительной ошибки σ . Прежде всего рассмотрим насосы для среднего вакуума, где для охлаждения слоя адсорбента применяют жидкий азот [4, 5]. Таким образом, $T_1 = 77,8 \text{ К}$. В качестве откачиваемого газа рассмотрим азот, теплота адсорбции которого на активированном угле СКТ-4 и вакуумном цеолите СаЕН-4В составляет $Q_{ад} = 12500 \text{ Дж/моль}$. Толщина слоя адсорбента $0,025 \text{ м}$ для $r_1 = 0,06 \text{ м}$ и $r_2 = 0,085 \text{ м}$. Такие геометрические соотношения часто применяются при создании сферических криосорбционных насосов. Таким образом, остается один параметр T_2 , который и будем варьировать. Действительно, T_2 является переменной величиной, которая может меняться в достаточно широких пределах в зависимости от величины теплового потока, падающего на экран. Часть этого теплового потока проникает к поверхности адсорбента, приводя к росту T_2 . Учитывая очень низкую величину коэффициента теплопроводности засыпки адсорбента ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$) [6], даже незначительный поток тепла может привести к большому перегреву. Эксперименты показывают, что T_2 может превышать T_1 на несколько десятков градусов. Подставляя значения фиксированных параметров в (7),

получим зависимость $\sigma = f(T_2)$ – рис. 1. На графике дополнительно представлены кривые еще и для других газов: для адсорбции кислорода – $Q_{ад} = 9900$ Дж/моль; для адсорбции аргона – $Q_{ад} = 9630$ Дж/моль; для адсорбции метана – $Q_{ад} = 16300$ Дж/моль; для адсорбции водорода – $Q_{ад} = 5000$ Дж/моль и для адсорбции гелия – $Q_{ад} = 585$ Дж/моль. Из графика следует, что с ростом температуры периферии адсорбционного слоя относительная ошибка монотонно возрастает, асимптотически приближаясь к единице. Однако темп подъема кривых различен и пропорционален теплоте адсорбции. Поэтому наибольшая ошибка в определении суммарной поглотительной способности по средней температуре наблюдается для метана, а минимальная – для гелия. Так, например, для CH_4 уже при $T_2 = 92$ К приближенное значение меньше точного в два раза, а при $T_2 = 110$ К интегральное значение превышает приближенное на один порядок величины. Для гелия величина относительной ошибки во всем приведенном диапазоне температур не превышает 0,3, что является вполне допустимым. Тогда как для адсорбции основных газов, составляющих воздуха, N_2 , O_2 , Ar и H_2 расчет по средней температуре ведет к большей ошибке и суммарная поглотительная способность в несколько раз занижается по сравнению со своим действительным значением.

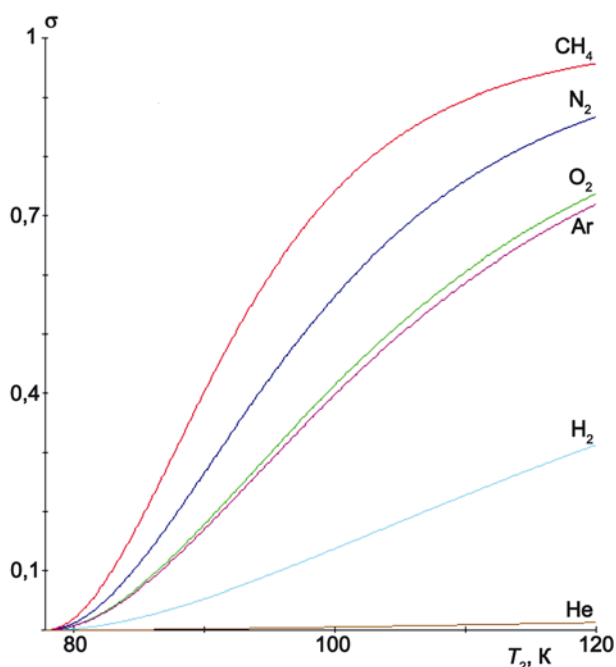


Рис. 1. Зависимость относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента при адсорбции различных газов для насосов, охлаждаемых жидким азотом
Fig. 1. Dependence of the relative error estimated from the temperature at the periphery of the adsorbent in the adsorption of various gases for pumps, chilled with liquid nitrogen

Для обеспечения более глубокого вакуума необходимо охладить адсорбент до более низких температур. Для этих целей можно использовать, напри-

мер, жидкие неон или водород, однако, учитывая высокую стоимость этих хладагентов, эксплуатация таких насосов будет стоить значительно дороже. Поэтому можно предложить иное решение, основанное на использовании переохлажденного жидкого азота. Путем вакуумирования пространства над жидкостью можно понизить температуру жидкого азота с 77,8 К до 63 К, после чего жидкость начинает переходить в кристаллическую фазу [7, 8]. Величина относительной ошибки для насосов, работающих на переохлажденном жидком азоте ($T_1 = 63$ К), иллюстрируется графиком (рис. 2).

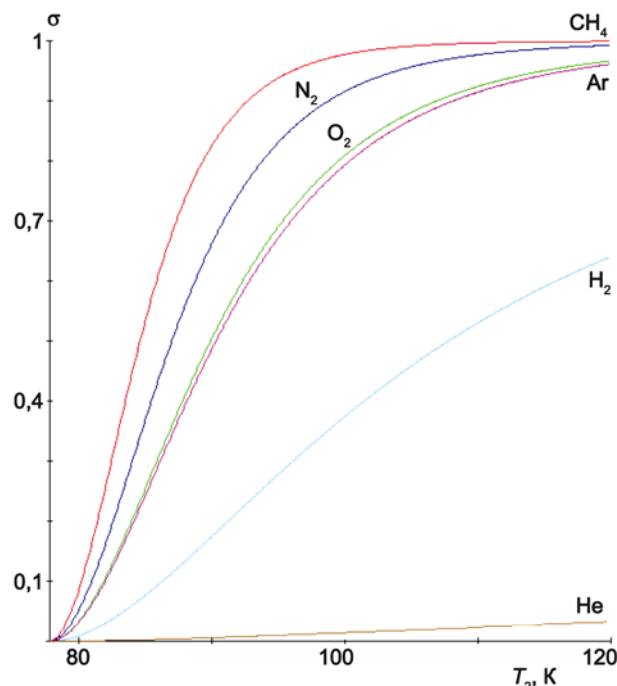


Рис. 2. Зависимость относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента при адсорбции различных газов для насосов на переохлажденном жидком азоте

Fig. 2. Dependence of the relative error estimated from the temperature at the periphery of the adsorbent in the adsorption of various gases on the pump supercooled liquid nitrogen

Характер кривых сохраняется таким же, как и на графике рис. 2. Однако с ростом температуры на периферии адсорбционного слоя относительная ошибка возрастает быстрее, и при $T_2 = 120$ К для всех приведенных газов, кроме водорода и гелия, интегральное значение превосходит приближенное на порядок.

Расчет суммарной поглотительной способности в области низкого вакуума

В области низкого вакуума адсорбция подчиняется закономерности Дубинина-Радушкевича [2]:

$$v = \frac{w_0}{v^*} \exp \left[-A \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где w – удельный объем адсорбционного пространства, м³/кг; v^* – константа, определяемая типом адсорбента, Па⁻¹; A – константа пористой структуры, К⁻²; P_s – давление насыщенных паров адсорбата при температуре T , Па; P – рабочее давление над адсорбентом, Па; β – коэффициент аффинности.

Приближенный расчет по средней температуре

При расчете суммарной поглотительной способности по средней температуре адсорбента (2) получим:

$$V_{\Sigma \text{ср}} = \rho (4\pi/3) (r_2^3 - r_1^3) \frac{w_0}{v^*} \exp \left[-A \frac{\langle T \rangle^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right]. \quad (9)$$

Точный интегральный расчет

Для точного расчета будем проводить интегрирование по всему объему слоя адсорбента:

$$V_{\Sigma \text{инт}} = 4\pi \frac{w_0}{v^*} \rho \int_{r_1}^{r_2} r^2 \exp \left[-A \frac{T(r)^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] dr. \quad (10)$$

В (10) $T(r)$ подставляется из (1), а P_s является функцией температуры адсорбента. В работе [9] для различных газов предлагаются следующие зависимости:

$$\begin{aligned} \lg P_s &= 7,17 - 326/T - \text{азот}; \\ \lg P_s &= 7,26 - 380/T - \text{аргон}; \\ \lg P_s &= 4,8 - 45/T + 0,02T - \text{водород}; \\ \lg P_s &= 7,16 - 377,2/T - \text{кислород}; \\ \lg P_s &= 7,15 - 465/T - \text{метан}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя значение P_s для азота из (11) и $T(r)$ в (10), получаем:

$$V_{\Sigma \text{инт}} = 4\pi \frac{w_0}{v^*} \rho \int_{r_1}^{r_2} r^2 \exp \left[-A \frac{\left\{ T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} \right\}^2 (1/r_1 - 1/r)^2}{\beta^2} \left(7,17 - \frac{326}{T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} (1/r_1 - 1/r)} - \lg P \right)^2 \right] dr. \quad (12)$$

Теперь можно записать выражение для относительной ошибки расчета при вычислении суммарной поглотительной способности по азоту:

$$\begin{aligned} \sigma = 1 - & \frac{\frac{r_2^3 - r_1^3}{3} \exp \left[-A \frac{3}{r_2^3 - r_1^3} \left\{ T_1 + \frac{T_2 - T_1}{(1/r_1 - 1/r_2)r_1} \right\} \frac{r_2^3 - r_1^3}{3} - \frac{T_2 - T_1}{(1/r_1 - 1/r_2)r_1} \frac{r_2^2 - r_1^2}{2} \right]}{\int_{r_1}^{r_2} r^2 \exp \left[-A \left\{ T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} \right\}^2 (1/r_1 - 1/r)^2 \left(7,17 - \frac{326}{T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} (1/r_1 - 1/r)} - \lg P \right)^2 \right] dr} \times \\ & \times \frac{\left(7,17 - \frac{326}{\frac{3}{r_2^3 - r_1^3} \left\{ T_1 + \frac{T_2 - T_1}{(1/r_1 - 1/r_2)r_1} \right\} \frac{r_2^3 - r_1^3}{3} - \frac{T_2 - T_1}{(1/r_1 - 1/r_2)r_1} \frac{r_2^2 - r_1^2}{2}} - \lg P \right)^2}{\int_{r_1}^{r_2} r^2 \exp \left[-A \left\{ T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} \right\}^2 (1/r_1 - 1/r)^2 \left(7,17 - \frac{326}{T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/r_1 - 1/r_2} (1/r_1 - 1/r)} - \lg P \right)^2 \right] dr}. \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, как это следует из (13), величина относительной ошибки расчетов зависит от следующих параметров: r_1 , r_2 , T_1 , T_2 , A , P . Исследуем фактор влияния этих параметров на величину относительной ошибки σ . Прежде всего рассмотрим насосы для среднего вакуума, где для охлаждения слоя адсорбента применяют жидкий азот [1, 6]. Таким образом, $T_1 = 77,8$ К. В качестве откачиваемого газа рассмотрим азот. Примем $P = 1000$ гПа. Толщина слоя адсорбента 0,025 м для $r_1 = 0,06$ м и $r_2 = 0,085$ м. Коэффициент пористой структуры A зависит от материала адсорбента. Рассмотрим 3 случая: $A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$; $A = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$; $A = 5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$. Таким образом, остается один параметр T_2 , который и будем варьировать. Подставляя значения фиксированных параметров в (13), получим зависимость $\sigma = f(T_2)$ – рис. 3-5. На графиках дополнительно представлены еще кривые для различных давлений всасывания: $P = 500$; 100; 50; 10; 1 гПа.

Из графиков следует, что с ростом температуры периферии адсорбционного слоя относительная ошибка монотонно возрастает, асимптотически приближаясь к единице. Однако темп подъема кривых различен и обратно пропорционален давлению всасывания. Поэтому наибольшая ошибка в определении суммарной поглотительной способности по средней температуре наблюдается при $P = 1$ гПа, а минимальная – для $P = 1000$ гПа. Такой результат предсказуем, так как формула Дубинина-Радушкевича дает результат для адсорбции в области низкого вакуума. Кроме этого, стоит отметить, что с увеличением значения постоянной пористой структуры A растет величина относительной ошибки.

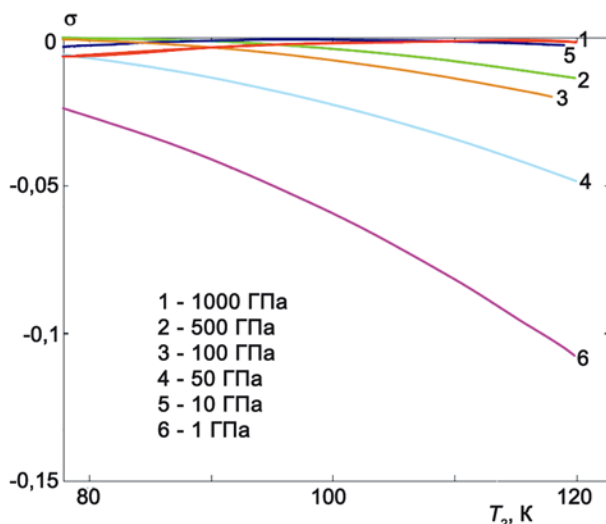


Рис. 3. Зависимость относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента с $A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ при различных давлениях всасывания, охлаждаемых жидким азотом

Fig. 3. Dependence of the relative error estimated from the temperature at the periphery of the adsorbent with $A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ at different suction pressures, cooled by liquid nitrogen

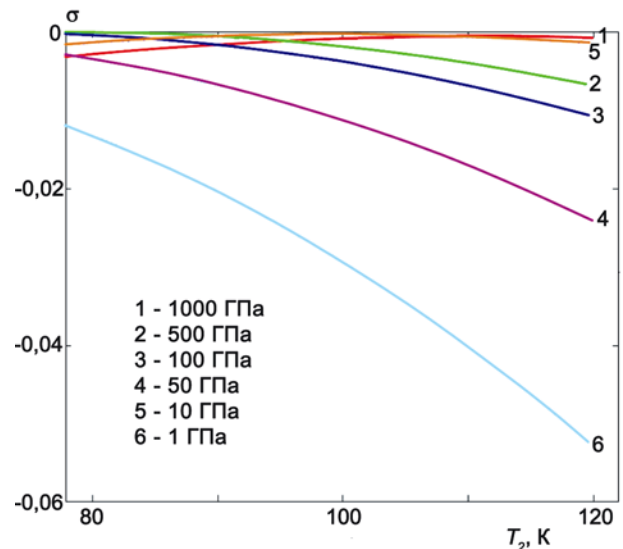


Рис. 4. Зависимость относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента с $A = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ при различных давлениях всасывания, охлаждаемых жидким азотом

Fig. 4. Dependence of the relative error estimated from the temperature at the periphery of the adsorbent with $A = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ at different suction pressures, cooled by liquid nitrogen

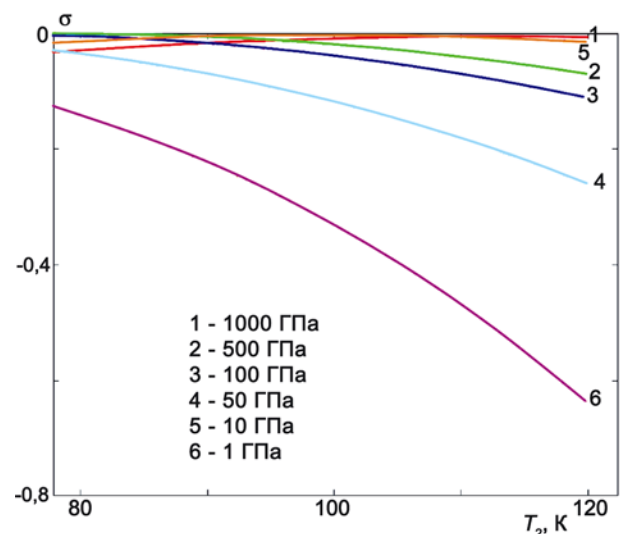


Рис. 5. Зависимость относительной расчетной ошибки от температуры на периферии адсорбента с $A = 5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ при различных давлениях всасывания, охлаждаемых жидким азотом

Fig. 5. Dependence of the relative error estimated from the temperature at the periphery of the adsorbent with $A = 5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ at different suction pressures, cooled by liquid nitrogen

Выводы

1. Расчет по средней температуре приводит к большому занижению суммарной поглотительной способности насоса.

2. Величина ошибки прямо пропорциональна перепаду температуры в слое адсорбента и обратно

пропорциональна температуре криогенной жидкости, используемой для охлаждения.

3. Теплота адсорбции оказывает сильное влияние на ошибку и для газов с высокой $Q_{ад}$, таких как CH_4 и N_2 , даже незначительные перепады температуры ведут к занижению истинного значения в несколько раз.

Список литературы

1. Исаев А.В., Куприянов В.И., Лунчев В.П., Чопов С.М. Малогабаритный криосорбционный насос // ВАНТ. Сер. Общая и ядерная физика. 1979. Вып. 1 (7). С. 32-35.
2. Демихов К.Е., Панфилов Ю.В., Никулин Н.К., Автономова И.В. Вакуумная техника. Справочник / под. общ. ред. К.Е. Демихова, Ю.В. Панфилова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2009.
3. Исаев С.И., Кожин И.А., Кофанов В.И., Леонтьев А.И., Миронов Б.М., Никитин В.М., Петражицкий Г.Б., Самойлов М.С., Хвостов В.И., Шишов Е.В. Теория тепломассообмена / под ред. А.И. Леонтьева. М.: Высшая школа, 1979.
4. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Ветошкин В.М., Сурнин Д.В., Бакиева О.Р., Хоряков С.В. Модернизация камеры подготовки образцов установки RiberLAS – 2000 для сверхвысоковакуумного напыления тонких полупроводниковых пленок // Вакуумная техника и технология. 2010. Т. 20, № 4. С. 235-240.
5. Исаев А.В., Ермохин В.М., Куприянов В.И., Кряковкин В.П., Чопов С.М. Серия криосорбционных вакуумных насосов широкого назначения. Тез. 5-й Всесоюзной конф. «Физика и техника высокого и сверхвысокого вакуума». Л.: НТОПриборпром. 1985. С. 41-42.
6. Исаев А.В., Куприянов В.И. Теплопроводность засыпки вакуумного цеолита // ВАНТ. Сер. Общая и ядерная физика. 1979. Вып. 1 (7). С. 36-38.
7. Батраков Б.П., Гласов Б.В., Лавышев И.В. Автоматическое устройство для поддержания температуры и уровня жидкого азота // ВАНТ. Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент). 1989. Вып. 3. С. 60-63.
8. Исаев А.В., Кряковкин В.П. О бездренажном хранении криогенных жидкостей // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2008. № 8. С. 27-30.
9. Мамов М.П., Данилов И.Б., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б. Справочник по физико-техническим основам криогеники / под ред. Малкова М.П., 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1985.
10. Исаев А.В., Куприянов В.И., Ермохин В.М., Кузнецов В.И., Юшин Н.П. Адсорбционные вакуумные насосы / под общ. ред. А.В. Исаева, В.И. Куприянова. М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1980.
11. Беляков В.П. Криогенная техника и технология. М.: Энергоиздат, 1982.

4. В области низкого вакуума величина ошибки обратно пропорциональна давлению всасывания и прямо пропорциональна значению постоянной пористой структуры.

5. Расчет по средней температуре в области низкого вакуума приводит к завышению суммарной поглощательной способности насоса.

References

1. Isaev A.V., Kupriyanov V.I., Lunchev V.P., Chopov S.M. Malogabaritnyj kriosorbcionnyj nasos // VANT. Ser. Obšaâ i âdernaâ fizika. 1979. Vyp. 1 (7). S. 32-35.
2. Demihov K.E., Panfilov Ū.V., Nikulin N.K., Avtonomova I.V. Vakuumnaâ tehnika. Spravočnik / pod. obš. red. K.E. Demihova, Ū.V. Panfilova. 3-e izd., pererab. i dop. M.: Mašinstroenie, 2009.
3. Isaev S.I., Kožinov I.A., Kofanov V.I., Leont'ev A.I., Mironov B.M., Nikitin V.M., Petražickij G.B., Samojlov M.S., Hvostov V.I., Šišov E.V. Teoriâ teplomassoobmena / pod red. A.I. Leont'eva. M.: Vysšaâ škola, 1979.
4. Valeev R.G., Bel'tûkov A.N., Vetoškin V.M., Surnin D.V., Bakieva O.R., Horâkov S.V. Modernizaciâ kamery podgotovki obrazcov ustanovki RiberLAS – 2000 dlâ sverhvysokovakuumnogo napyleniâ tonkih poluprovodnikovyh plenok // Vakuumnaâ tehnika i tehnologiâ. 2010. T. 20, № 4. S. 235-240.
5. Isaev A.V., Ermohin V.M., Kupriyanov V.I., Krâkovkin V.P., Chopov S.M. Seriâ kriosorbcionnyh vakuumnyh nasosov širokogo naznačeniâ. Tез. 5-j Vsesoŭznoj konferencii «Fizika i tehnika vysokogo i sverhvysokogo vakuumâ». L.: NTOPriborprom. 1985. S. 41-42.
6. Isaev A.V., Kupriyanov V.I. Teploprovodnost' zasyпки vakuumnogo ceolita // VANT. Ser. Obšaâ i âdernaâ fizika. 1979. Vyp. 1 (7). S. 36-38.
7. Batrakov B.P., Glasov B.V., Lavyšev I.V. Avtomatičeskoe ustrojstvo dlâ podderžaniâ temperatury i urovnâ židkogo azota // VANT. Ser. Âderno-fizičeskije issledovaniâ (teoriâ i êksperiment). 1989. Vyp. 3. S. 60-63.
8. Isaev A.V., Krâkovkin V.P. O bezdrenažnom hranenii kriogennyh židkostej // Al'ternativnaâ ênergetika i êkologiâ – ISJAE. 2008. № 8. S. 27-30.
9. Mamov M.P., Danilov I.B., Zel'dovič A.G., Fradkov A.B. Spravočnik po fiziko-tehničeskim osnovam kriogeniki / pod red. Malkova M.P., 3-e izd. M.: Ênergoatomizdat, 1985.
10. Isaev A.V., Kupriyanov V.I., Ermohin V.M., Kuznecov V.I., Ūšin N.P. Adsorbcionnye vakuumnye nasosy / pod obš. red. A.V. Isaeva, V.I. Kuprianova. M.: CINTIhimneftemaš, 1980.
11. Belâkov V.P. Kriogennaâ tehnika i tehnologiâ. M.: Ênergoizdat, 1982.

12. Исаев А.В., Куприянов В.И. Исследование взаимосвязи адсорбционных характеристик вакуумных цеолитов с температурой // ВАНТ. Сер. Физика и техника высокого вакуума. 1977. Вып. 2 (8). С. 57-59.

13. Исаев А.В., Кряковкин В.П. К вопросу о расчете адсорбционных ловушек. 14-я научно-техн. конференция «Вакуумная наука и техника»: материалы. М.: МИЭМ, 2007. С. 81-83.

14. Каганер М.Г. Тепломассообмен в низкотемпературных теплоизоляционных конструкциях. М.: Энергия, 1979.

15. Исаев А.В. Криосорбционные насосы и устройства с пористыми экранами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Балашиха, 1984.

12. Isaev A.V., Kupriânov V.I. Issledovanie vzaimosvâzi adsorbcionnyh harakteristik vakuumnyh ceolitov s temperaturoj // VANT. Ser. Fizika i tehnika vysokogo vakuuma. 1977. Vyp. 2 (8). S. 57-59.

13. Isaev A.V., Krâkovkin V.P. K voprosu o rasçete adsorbcionnyh lovušek. 14-â Naučno-tehničeskââ konferenciâ «Vakuumnaâ nauka i tehnika»: materialy. M.: MIÈM, 2007. C. 81-83.

14. Kaganer M.G. Teplomassoobmen v nizkotemperaturnyh teploizolâcionnyh konstrukciâh. M.: Ènergiâ, 1979.

15. Isaev A.V. Kriosorbcionnye nasosy i ustrojstva s poristymi èkranami: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Balašiha, 1984.

Транслитерация по ISO 9:1995



ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕКОМПОЗИЦИЯ ГИДРИДА ТИТАНА**Л.В. Спивак¹, Н.Е. Щепина²**¹Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990 Пермь, ул. Букирева, д. 15
E-mail: lspivak@psu.ru²Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990 Пермь, ул. Генкеля, д. 4

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Обзор посвящен ретроспективному анализу публикаций по исследованию термической диссоциации гидрида титана. Рассмотрены данные, полученные с использованием различных методик исследования: измерение кинетики выхода водорода в потоке нейтрального газа, дегазация в замкнутом объеме, дифференциальный термический анализ, дифференциальная калориметрия, термогравитационный анализ, масс-спектропия, рентгеноструктурный анализ и др. Обращено внимание на значительное расхождение в данных различных исследований, в том числе и проведенных с одинаковыми методиками. Предложена своя трактовка последовательности процессов, происходящих при термической диссоциации гидрида титана. Она предполагает три стадии этого процесса, завершающим этапом которых является образование твердого раствора водорода в титане как необходимого условия для выхода водорода из гидридных гранул.

Ключевые слова: водород, декомпозиция, гидриды, энтальпия, энтропия, фазовые превращения.

THERMAL DECOMPOSITION OF TITANIUM HYDRIDE**L.V. Spivak¹, N.E. Shchepina²**¹Perm State University
15 Bukirev str., Perm, 614990, Russia
E-mail: lspivak@psu.ru²Natural Sciences Institute of Perm State University
4 Genkel str., Perm, 614990, Russia

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The review is devoted to the retrospective analysis of publications on research of thermal dissociation of titanium hydride. The data obtained from application of various techniques of research are under consideration: measurement of kinetics of hydrogen exit in a stream of neutral gas, decontamination in the closed volume, the differential thermal analysis, a differential calorimetry, the thermogravimetric analysis, masses spectroscopy, the X-ray diffraction analysis, etc. The attention to a considerable divergence in data of various researches, including carried out with the identical techniques is paid. The author's interpretation of the sequence of the undergoing processes at thermal dissociation of titanium hydride is offered. It assumes three stages of this process which final stage is the formation of hydrogen solid solution in the titanium as a necessary condition for hydrogen exit from the hydride granules.

Keywords: hydrogen, decomposition, hydrides, enthalpy, entropy, phase transformations.



Лев Волькович
Спивак
Lev V. Spivak

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики твердого тела ПГНИУ, академик РАН, Засл. работник высшей школы.**Образование:** Пермский гос. университет (1959).**Область научных интересов:** эффекты механического последствия в деформированных металлах и сплавах, термодинамика и кинетика фазовых переходов в системах металл-водород, калориметрия полиморфных превращений в ОЦК, ГЦК и ГПУ металлах и сплавах на их основе, взаимодействие водорода с упорядоченными и неупорядоченными металлическими сплавами, термодинамические и кинетические закономерности при термической декомпозиции гидридов переходных металлов..**Публикации:** более 170, 3 патента, 2 монографии, 8 учебных пособий.

Information about the author: professor of solid state physics, Perm State National Research University, Dr. sci. sciences, Academy of Natural Sciences, Honored worker of higher school.

Education: Perm State University (1959).

Research area: effects of mechanical aftereffect in deformed metals and alloys, thermodynamics and kinetics of phase transitions in metal-hydrogen systems, calorimetry of polymorphic transformations in BCC, FCC and HCP metals and alloys based on them, the reaction of hydrogen with the ordered and disordered metallic alloys, thermodynamic and kinetics of thermal decomposition at transition metal hydrides.

Publications: more than 170, 6 copyright certificates of the USSR, 2 monographs, 8 textbooks.



Надежда Евгеньевна

Щепина
Nadezhda E.
Shchepina

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, старший научный сотрудник, зав. научно-исследовательской лабораторией радиохимии Естественнонаучного института ПГНИУ.

Образование: Пермский гос. университет (1972).

Область научных интересов: разработка и использование ядерно-химического метода генерирования промежуточных реакционно-способных частиц – карбениевых ионов, адсорбция и спилловер водорода на металлических наночастицах с помощью β -радиоактивности трития, материаловедческие проблемы водородной энергетики.

Публикации: 140, 18 авторских свидетельств СССР, 6 патентов РФ.

Information about the author: head of the laboratory of radiochemistry of Natural Sciences Institute of Perm State University, senior scientist, Dr. sci. sciences (chemistry).

Education: Perm State University (1972).

Research area: elaboration and application of nuclear-chemical method of intermediate reactive particles – carbenium ions generation; hydrogen adsorption and spillover on metal nanoparticles with the help of tritium β -radioactivity; materials research problems of hydrogen power.

Publications: 140, 18 copyright certificates of the USSR, 6 patents of the Russian Federation.

Термической диссоциации гидрида титана посвящено значительное число исследований. Это связано, во-первых, с тем, что гидрид титана имеет многочисленные практические приложения в различных отраслях техники (катализ, геттеры водорода, получение пористых сплавов и т.п.). Во-вторых, сами по себе процессы диссоциации представляют несомненный интерес для теории термической деструкции гидридов переходных металлов. Тем более что кинетика и механизм разложения гидридов могут существенно отличаться от кинетики обычных реакций разложения типа твердое тело 1 $\rightarrow$ твердое тело 2 + газ.

Для исследования термической диссоциации гидрида титана применяются существенно отличающиеся друг от друга методики. Условно их можно разбить на две группы. К первой следует отнести работы по определению кинетики выделения водорода при различных температурах изотермической выдержки (реже – при непрерывном нагреве). При этом используется технология «несущего газа» (аргон, гелий, азот) или экстракция водорода в замкнутом объеме.

Ко второй группе методов относятся методы дифференциального термического анализа (DTA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), которые часто сопровождаются термогравитационными измерениями (TG). Первая группа методов позволяет определять кинетические особенности процесса термической диссоциации гидридных соединений. Вторая – термоактивационные параметры термической деструкции гидридной фазы.

Кинетика выделения водорода при термической диссоциации гидрида титана

Одним из первых систематических исследований этого явления следует считать цикл работ, выполненных с определением скорости выделения водорода при прохождении аргоном зоны разложения гидрида [1, 2]. В работе [1] регистрировался тепловой эффект при прохождении продуктов окисления водорода через серную кислоту. Рассмотрена кинетика выделения водорода при изотермических выдержках гидридов титана, циркония, тантала и ниобия. В частности, для гидрида титана до 250 °C наблюдалось медленное выделение водорода, что обусловлено его десорбцией с поверхности гранул (~ 0,5 мм). Максимум скорости этого процесса наблюдался при 248,2 °C. Кинетика процесса описывается уравнением $V = kt^m$, типичным для десорбции с неоднородной поверхности ($m = 0,6$ для TiH_2 , $m = 0,9$ для ZrH_2).

Собственно разложение гидрида титана начинается выше 488 °C, и соответствующие кинетические кривые имеют сложный характер. Кинетика разложения не описывается уравнением $\alpha = [1 - \exp(-kt^n)]$, обычно характеризующего процесс с возникновением и ростом зародышей новой фазы. Процесс десорбции ускоряется при уменьшении размеров частиц.

Прохождение кривых через максимум скорости выделения водорода обусловлено тем, что разложение гидрида состоит из двух последовательных реакций: собственно разложения и рекомбинации образовавшихся атомов водорода. Для второго процесса

существенна роль поверхности. Реакция разложения – реакция первого порядка. Реакция рекомбинации – реакция второго порядка. В работе впервые высказано предположение и сделана попытка его доказательства, что по мере обеднения гидрида водородом реализуется его фазовый переход в более низкую по концентрации водорода гидридную фазу. Этот переход осуществляется по достижении границ существования данной модификации на диаграмме состояния Ti-H. Авторы не рассматривали роль диффузионных явлений на этапах деструкции гидрида титана.

В работе [2] также методом несущего газа (аргон) определяли кинетику выделения водорода из гидрида $TiH_{1.95}$. Размер частиц составлял 0,08-0,3 мм. В качестве регистрации выделения водорода использовался хроматограф ЛХМ-8МД.

Приведены данные для изотермической выдержки при 300 °C (TiH_2 , ZrH_2). Для изотермической выдержки при 600 °C представлены результаты только для ZrH_2 . Для 700 °C – только для TiH_2 . Все кривые выделения характеризуются наличием нескольких максимумов. Вид кривых зависит от времени, прошедшего после приготовления гидридов. В отличие от [1], в [2] уменьшение скорости выделения водорода объясняется снижением количества водорода в гидриде. Рассматривается возможность изменений в структуре поверхности гидрида без изменения содержания водорода в самом гидриде. Путем быстрого охлаждения с температур изотермической выдержки фиксировалось содержание водорода в гидриде. Это было осуществлено только для гидрида циркония. Предложена следующая последовательность фазовых переходов: $ZrH(\epsilon) \rightarrow ZrH(\delta) \rightarrow ZrH(\delta + \beta)$. По кинетике выделения водорода в интервале температур 490-627 °C определена энергия активации выхода водорода из δ -фазы – 70 ± 12 кДж/моль для ZrH_2 . При изотермических выдержках в вакууме вблизи комнатных температур (см. [3]) лимитирующей стадией считается диффузия водорода в кристаллической решетке. Отмечается также, что из-за широкой области гомогенности гидридных фаз на фазовой диаграмме кинетические уравнения могут быть малоинформативны. Считается (см. [3], что термическая декомпозиция гидрида титана не подчиняется реакции первого порядка.

В работе [4] сделана попытка сформулировать общие закономерности термического разложения гидридов переходных металлов на основе данных по кинетике выделения водорода из гидридов. Экспериментальной базой для такого обобщения служили данные, полученные на базе методик, использующих технологию несущего газа.

Обращено внимание на роль оксидных пленок для изотермических процессов до 250 °C. Для высокотемпературных процессов влияние окисных пленок авторы считают незначительным. Перегибы на кривых и максимумы скорости выделения водорода из гидридов (выше 300-400 °C) обусловлены

фазовыми переходами, связанными с уменьшением в гидридах концентрации водорода, и их переходом в новые морфологические формы. В этом случае кинетика разложения описывается уравнениями последовательно идущих реакций первого порядка: $Sn(\beta)^{k1} \rightarrow Sn(\alpha + \beta)^{k2} \rightarrow Sn(\alpha)^{k3} \rightarrow Me$.

Предположение о том, что по мере обеднения гидридной фазы водородом происходит ее трансформация в другие кристаллогеометрические формы, в последующем стало предметом специального и плодотворного анализа (см. [5-7]).

Надо отдать должное авторам обзора [4], что, предложив закономерности термического разложения гидридов переходных металлов, они указали и на значительное число неучтенных факторов, которые могут влиять на выделение водорода из гидридов. В частности, последовательность переходов может состоять из ряда стадий: химический акт, связанный с разрушением материнской кристаллической решетки и образованием новой кристаллической решетки; массоперенос; десорбция водорода в окружающую среду и т. п. В этом используемые методики небезупречны. Существует заметный градиент температур в реакторе, что может приводить к первоначальному разложению в приповерхностных слоях гидрида. В то же время в образце существует значительное количество β -фазы и на кинетические кривые накладываются два процесса. Может проходить диффузия по границам зерен (фаз). Разрушение гидрида при его деструкции создает новые поверхности раздела газ-частица с иными свойствами, чем исходная поверхность, и т. п.

Естественно поэтому, что исследование термической диссоциации гидридов, в частности гидридов титана, продолжается уже с использованием более новых и совершенных методов анализа.

Так, одна из немногих работ [8], где метод несущего газа (аргон, 99,9999% Ar) был использован для изучения термической диссоциации при непрерывном нагреве гидрида титана, охватывала диапазон температур до 827 °C. Скорость нагрева – 10 К/мин. Количество водорода определялось с помощью детектора термической проводимости с записью информации на компьютер. Был получен (см. также [9-12]) спектр температурной программной декомпозиции (TDS), характеризующийся выше 320 °C заметной фоновой составляющей с максимумом скорости выделения водорода (пик) при 667 °C.

Весь спектр TDS в диапазоне температур 370-710 °C был представлен как суперпозиция отдельных процессов со своими характерными температурами регистрации максимальной скорости выхода водорода. Всего таких процессов – 4. Исходя из предположения, что подпроцессы описываются уравнением первого порядка, рассчитаны кинетические коэффициенты и получены значения энергии активации процессов. При 467 °C энергия активации равна 125 кДж/моль, при 579 °C – 184 кДж/моль, при 667 °C – 677 кДж/моль, при 707 °C – 200 кДж/моль. До 837 °C

наблюдался выход водорода из навески. Первый порядок реакции типичен для гомогенных реакций в твердой фазе, тогда как скорость реакции пропорциональна непрореагировавшему компоненту. Это, по-видимому, некорректно для описания гетерогенных газ/твердое тело реакций.

Хотя в работе была предпринята попытка применить подходы, учитывающие и второй порядок реакций декомпозиции гидрида титана, однако неясно, почему для реакций первого и второго порядка применены одинаковые (Аррениус) уравнения скорости выделения атомов водорода. Следует отметить, что природа каждого этапа и механизмы процессов, реализующихся при термической диссоциации гидрида титана, в этой работе не обсуждаются, хотя и рассмотрены результаты исследований других авторов по термической диссоциации гидрида титана другими методами: TG, DTA, DSC. Наряду с явными достоинствами дифференциального термического анализа указывается на то, что эти методики не дают возможности определения кинетических коэффициентов в уравнениях реакций первого и второго порядка.

При нагреве в вакууме тонких (20-220 нм) пленок TiD со скоростью 30-180 К/мин каждый спектр TDS (см. [13]) характеризуется близкой к постоянной скоростью выделения дейтерия при низких температурах и высоким пиком при повышенных температурах. Ход кривых TDS и влияние на них толщины пленок описывается простой феноменологической моделью. Она была основана на балансе, в котором закон температура – давление – состав характеризует двухфазную область ($\alpha - \alpha + \beta - \beta$) на диаграмме TiD. Для температур ниже 300 °C модель хорошо согласуется с экспериментом. Для более высоких температур она дает только удовлетворительные результаты.

Низкотемпературная декомпозиция гидрида титана (259-330 °C) была исследована (см. [14]) также по изменению давления в вакуумной камере. Активационная энергия определена как 122 кДж/моль, что существенно отличается от данных работ [1-4].

Наряду с другими методами (DTA, TG) в работе [15] методом TDS изучалась термическая десорбция водорода в TiH_2 , ZrH_2 , MgH_2 . Исследовались коммерческие порошки: TiH_2 (99,0% TiH_2 , < 63 мкм). ZrH_2 (99,7% ZrH_2 , < 44 мкм). MgH_2 (< 54 мкм). Кроме того, составлялись смеси этих гидридов. Измерение TDS проводили в высоком вакууме, гелии (99,999% He), Ar и воздухе. Образцы нагревали со скоростью 5 К/мин от 20 до 850 °C. Перед исследованием образцы выдерживали на воздухе, в атмосфере аргона, гелия (1 бар) и вакууме.

Десорбция водорода при нагреве на воздухе начинается выше 350 °C и имеет максимум скорости при 655 °C. Выход водорода продолжается до 860 °C. Деструкция в высоком вакууме также начинается при 350 °C, но достигает максимума скорости при

516 °C и весь водород выходит до 600 °C. Этот результат связан с наличием окисной пленки на поверхности гидридных гранул. При нагреве в гелии наблюдается промежуточный эффект. Дегазация также начинается при 350 °C и имеет максимум скорости выделения водорода при 520 °C. Таким образом, даже небольшое количество кислорода в окружающей среде может изменить кинетику термической декомпозиции гидрида титана.

Оксидная пленка на поверхности частичек гидрида влияет на дегазацию водорода, поскольку создает эффективные барьеры для диффузии (см. также [16]). Водород не только диффундирует в матрице гидрида к поверхности частички, но также преодолевает оксидный барьер, что влияет на кинетику десорбции гидрида титана.

Обычно частицы гидрида титана имеют слегка окисленную поверхность вследствие выдержки при комнатной температуре. В случае нагрева в вакууме оксидная пленка может модифицироваться. Она имеет тенденцию к исчезновению, после чего водород может быть удален из гранулы более легко. Этот процесс начинается при 300 °C и заканчивается при 450 °C и связан с еще одним явлением: диффузией кислорода в объем частицы [17]. Он объясняет различную скорость потери массы гидрида, когда порошок нагревается в вакууме. В добавление к сказанному, данный эффект имеет свою специфику, связанную с различными коэффициентами термического расширения гидридного ядра и оксидной скорлупы. Как следствие, может происходить разрушение оксидной пленки, что облегчает диффузию водорода в окружающую гранулы среду.

Если гидрид нагревается на воздухе, кислород создает дополнительную оксидную пленку (слой) на поверхности и сразу закрывает возможные промежутки в оксидной скорлупе, сохраняя, тем не менее, термические напряжения. Тем самым создаются все более и более плотные оксидные пленки, которые образуют более эффективные барьеры для диффузии водорода и дальнейшего протекания десорбции.

Декомпозиция гидрида титана в области температур 400-1000 °C рассмотрена в работе [18]. В температурной области 400-600 °C процесс контролируется диффузией водородных атомов вдоль эпитаксиального слоя Ti_2O_3 . При 700-800 °C порошок гидрида декомпозируется в две стадии. Первая стадия описывается гиперболическим уравнением, и процесс контролируется внутренней диффузией. После этого давление водородного газа достигает постоянного значения (вторая стадия останавливается). На этой стадии уравнение скорости декомпозиции порошка гидрида титана имеет нулевой порядок: $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$. Таким образом, первая стадия контролируется диффузией водородных атомов в слое TiH_x . Вторая стадия контролируется химической реакцией. Активационная энергия первой стадии 59 кДж/моль, второй – 388 кДж/моль.



Дифференциальный термический анализ и термогравиметрия

В работе [19] гидриды ($\text{TiH}_{1,9}$, $\text{ZrH}_{1,66}$, MgH_2) были получены методом механической активации при 20 °C в атмосфере водорода. Термическая устойчивость таких гидридов была исследована с применением DTA и TG методов. Нагрев гидрида происходил со скоростью 20 К/мин в потоке чистого аргона. Количество водорода в образцах определялось методом элементного анализа. Размер гранул гидрида – менее 0,15 мм. Использовались также просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ (PCA или XRD). Для гидрида титана PCA дает формулу $\text{TiH}_{1,9}$ без следов αTi .

Зависимости ДТА имеют сложный характер с эндотермическим минимумом при 588 °C. В эндотермической области наблюдается основная потеря массы навески. Между 387 и 736 °C теряется 1,17% веса гидридной фракции. PCA показывает, что после нагрева выше температуры эндотермического пика в навеске фиксируется только αTi .

Наблюдается различие в количестве водорода в исходном состоянии и потере веса. Это различие, возможно, связано с окислением порошка. Если предварительно осуществить помол титанового порошка, а затем ввести водород, то не удастся достичь механическим легированием содержания водорода, необходимого для образования δ -фазы.

В [20] изучено термическое разложение гидрида титана TiH_2 , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в статических условиях в среде аргона. На ДТА зависимости в аргоне отмечается два пика, которые локализованы при 520 и 623 °C. С помощью метода протонного магнитного резонанса установлено, что, начиная с температуры 507 °C, параллельно с процессом разложения происходит частичное перераспределение водорода из тетраэдрических междоузлий кристаллической решетки TiH_2 в октаэдрические. Двойной пик был объяснен перераспределением позиций водорода в титане: одни позиции тетраэдрические, другие – октаэдрические (см. [2]). При этом выше 627 °C на процесс выделения водорода накладывается еще один процесс, который предположительно отнесен авторами к высокотемпературной адсорбции аргона.

В работе [21] проведено изучение термической стабильности γ -фазы TiH_γ с различным содержанием водорода, полученной частичным гидрированием йодидной титановой стружки в очищенном водороде в статических условиях при 870 К (597 °C), а также окончательным гидрированием с применением длительного стабилизирующего отжига при 670 К (397 °C). Исследование выполнено для области температур от комнатной до 1300 К (1027 °C) в статических условиях в среде гелия при давлении газа $1,11 \cdot 10^5$ Па на термоанализаторе французской фирмы “Setaram” (скорость изменения температуры – 20 К/мин).

Данные ДТА и DTG свидетельствуют о том, что процесс разложения гидридов титана во всех случаях является двухстадийным. Второй эндотермический пик на ДТА-кривых существенно большей интенсивности и относится к удалению водорода из тетраэдрических позиций решетки.

В [21] на основании теоретического расчета и экспериментальных данных по рентгеновским эмиссионным спектрам [22] показано, что заполнение октаэдрических междоузлий подрешетки титана γ -фазы гидрида титана атомами водорода способствует разложению гидрида.

С помощью DSC определена энтальпия процесса выделения водорода из октаэдрических междоузлий полученного методом СВС TiH_2 , составляющая величину $\Delta H = 40$ кДж/моль – порядка или несколько выше энергии хемосорбции газа.

Десорбция водорода в TiH_2 с помощью ДТА, TG изучалась и в других работах [15, 23, 24]. Во всех случаях отмечались эффекты окисления. В частности, в работе [15] наряду с ДТА, TG изучались и спектры TDS. Авторы полагают, что измерения ДТА и TG могут вводить в заблуждение, потому что существенна кинетика выделения водорода, а не реакционная энтальпия. Считается, что TG недостаточно чувствительно к малым количествам газа (TiH_2 содержит 4 %вес. водорода). По-видимому, лучшие результаты может дать масс-спектрометрия.

Имеются и альтернативные точки зрения. По мнению авторов [15], все эти предположения носят спекулятивный характер и не объясняют полученные в работе результаты. Показано, что имеется хорошее соответствие между видом первой производной сигнала TG (DTG) и ДТА зависимостью в интервале температур наблюдения эндотермического эффекта.

Десорбция на воздухе начинается при более высокой температуре, выше 350 °C, и имеет максимум скорости при 655 °C. Выход водорода продолжается и при нагреве выше 850 °C. В вакууме деструкция также начинается при 350 °C, но максимум наблюдается при 516 °C. Выход водорода в этом случае завершается при нагреве до 600 °C. Это объясняется наличием окисной пленки на поверхности гранул. Окисные пленки играют важную роль в кинетике десорбции. Отмечается еще один интересный эффект: диффузия кислорода в объем гидридной частицы [17].

Изучение влияния размера частиц на декомпозицию гидрида титана проведено, в частности, в работе [25]. Исходный размер гидридных гранул ~ 40 мкм. Размол проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Соотношение масс 10:1. Измельчение в течение 2 мин приводило к образованию частичек гидридов со средним размером 83 нм, 16 часов – 8,3 нм. Использованные методы исследования: ДТА, TG, просвечивающая и трансмиссионная микроскопия, PCA (in situ). Нагрев осуществляли в среде аргона с постоянной скоростью – 20 К/мин. На кривых DSC наблюдаются два эндотермических пика и



снижение TG в районе эндотермического процесса. Первый пик небольшой. Следующий за ним второй пик больше. Отмечено полное соответствие между видом первой производной сигнала TG (DTG) и DSC. Зависимость DTG от температуры также указывает на две стадии декомпозиции.

Температура декомпозиции уменьшается с уменьшением размеров частиц. Количество водорода, выходящего на первой стадии, увеличивается с уменьшением размера частичек, в то время как на второй стадии уменьшается.

Фаза TiH_x не обнаруживается при нагреве выше первого пика (450 °C). Тем не менее, после охлаждения с 420 °C наблюдалась только фаза TiH_2 . Однако все рефлексы на дифрактограммах РСА смещаются к большим углам, что свидетельствует об уменьшении количества водорода в гидриде титана.

Дифракционные рефлексы указывают на одновременное сосуществование αTi и TiH . Существование двухфазной структуры определяется размерами образцов. Возможно, очень мелкие частицы уже перешли в αTi , тогда как большие содержат водород и TiH при высоких температурах.

Проведенные эксперименты не подтверждают положения об особой роли процессов окисления в области температур двух этапов декомпозиции (см. также [26]).

Постулируются две стадии процесса: $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$, $0,7 < x < 1,1$. Метастабильная фаза TiH_x имеет кристаллическую структуру TiH . В работе методом Кисинджера [58] определена активационная энергия для гранул размером 16 нм. Для стадии $TiH_2 \rightarrow TiH_x$ она оказалась равной 74,9 кДж/моль. Для стадии $TiH_x \rightarrow \alpha Ti$ – 132 кДж/моль. Для других размеров гранул данные не приводятся.

Более мелкие частицы содержат меньше водорода во второй фазе. Это следствие увеличения их поверхности при размоле. Низкое содержание водорода в TiH_x есть результат частичной дегидрогенизации TiH_2 . Возможность пошаговой трансформации $TiH_2 \rightarrow \alpha Ti$ была описана ранее при других исследованиях (см., например, [27-30]). Высокая термическая стабильность TiH_x также связана с большей активационной энергией процесса. При охлаждении фаза TiH_2 переходит в $TiH_x + \alpha Ti$. Этот процесс подобен выделению включений из матрицы при распаде твердого раствора.

Термическая декомпозиция гидрида титана (порошок, δ -фаза) до α -фазы исследовали методами TG в высокочистом аргоне и высокотемпературной рентгеновской дифракцией в высоком вакууме [31]. Интервал температур 20-1000 °C. Проведены также изотермические исследования при 450 и 650 °C. Анализ данных TG показал, что потеря веса становится заметной при нагреве выше 450 °C. Выше 500 °C декомпозиция завершается меньше чем за 30 мин. В гидриде $TiH_{0,5}$ предполагается возникновение вакансий в кристаллической решетке.

Скорость десорбции лимитируется стадией с активационной энергией, зависящей от давления, температуры, состояния поверхности и т.п. Считается, что в большинстве случаев стадия, лимитирующая скорость декомпозиции, не может быть определена прямыми методами.

Было высказано предположение (см. [32]), что на процессы десорбции влияет транспорт водорода через поверхностные оксидные пленки. Во всех случаях главная трудность – определение концентрации водорода в конце процесса десорбции.

Кинетика выделения водорода была определена методом TG нагревом в высокочистом аргоне со скоростями 5-20 К/мин на гранулах угловатой формы размером ~ 35 мкм. Наблюдалась потеря веса в 2,91%, что соответствует 60 ат.% водорода. Энергия активации подсчитана по времени исчезновения 50% δ -фазы. Она оказалась равной 63 ± 6 кДж/моль. Это значительно выше энергии активации диффузии водорода в титане: 42-54 кДж/моль [32, 33]. Для транспорта водорода через поверхностную оксидную пленку в [30, 31] дано 67 кДж/моль.

Большие погрешности в изотермических экспериментах объясняются начальной нестабильностью системы [33]. Второй источник погрешностей – малое количество водорода [34]. При этом нельзя исключить взаимодействие титана с углеродом и кислородом даже в очень высоком вакууме. Поэтому в большинстве случаев нет возможности определить ведущий механизм декомпозиции гидрида титана. Наиболее приемлемая гипотеза – роль поверхности в кинетике десорбции.

Такасаки [35] исследовал декомпозицию полученного электролитически гидрида титана и нашел для декомпозиции δ -фазы энергию активации 105 кДж/моль из данных DTA и 49 кДж/моль из данных TDS.

Влияние среды, в которой происходит термическая декомпозиция гидрида титана, рассмотрено в работе [36]. Для этого использовались масс-спектрокопия (определение водорода и воды), DTA и TG методы.

Кислород содержится во всех порошках и определяется при нагреве и газовой экстракции. В исходном состоянии в порошках был 1 %вес. кислорода. При обработке (нагреве) на воздухе содержание кислорода увеличивалось до 7 ат.% (520 °C, 360 мин). Обработка в аргоне ведет к некоторому уменьшению содержания кислорода (0,65 ат.%).

Выход водорода при нагреве гидрида титана начинается около 390 °C. Если нагрев проводится на воздухе, то возникает окисленный слой 100-180 нм и выход водорода начинается при более высокой температуре (480 °C).

Для необработанного гидрида титана результаты хорошо согласуются с приведенными в литературе данными (см. [37, 38]). Старт выхода водорода ~ 380-420 °C. Это зависит от порошка. Есть и другие данные: 440 °C [39].

Два декомпозиционных пика и одно плечо показывают, что процесс идет в три стадии. На первой стадии выходит 25% всего водорода, что согласуется с [39]. Начало первой стадии наблюдается при 415 °С, а максимум – при 594 °С. Начало второй стадии фиксируется при 560 °С и максимум при 626 °С. Плечо, расположенное около 800 °С, не исследовалось.

Масса образцов постепенно уменьшается вплоть до 929 °С. Общая потеря массы при достижении этой температуры 3,78 %вес., что близко к теоретической, 4 %вес., для гидрида TiH_2 . Некоторое количество воды обнаружено при нагреве, но ее в 30 раз меньше водорода.

При нагреве на воздухе окисление начинается при 250 °С и ведет к увеличению веса гидридной фракции. Данные по DTG и MS водорода хорошо воспроизводят друг друга. Предварительная термическая обработка уменьшает количество выделяемого водорода.

Все методы DTA, TG, DSC и MS дают сравнимые результаты. Смещение между пиками DTG и MS связано, вероятно, с задержкой во времени при транспортировке водорода. DSC – наиболее чувствительный метод по сравнению с TG и MS, особенно при низких температурах. Тонкая пленка окислов препятствует окончательному выходу водорода из гидрида (см. [40]).

В работе [41] гидрид титана получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Для идентификации возникающих фаз использовали PCA, DTA, TG и другие методы. На DTA кривых фиксируется область эндотермических процессов, которая синхронизирована с потерей массы образцов. Структура эндотермического пика свидетельствует о наложении двух процессов, протекающих в близких температурных интервалах. При нагреве в вакууме наблюдается большая потеря веса. Однако конкретные данные не приводятся. Активационная энергия фазовой декомпозиции оценена по TG зависимости. Она оказалась равной 83 кДж/моль.

Аналогичные исследования были проведены в работе [42]. Гидрид титана был также получен методом CBC. DTA, TGA исследования применены исключительно как подтверждение образования гидрида титана. Анализ самого процесса декомпозиции не являлся целью цитируемой работы.

Достаточно экзотическая работа [43] проведена по изучению влияния скорости нагрева на декомпозицию гидрида титана на воздухе. Увеличение скорости нагрева не меняет общих закономерностей в ходе зависимостей DTA и TG, полученных при нагреве гидрида титана с различными скоростями (5, 10, 20, 25, 30 К/мин). PCA указывает на развитие процессов окисления. Отмечено наличие семи стадий декомпозиции.

DTA кривые ведут себя по-разному в двух температурных областях. Эндотермические максимумы наблюдаются области температур 735-780 °С. При температурах ниже 600 °С (пик 1-3) процесс контро-

лируется диффузией атомов водорода в кристаллической решетке гидрида титана. После выхода водорода на поверхности порошка зафиксированы тонкие слои TiH и окислов. При температурах, больших 700 °С, ведущим является процесс окисления порошка гидрида титана. Фактически это начинается выше 650 °С, и эта температура увеличивается с увеличением скорости нагрева. TG зависимости менее информативны, но при нагреве выше 650 °С они демонстрируют увеличение веса. Естественно, чем больше скорость нагрева, тем процессы окисления начинаются при более высоких температурах.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия

Работ, в которых применялись методы сканирующей калориметрии при исследовании термической диссоциации гидрида титана существенно меньше, чем с DTA. Так, например, в работе [40] показано, что декомпозиция обычно начинается при 380-400 °С. При постоянной скорости нагрева в коммерческих гидридах появляется аппаратный эндотермический пик DSC в районе 518-579 °С для скорости нагрева 10 К/мин и 569-649 °С для скорости нагрева 40 К/мин. В диапазоне температур нагрева 380-800 °С теряется 43,4% всего водорода. В двухфазной области – 29,1%. В двухфазной области выше температуры декомпозиции – 5,4%. При еще более высоких температурах – 22%. В работе изотермическая обработка коммерческого гидрида титана (99%) с размером гранул менее 63 мкм проводилась на воздухе, азоте, аргоне. Нагрев до 400 и 500 °С осуществлялся со скоростью 10 К/мин с выдержкой при этих температурах до 50 часов. При исследовании применяли: DTA, PCA и сравнительный анализ поверхности для определения ее чистоты (XPS). Обычно эксперименты начинали с атмосферы аргона (99,996% Ar). Лазерные технологии использовали для определения размера частиц. Была определена поверхность насыпки.

Все опыты в основном осуществлены при 400 °С. Главное внимание было уделено термическому анализу, так как этот метод прямо реагирует на декомпозицию. DSC кривая характеризуется двумя эндотермическими пиками. Вид кривых зависит от характеристик образца, чистоты гидрида, скорости нагрева, атмосферы и базовой линии.

Первый эндотермический пик наблюдается при 519 °С, второй – при 579,5 °С. Согласно [20], первый пик связан с транспортом водорода из тетраэдрических позиций в октаэдрические. После этого обычно остается 20% водорода, тогда как второй пик связан с удалением оставшегося водорода из октапоров.

В большинстве случаев величина первого пика зависит от концентрации, температуры и времени выдержки. На его появление влияет время обработки при 400 °С на воздухе, аргоне, азоте. С увеличением времени выдержки в газовой фазе температу-



ра пика смещается к большим температурам. Высказываются предположения о взаимодействии аргона с гидридом титана (влияет время выдержки в аргоне – 30 часов).

После предварительной выдержки гидридных гранул при 500 °С на DSC кривых остается только второй пик. Выход водорода наблюдается в интервале температур 400-800 °С, то есть за пределами температур, при которых наблюдаются эндотермические эффекты. TG кривая лежит тем выше, чем дольше гидрид находился в аргоне при 400 °С. Рассматривается возможность взаимодействия гидрида титана с кислородом.

Из-за большой чувствительности DSC стартовые точки обычно наблюдаются при несколько более низких температурах (см. [36]). Площади под первым и вторым пиком соотносятся как 1:3,21; 1:3,22 и 1:3,0 для MS, DTG, DSC соответственно. Около 25% потери водорода происходит в районе температур наблюдения 1 пика.

Сильный эндотермический эффект начинает проявляться при 600 °С и ведет к пику при 680 °С. Выход водорода начинается выше 330 °С, тогда как удаление воды происходит выше 510 °С.

Общий прирост массы при нагреве на воздухе от 20 до 1200 °С достигает 59,7 %вес., что коррелирует (60% вес.) с реакцией $TiH_2 \rightarrow TiO_2$. При этом наблюдается хорошая корреляция между данными масс-спектропии и DTG. Два декомпозиционных пика и одно плечо показывают, что процесс идет в три стадии. 25% водорода уходит на первой стадии и согласуется с [15].

Механическая активация гидридных частичек TiH_2 в работе [44] была осуществлена в течение 10 часов. Методы DSC были применены для исследования термической декомпозиции гидрида титана. Энергия активации для перехода $TiH_x \rightarrow \alpha Ti$ определена как 140 кДж/моль. Проведены изотермические исследования при разных температурах и PCA анализ. Механическая активация оказывает сильное влияние на критические температуры и на различие между первым и вторым этапами декомпозиции.

Работа [45] посвящена получению пористого никелида титана. В ней, в частности, исследовалась термическая декомпозиция гидрида титана при его нагреве в различных средах (аргон, гелий, воздух, вакуум). Методики исследования: DSC, TG. Скорость нагрева 10 К/мин. Диапазон исследованных температур 30-1000 °С. Определялась также кинетика выхода водорода по изменению давления в замкнутом объеме. Осуществлен in situ PCA.

На DSC кривых наблюдался ряд особенностей. Экзотермический пик $p1$ регистрировался в диапазоне температур 310-475 °С. Пик $p4$ – 540-700 °С.

Реакция декомпозиции включает две различных фазовых трансформации: вблизи 460 °С и 580 °С. Имеются, соответственно, два «плеча» между ними. При 310-440 °С фиксируется слабо выраженный эн-

дотермический процесс. Он ускоряется в области 475-540 °С с небольшой экзотермической реакцией, определяемой как $p2$ и $p3$. Следующая стадия декомпозиции наблюдается в интервале температур 540-700 °С (пик $p4$). Затем идет слабый экзотермический пик $p5$ между 700-750 °С, связанный с окислительными процессами в аргоне.

Теоретически общая потеря веса должна быть равна 3,864%, что отвечает соединению $TiH_{1,96}$. Однако в действительности происходит увеличение веса на 58%. При увеличении веса на 64% $TiH_{1,96}$ переходит в TiO_2 . Поэтому выход водорода не может быть зарегистрирован в этом температурном интервале в этих условиях эксперимента. После завершения процесса в навеске наблюдается 67% кислорода.

Данные по TG отличаются от полученных при нагреве в гелии [30, 31]. Вес гранул увеличивается в диапазоне температур 250-1000 °С. И это особенно заметно между 560 и 950 °С. Реализуются два превращения: $TiH_{1,96} \rightarrow TiH_{1,6}/TiH_{1,7}$ между 300 и 400 °С и $TiH_{1,7} \rightarrow \alpha Ti$ между 400 и 600 °С

В интервале 310-550 °С скорость выделения водорода небольшая. Эта скорость увеличивается скачком выше 550 °С. PCA in situ проведен при 550 °С. При нагреве на воздухе оксидная пленка может препятствовать выходу водорода.

Порошок представлял собой частички размерами 75 и 45 мкм. Чистота порошка – 99,5%. Порошок был нагрет в муфельной печи и в вакууме ($3 \cdot 10^{-4}$ Торр) от 300 до 1000 °С. Скорость нагрева 10 и 30 К/мин.

Таким образом, на DSC кривых наблюдаются два хорошо выраженных эндотермических пика и 5 малых пиков. Начало процесса определено как 360 °С. Пик $p5$ связан с процессами окисления, несмотря на то, что атмосфера среды аргон.

Образующийся при деструкции αTi окисляется. Нет удовлетворительного соответствия между DSC и DTG. Общая тенденция и не более. Более того, снижение веса наблюдалось только при нагреве в аргоне. В гелии, азоте, воздухе фиксировался только рост массы. И в аргоне при нагреве выше 600 °С также наблюдается рост веса гранул (см. также [31, 39, 46, 47]).

В вакууме скорость выхода водорода несколько больше, что не может быть связано с диффузией. PCA указывает на отсутствие окислов и фазовую трансформацию при нагреве в вакууме в интервале температур 300-1000 °С. При 500-550 °С обнаружен оксид титана – рутил.

Естественно, приведенный обзор не претендует на полноту освещения явлений, связанных с термической декомпозицией гидрида титана. В частности, эти вопросы рассмотрены также в [48-52]. Декомпозиция в две стадии наблюдалась в [39, 54]. Роль окисных пленок – в [55]. Поведение при нагреве на воздухе – в [40, 39, 53-55].



Обсуждение результатов исследования по термической диссоциации гидрида титана

Таким образом, к настоящему времени ни методы «потока газа», ни методы вакуумирования, ни методы TDS, ни методы термического анализа не дают сравнимых результатов ни по температурам максимальных скоростей выделения водорода из гидридных гранул, ни по значениям энергии активации процессов, протекающих при разложении гидрида титана.

Оказалось, и это понятно, что конкретные результаты исследования зависят от способа получения гидрида титана (насыщение из газовой фазы, насыщение водородом из электролита, механическое легирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и т.п.), дисперсности и морфологии гидридных частичек, степени окисления их поверхности, типа окружающей среды при нагреве или изотермической выдержке, методов термического анализа декомпозиции гидрида титана, многих других не всегда учитываемых факторов.

Однако есть некоторые общие моменты, в той или иной степени находящие свое отражение в научных публикациях. К ним следует отнести мультиплетный характер термической диссоциации гидрида титана, при котором фиксируется двухстадийный характер такого процесса.

Большое внимание уделяется роли состояния поверхности гидридных гранул, появлению окисных пленок и т.п. Рассматривается возможность трансформации кристаллической решетки гидрида титана по мере уменьшения количества водорода в гидридных частичках (по мере выхода водорода из гидридных гранул).

Дифференциальная сканирующая колориметрия высокого разрешения

С появлением аппаратуры калориметрического анализа высокого разрешения появилась возможность провести новый цикл исследований закономерностей термической диссоциации гидридов переходных металлов, в частности титана, при его нагреве в среде с низким парциальным давлением водорода. Тем более что практически отсутствуют исследования, в которых бы проводилась оценка и структура тепловых эффектов при термической декомпозиции гидрида титана.

Такие исследования были проведены в работах [56, 57] и выявили следующие закономерности.

Кривые TG демонстрируют основную потерю веса образца при декомпозиции гидрида титана в области температур регистрации на кривых DSC активного эндотермического процесса. Более детальный анализ полученных зависимостей показывает, что развитие эндотермического процесса начинается при заметно меньших температурах (~420 °C), чем процесс эвакуации водорода из навески (~500 °C).

Данное обстоятельство может быть связано с тем, что процессу декомпозиции предшествует некоторая структурная перестройка в самом гидриде титана. В частности, появляется «полочка» на DSC кривой в начале эндотермического процесса.

Характер изменения второй производной сигнала DSC в области эндотермического пика свидетельствует о мультиплетном характере процесса декомпозиции. Оказалось, что данный экзотермический пик можно представить как суперпозицию нескольких подпиков с различными термоактивационными параметрами фазовой трансформации.

Такой сложный характер эндотермических процессов распада гидрида титана установлен по данным DSC анализа впервые. Было проведено изучение влияния скорости нагрева на закономерности декомпозиции гидрида титана. При скорости нагрева 5 К/мин наблюдается расщепление эндотермического пика в районе температур декомпозиции гидрида титана. С увеличением скорости нагрева при сохранении общих закономерностей в ходе кривой DSC отмечается смещение максимальной скорости процесса диссоциации гидрида титана в область более высоких температур и уменьшение теплового эффекта декомпозиции. При этом мультиплетный характер эндотермического процесса сохраняется.

Методом Кисинджера [58] в данной работе оценена энергия активации процесса декомпозиции гидрида титана. Она оказалась равной 160 ± 30 кДж/моль.

Термогравиметрия показала, что потеря веса при декомпозиции данного гидрида титана мало зависит от скорости нагрева и составляет $3,6 \pm 0,2\%$. Теоретически для гидрида стехиометрического состава TiH_2 потеря веса при его декомпозиции должна составлять 4%. Наблюдаемое отклонение экспериментальных результатов от теоретического значения может быть связано с тем, что в исследуемом гидриде наблюдается дефицит по атомам водорода (твердый раствор вычитания) и гидрид титана в действительности имеет формулу TiH_x , где $1 < x < 2,0$.

Для выяснения роли гранулометрического состава на процесс декомпозиции гидрида титана был осуществлен размол исходного порошка (0,5-1,5 мм) и получена композиция со средним размером частичек меньше 0,1 мм. DSC и TG кривые нагрева дисперсного гидрида титана отличает от DSC кривой исходного состояния ряд особенностей. «Полочка» на DSC кривой трансформировалась в наличие сравнительно небольших, но хорошо дифференцированных близко расположенных эндотермических эффектов. Процесс деструкции гидрида начинается раньше, и его максимальная скорость наблюдается при несколько более низких температурах, чем при нагреве исходной композиции. Как и при нагреве исходной композиции, экспериментальные данные по DSC можно представить как суперпозицию нескольких подпиков приблизительно с таким же соотношением парциальных вкладов каждого из них в общий баланс поглощаемого при данном процессе тепла.



Тепловой эффект превращения оказался того же порядка, что и при нагреве исходного продукта. Существенно, что первая производная сигнала TG практически воспроизводит характер изменения в этом температурном интервале сигнала DSC (см. также [15, 25]). Это свидетельствует о тесной связи калориметрических эффектов при декомпозиции гидрида титана с кинетикой выхода водорода из навески.

В районе температур регистрации «полочки» наблюдается осциллирующее в небольших пределах значение веса навески. Поскольку среда нагрева – высокочистый аргон (99,999% Ar), то вероятность изменения веса за счет процессов окисления или растворения других газов невелика. В сопоставлении с данными DSC анализа это свидетельствует о том, что процессам активного разложения гидрида титана, по-видимому, предшествует его структурная перестройка, ведущая к изменению объема материала. И только после завершения этого этапа запускается основной механизм декомпозиции гидрида титана. Следовательно, процесс декомпозиции гидрида титана состоит из трех этапов, наличие которых не связано с дисперсностью гидридных гранул, технологией получения самого гидрида и является присущей данному явлению закономерностью.

Приведенные выше подходы к интерпретации данных DTA (DSC) и TG в более ранних работах не во всем согласуются с новыми экспериментальными данными DSC анализа и термогравиметрии. Действительно, потеря веса происходит во всем температурном интервале декомпозиции гидрида. Кинетика этого процесса коррелирует с данными DSC анализа. Кроме того, диффузия водорода, которая считается (см., например, [3, 36]) лимитирующим фактором процесса фактором, протекает во всем температурном интервале диссоциации с одной и той же энергией активации [36]. Но на DSC кривых диффузионные процессы обычно не приводят к появлению выраженных особенностей. Поэтому сложная структура эндотермического пика при декомпозиции гидрида должна быть обусловлена иными процессами.

Выше 310 К гидрид титана с близким к стехиометрическому составом существует в виде кубической кристаллической решетки, тетраэдрические поры которой заняты атомами водорода [59, 60]. Отмечается наличие нескольких кристаллографических форм гидрида титана, содержащих более 65 ат.% водорода и отличающихся друг от друга различным типом упорядочения атомов водорода по тетраэдрическим позициям в металлической решетке. В этом случае сосуществуют β -, γ - и, возможно (см. [3, 36]), δ -фазы гидрида титана (твердый раствор водорода в титане содержит при 20 °C менее 0,1 ат.% водорода). Таким образом, не исключается существование гидрида титана в нескольких кристаллографических модификациях твердого раствора вычитания на базе химического соединения TiH_2 .

Представляется поэтому логичным связать особенности эндотермического процесса при термиче-

ской декомпозиции гидрида титана с этапами его кристаллографической перестройки в одну из его кристаллографических модификаций. По мере того как водород покидает кристаллическую решетку гидрида, происходит дискретный переход от одной пространственной конфигурации в расположении атомов водорода в другие в рамках прежней кристаллографической структуры (см. также [2, 5-7]).

В [57] рассмотрено изменение сигналов DSC при нагреве гидрида титана в аргоне и в слабо окислительной среде – низком вакууме (форвакууме $\sim 10^{-1}$ мм рт. ст.). Можно отметить следующие очевидные различия.

Первое – отчетливо выраженное смещение температурного интервала регистрации эндотермического эффекта, связанного с термической декомпозицией гидрида титана, в сторону более высоких температур при нагреве гранул в форвакууме. Это справедливо для всех исследованных скоростей нагрева.

Во-вторых, при сохранении общего хода DSC кривых отмечается уменьшение теплового эффекта термической диссоциации гидрида титана при нагреве в форвакууме. Для данного конкретного случая они, соответственно, равны 1200 и 1000 Дж/г.

Ход второй производной сигнала DSC позволяет утверждать, что декомпозиция гидрида титана носит осциллирующий характер. Такие закономерности присущи как нагреву в среде аргона, так и нагреву в форвакууме.

Третье отличие состоит в величине потери веса при термической диссоциации гидрида титана. При нагреве в аргоне эта величина практически не зависит от скорости нагрева и равна $3,6 \pm 0,2$ %вес. Тогда как при нагреве в форвакууме потеря веса оценивается как $2,2 \pm 0,2$ %вес.

При нагреве в форвакууме выше интервала температур декомпозиции гидрида титана вес насыпки возрастает.

Известно [61], что при декомпозиции гидридов металлов происходит их диспергирование, что приводит к увеличению поверхности раздела продуктов распада (в нашем случае титана) с окружающей средой. В силу этих особенностей при нагреве в форвакууме резко увеличивается скорость окисления титана при декомпозиции его гидрида, что ведет к возрастанию веса навески. При нагреве в среде высокочистого аргона этого не наблюдается.

Более того, если провести механическое измельчение исходных гранул гидрида титана (размер гранул в этом случае 0,03-0,15 мм), то при последующем нагреве в форвакууме в районе температур диссоциации гидрида титана эндотермический эффект уменьшается (~ 700 Дж/г). В этом случае термогравитационный эффект незначителен. При нагреве выше температуры декомпозиции гидрида титана приращение веса в данном случае более заметно, чем для исходной крупнозернистой фракции.



Таким образом, при нагреве гидрида титана в форвакууме, когда в остаточных газах имеется некоторое количество кислорода, идут два процесса. Выход водорода, протекающий особенно активно при полной декомпозиции гидрида титана и сопровождающийся потерей веса, и процесс окисления, ведущий к увеличению веса порошкообразного образца. Как следствие, наложение этих противоположных тенденций приводит к снижению эффекта потери веса при термической декомпозиции гидрида титана при его нагреве в форвакууме.

Поскольку с увеличением скорости нагрева как в среде аргона, так и в форвакууме наблюдается смещение максимума скорости эндотермического процесса в сторону более высоких температур, то по методу Кисинджера [58] были произведены оценки энергии активации процессов термической диссоциации гидрида титана при его нагреве в аргоне и в форвакууме. Они оказались равными, соответственно, 160 ± 20 кДж/моль и 420 ± 60 кДж/моль. Последняя цифра указывает на значительно большие энергетические затраты при совершении элементарного процесса диссоциации гидрида титана в слабоокислительной среде.

Сложившиеся к настоящему времени представления о механизмах (этапах) термической диссоциации гидрида титана на основании DTA, TG, рентгеноструктурных исследований, в том числе проведенных *in situ* [18, 25, 31, 33, 45], сводятся к следующей последовательности событий: $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$. Таким образом, фактически предлагаются две стадии термической декомпозиции гидрида титана.

Как уже отмечалось (см. также [59, 60]), гидрид титана TiH_2 не существует в такой стехиометрии и в действительности представляет собой твердый раствор вычитания на базе соединения TiH_2 с дефицитом по атомам водорода. Согласно [40] его формула $TiH_{1,92}$.

Для того чтобы атом водорода мог диффузионным путем перемещаться к поверхности гранулы (каждый атом сам за себя), необходимо ослабление сил связи между ними. В том числе и связи металл-водород. Это невозможно, пока водород существует в гидриде, но реально, когда возникает твердый раствор водорода в титане, α -фаза. Поэтому результатом первого этапа следует считать возникновение двухфазной структуры: обедненной водородом гидридной фазы со своим пространственно упорядоченным расположением в ней атомов водорода, TiH_x , и твердого раствора, α -фазы. То есть реализуется переход $TiH_2 \rightarrow TiH_x + \alpha$. Из возникшей α -фазы водород, преодолевая сопротивление поверхностных пленок, способен выходить из гранул.

На втором этапе реализуется переход $TiH_x \rightarrow \alpha + \alpha'$, где α' -фаза представляет собой твердый раствор с ближним порядком расположения в нем атомов водорода. Некий аналог β -фазы в системе Pd-H [62]. И, наконец, третья стадия – это переход $\alpha' \rightarrow \alpha$. В [63] пока-

зано, что термическая декомпозиция гидрида палладия протекает именно в два этапа $\beta \rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$. И эндотермический пик в этом случае представляет собой суперпозицию двух подпиков.

Таким образом, данные по калориметрии высокого разрешения и TG позволяют предложить следующую последовательность событий при термической диссоциации гидрида титана: $TiH_{1,92} \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$. Переход $\alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$ чисто диффузионный и не должен сопровождаться заметными калориметрическими эффектами. Как только в гранулах гидрида возникает α -фаза, становится возможным выход водорода из навески. Этот процесс регистрируется не только в интервале температур регистрации эндотермических эффектов, но, что характерно, и при более высоких температурах.

Следует отметить, что в предложенной схеме на каждом этапе существенна роль процессов диффузии водорода в объеме гранулы. Роль диффузионных процессов при термической диссоциации гидрида титана отмечалась неоднократно (см., например, [18, 25, 36, 40]).

Данная схема указывает и на важную роль состояния (структуры) поверхности гранул, водородопроницаемость которых влияет на кинетику десорбции водорода и процессы термической диссоциации гидрида титана.

Известно [17, 18, 36, 40], что окисление поверхности гранул приводит к смещению при нагреве эндотермических процессов в область более высоких температур. Окисные пленки на поверхности сплавов металл-водород играют важную роль во многих системах металл-водород. В частности, их наличие позволяет в системах V-H, Nb-H, Ta-H, Zr-H и других сосуществовать при комнатных и более высоких температурах и низком парциальном давлении водорода в окружающей среде твердым растворам и гидридным фазам (см. [62]). Эти пленки блокируют выход водорода из содержащих водород сплавов и сохраняют в них высокую концентрацию водорода. С повышением температуры водородопроницаемость таких пленок увеличивается, что создает предпосылки для выхода водорода из сплавов и соответствующих этапов декомпозиции.

Предложенная схема процессов термической декомпозиции гидрида титана не только согласуется с данными калориметрических исследований, но и учитывает влияние на эти процессы состояния поверхности гранул и отмечает важную роль диффузионного перемещения атомов водорода в объеме гранул к их поверхности.

Цитируемые ранее данные по термической декомпозиции гидрида титана, в которых отмечена роль диффузионных процессов и роль пленок как барьеров для выхода водорода, не противоречат высказанной гипотезе.



Заключение

Показано, что термическая деструкция гидрида титана совершается в три этапа с близкими энергиями активации.

Предполагается, что при нагреве гидрида титана происходит дискретный переход от одной модификации гидрида с высокой концентрацией атомов водорода к другим, с более низким его содержанием.

Необходимым условием для диффузионного выхода водорода из гранул гидрида является возникновение твердого раствора водорода в титане.

Последовательность происходящих при термической диссоциации гидрида титана процессов можно представить следующей схемой: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$. С появлением в структуре гранул α -фазы становится возможным выход водорода из навески.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ госзадание № 2014/153 (№ 88, базовая часть).

Список литературы

1. Зырянов Г.Г., Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. Кинетика термической диссоциации гидридов переходных металлов // Доклады АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 888-891.
2. Соловецкий Ю.И., Чернявский П.А., Лунин В.В. Кинетика выделения водорода из гидридов на основе титана и циркония // ЖФХ. 1982. Т. 56, Вып. 7. С. 1634-1638.
3. Lindler D. L. Mechanism for isothermal decomposition of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. 1978. Vol. 12, No. 12. P. 3721-3722.
4. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И. Общие закономерности кинетики термического разложения гидридов переходных металлов // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 9. С. 2113-2123.
5. Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. Synthesis of the tetragonal titanium dihydride in the ultradispersed state // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. V. P. 24 111-114.
6. Trefilov V.I., Timofeeva I.I., Klochenkov I.I., Klochenkov I.A., Morozov I.A., Morozova R.A. Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice // International Journal Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1101-1103.
7. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Adejeve V.M., Voitovich V.B., Lyashenko A.A., Trefilov V.I. Phase transformations in titanium hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1121-1124.
8. Donghui Y, Deping H., Shangrun Y. Thermal decomposition kinetics of titanium hydride and alloy melt foaming process // Science in China. Ser. B Chemistry. 2004. Vol. 47, No. 6. P. 512 520.
9. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of first order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1983. Vol. 4, No. 1. P. 57-65.

References

1. Zyrânov G.G., Mogutnov B.M., Švarcman L.A. Kinetika termičeskoj dissociacii gidridov perehodnyh metallov // Doklady AN SSSR. 1973. T. 208, № 4. S. 888-891.
2. Soloveckij Ū.I., Černâvskij P.A., Lunin V.V. Kinetika vydeleniâ vodoroda iz gidridov na osnove titana i cirkoniâ // ŽFH. 1982. T. 56, Vyp. 7. S. 1634-1638.
3. Lindler D. L. Mechanism for isothermal decomposition of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. 1978. Vol. 12, No. 12. P. 3721-3722.
4. Lunin V.V., Soloveckij Ū.I. Obšie zakonomernosti kinetiki termičeskogo razloženiâ gidridov perehodnyh metallov // ŽFH. 1985. T. 59, № 9. S. 2113-2123.
5. Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. Synthesis of the tetragonal titanium dihydride in the ultra-dispersed state // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. V. P. 24 111-114.
6. Trefilov V.I., Timofeeva I.I., Klochenkov I.I., Klochenkov I.A., Morozov I.A., Morozova R.A. Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice // International Journal Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1101-1103.
7. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Adejeve V.M., Voitovich V.B., Lyashenko A.A., Trefilov V.I. Phase transformations in titanium hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1121-1124.
8. Donghui Y, Deping H., Shangrun Y. Thermal decomposition kinetics of titanium hydride and alloy melt foaming process // Science in China. Ser. B Chemistry. 2004. Vol. 47, No. 6. P. 512 520.
9. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of first order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1983. Vol. 4, No. 1. P. 57-65.

10. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of second order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1985. Vol. 6, No. 2. P. 179-182.

11. Shangrun Yang. Relationship between peak height, peak temperature and activation energy of desorption in TPD spectrum of first order desorption kinetics // Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese). 1987. Vol. 3, No. 3. P. 313-320.

12. Shangrun Yang, Weixing Xu, Xiancai Fu. Peak temperature correction in the TPD research // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1988. Vol. 9, No. 1. P. 92-95.

13. Malinowski M.E. Thermal decomposition of titanium deuteride thin films // Journal of the Less-Common Metals. 1983. Vol. 89, No. 1. P. 27-35. International symposium on the properties and applications of metal hydrides; Toba (Japan); 30 May – 4 Jun 1982.

14. Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // Vac. J. Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2, No 1. P. 16-21.

15. Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agent used for foaming metals // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. P. 2293-2300.

16. Fromm E. Kinetics of gas-metal interactions at low temperatures. Berlin: Springer, 1998.

17. Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y., Momose T. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. P. 1716-1721.

18. Rasooli A., Shanverdi H.R., Divandari M., Boutorabi M.A. Study of thermal decomposition kinetic of titanium hydride powder (TiH_2) at high temperatures // Journal of technical engineering. 2008. Vol. 2, No. 1. P. 1-12.

19. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 217, No. 2. P. 181-184.

20. Лавренко В.А., Шемет В.Ж., Долуханян С.К., Калиниченко А.М., Франтезевич И.Н. Термическое разложение гидрида титана в аргоне // ДАН. 1982. Т. 262, № 1. С. 136-139.

21. Трефилов В.И., Лавренко В.А., Момот Г.Г., Шемет В.Ж., Морозова Р.А. Термическое разложение и особенности взаимодействия с гелием гидрида титана с различным содержанием водорода // ДАН СССР. Т. 293, № 2. 1987. С. 403-405.

22. Немошкаленко В.В., Трефилов В.И., Пинчук В.М., Гравит Э.В., Кривицкий В.П., Морозова Р.А. Взаимодействие гелия с гидридом титана // Металлофизика. 1985. Т. 7, № 1. С. 99-101.

23. Gergely V., Clyne T.W. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors // Adv. Engn. Mat. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

10. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of second order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1985. Vol. 6, No. 2. P. 179-182.

11. Shangrun Yang. Relationship between peak height, peak temperature and activation energy of desorption in TPD spectrum of first order desorption kinetics // Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese). 1987. Vol. 3, No. 3. P. 313-320.

12. Shangrun Yang, Weixing Xu, Xiancai Fu. Peak temperature correction in the TPD research // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1988. Vol. 9, No. 1. P. 92-95.

13. Malinowski M.E. Thermal decomposition of titanium deuteride thin films // Journal of the Less-Common Metals. 1983. Vol. 89, No. 1. P. 27-35. International symposium on the properties and applications of metal hydrides; Toba (Japan); 30 May – 4 Jun 1982.

14. Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // Vac. J. Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2, No 1. P. 16-21.

15. Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agent used for foaming metals // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. P. 2293-2300.

16. Fromm E. Kinetics of gas-metal interactions at low temperatures. Berlin: Springer, 1998.

17. Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y., Momose T. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. P. 1716-1721.

18. Rasooli A., Shanverdi H.R., Divandari M., Boutorabi M.A. Study of thermal decomposition kinetic of titanium hydride powder (TiH_2) at high temperatures // Journal of technical engineering. 2008. Vol. 2, No. 1. P. 1-12.

19. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 217, No. 2. P. 181-184.

20. Lavrenko V.A., Šemet V.Ž., Doluhanan S.K., Kaliničenko A.M., Frantezevič I.N. Termičeskoe razloženie gidrida titana v argone // DAN. 1982. Т. 262, № 1. С. 136-139.

21. Trefilov V.I., Lavrenko V.A., Momot G.G., Šemet V.Ž., Morozova R.A. Termičeskoe razloženie i osobennosti vzaimodejstviâ s geliem gidrida titana s različnym soderžaniem vodoroda // DAN SSSR. Т. 293, № 2. 1987. С. 403-405.

22. Nemoškalenko V.V., Trefilov V.I., Pinčuk V.M., Gravit È.V., Krivickij V.P., Morozova R.A. Vzaimodejstvie geliâ s gidridom titana // Metallofizika. 1985. Т. 7, № 1. С. 99-101.

23. Gergely V., Clyne T.W. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors // Adv. Engn. Mat. 2000. Vol. 2. P. 168-174.



24. Kresse R. In: Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A., editors. Metal Foams and porous metal structures. Bremen: MIT-Verlag, 1999. P. 109-112.

25. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 // Materials and Engineering. 2003. A356. P. 190-199.

26. Zhang H., Kisi E.H. Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling // Journal of Physics – Condensed Matter. 1997. Vol. 9. P. 185-190.

27. Padurets L.N., Shilov A.L. Limiting composition and thermal-decomposition of titanium hydride // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, No. 8. P. 1258-1262.

28. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Skripov A.V., Belyaev M.Y. On the mechanism of the order-disorder transformation in $HFV2H4-XDX$ // Zurnal neorganiceskoj himii. 1997. V. 42, No. 4. P. 529-533.

29. Shilov A.L., Dobrokhotova Z.V., Padurets L.N. Transformations of titanium dihydride // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45, No. 8. P. 1160-1163.

30. Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Shilov A.L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. of Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24, No. 2-3. P. 153-156.

31. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, Bruno Vieira Morante, Paulo Atsushi Suzuki. Kinetics of Thermal Decomposition of titanium hydride powder using in situ high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) // Materials Research. 2005. Vol. 8, No. 3. P. 293-297.

32. Gao S.J., Huang L.J. Hydrogen absorption and desorption by Ti, Ti-5Cr and Ti-5Ni alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293-295. P. 412-416.

33. Martin M., Gommel C., Bokhart C., Fromm E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 238, No. 1-2. P. 193-201.

34. Filimonov I.N., Yuschenko V.V., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Lubnin E.N., Galperin L., Jensen R.H. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption-desorption cycling: I. Effects of water, oxygen and nitrogen traces // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 390, No. 1-2. P. 144-154.

35. Takasaki A., Furuya Y., Ojima K., Taneda Y. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 2. P. 269-273.

36. Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S., Görke O., Wanderka N. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887-1900.

37. Baumgartner F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of P/M foaming process // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

38. Gromov A.R., Kouznetsova N.N., Yudina S.L., Lunin V.V. The Investigation of titanium hydride oxidation process // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 261. P. 2690272.

24. Kresse R. In: Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A., editors. Metal Foams and porous metal structures. Bremen: MIT-Verlag, 1999. P. 109-112.

25. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 // Materials and Engineering. 2003. A356. P. 190-199.

26. Zhang H., Kisi E.H. Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling // Journal of Physics – Condensed Matter. 1997. Vol. 9. P. 185-190.

27. Padurets L.N., Shilov A.L. Limiting composition and thermal-decomposition of titanium hydride // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, No. 8. P. 1258-1262.

28. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Skripov A.V., Belyaev M.Y. On the mechanism of the order-disorder transformation in $HFV2H4-XDX$ // Zurnal neorganiceskoj himii. 1997. V. 42, No. 4. P. 529-533.

29. Shilov A.L., Dobrokhotova Z.V., Padurets L.N. Transformations of titanium dihydride // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45, No. 8. P. 1160-1163.

30. Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Shilov A.L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. of Hy-drogen Energy. 1999. Vol. 24, No. 2-3. P. 153-156.

31. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, Bruno Vieira Morante, Paulo Atsushi Suzuki. Kinetics of Thermal Decomposition of titanium hydride powder using in situ high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) // Materials Re-search. 2005. Vol. 8, No. 3. P. 293-297.

32. Gao S.J., Huang L.J. Hydrogen absorption and desorption by Ti, Ti-5Cr and Ti-5Ni alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293-295. P. 412-416.

33. Martin M., Gommel C., Bokhart C., Fromm E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 238, No. 1-2. P. 193-201.

34. Filimonov I.N., Yuschenko V.V., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Lubnin E.N., Galperin L., Jensen R.H. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption-desorption cycling: I. Effects of water, oxygen and nitrogen traces // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 390, No. 1-2. P. 144-154.

35. Takasaki A., Furuya Y., Ojima K., Taneda Y. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of elec-trochemically charged pure titanium // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 2. P. 269-273.

36. Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S., Görke O., Wanderka N. Modification of titanium hydride for im-proved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887-1900.

37. Baumgartner F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of P/M foaming process // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

38. Gromov A.R., Kouznetsova N.N., Yudina S.L., Lunin V.V. The Investigation of titanium hydride oxidation process // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 261. P. 269-272.



39. Kennedy A.R., Lopez V.H. The decomposition behaviour of as-Received and oxidized TiH₂ foaming agent powder // *Mater Sci Eng.* 2003. A357. P. 258-263.

40. Lehmhus D., Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition Kinetic by annealing in various atmospheres // *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 313-330.

41. Stepura G., Rosenband V., Gany A. Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride // *Third European Combustion Meeting; ECM.* 2007. China: Crete, Greece. 2007. P. 1-6.

42. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галастан О.П. и др. Особенности формирования сплавов и их гидридов в системе Ti-Zr-H // *Химическая физика.* 2007. Т. 26, № 11. С. 36-41.

43. Rasool A., Boutorabi M.A., Divandari M. The effect of high heating rate on the thermal decomposition behavior of titanium hydride (TiH) powder in air // *Bull. Mater. Sci.* Vol. 36, No. 2. April 2013. P. 301-309.

44. Prashanth K.G. Influence of mechanical activation on decomposition of Titanium Hydride // *Materials and Manufacturing Processes.* 2010. Vol. 25, No. 9. P. 974-977.

45. Shuilin Wu, Xiangmei Liu, K.W.K. Yeung, Tao Hu, Zushun Xu, Jonathan C.Y. Chung, Paul K. Chu. Hydrogen release from titanium hydride in foaming of orthopedic NiTi scaffolds // *Acta Biomaterialia.* 2011. Vol. 7. P. 1387-1397.

46. Malachevsky M.T., D'Ovidio C.A. Thermal evolution of titanium hydride optimized for aluminium foam fabrication // *Scripta Mater.* 2009. Vol. 61. P. 1-4.

47. Yang D.H., Hur B.Y., He D.P., Yang S.R. Effect of decomposition properties of titanium hydride on the foaming process and pore structures of alloy melt foam // *Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process.* 2007. Vol. 445. P. 415-426.

48. Tsuchiya B., Teshigawara M., Nagata S., Konashi K., Yasuda R., Nishino Y., Nakagawa T., Yamawaki M. Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG methods, Nuclear Ins. and Meth. // *Phy. Res.* 2002. 190 B. P. 699-703.

49. Bobet J.L., Even C., Quenisset J.M. On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature // *J. of Alloys and Comp.* 2003. Vol. 348. P. 247-251.

50. Setoyama D., Matsunaga J., Ito M., Muta H., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal properties of titanium hydrides // *J. of Nucl. Mater.* 2005. Vol. 344. P. 298-300.

51. Bliznakov S., Lefterov E., Bozukov L., Popov A., Andreev P. Techniques for characterizations of hydrogen absorption/desorption in metal hydride alloys / *Proc. of the Int. Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*, 2004; Sofia, Bulgaria, 4-9 Sept.

52. Yang D.H., Hur B.Y. The relationship between thermal decomposition properties of titanium hydride and the Al alloy melt foaming process // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 3635-3641.

39. Kennedy A.R., Lopez V.H. The decomposition behaviour of as-Received and oxidized TiH₂ foaming agent powder // *Mater Sci Eng.* 2003. A357. P. 258-263.

40. Lehmhus D., Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition Kinetic by annealing in various atmospheres // *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 313-330.

41. Stepura G., Rosenband V., Gany A. Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride // *Third European Combustion Meeting; ECM.* 2007. China: Crete, Greece. 2007. P. 1-6.

42. Doluhanân S.K., Aleksanân A.G., Ter-Galastân O.P. i dr. Osobennosti formirovaniâ splavov i ih gidridov v sisteme Ti-Zr-H // *Himičeskâ fizika.* 2007. Т. 26, № 11. С. 36-41.

43. Rasool A., Boutorabi M.A., Divandari M. The effect of high heating rate on the thermal decomposition behavior of titanium hydride (TiH) powder in air // *Bull. Mater. Sci.* Vol. 36, No. 2. April 2013. P. 301-309.

44. Prashanth K.G. Influence of mechanical activation on decomposition of Titanium Hydride // *Materials and Manufacturing Processes.* 2010. Vol. 25, No. 9. P. 974-977.

45. Shuilin Wu, Xiangmei Liu, K.W.K. Yeung, Tao Hu, Zushun Xu, Jonathan C.Y. Chung, Paul K. Chu. Hydrogen release from titanium hydride in foaming of orthopedic NiTi scaffolds // *Acta Biomaterialia.* 2011. Vol. 7. P. 1387-1397.

46. Malachevsky M.T., D'Ovidio C.A. Thermal evolution of titanium hydride optimized for aluminium foam fabrication // *Scripta Mater.* 2009. Vol. 61. P. 1-4.

47. Yang D.H., Hur B.Y., He D.P., Yang S.R. Effect of decomposition properties of titanium hydride on the foaming process and pore structures of alloy melt foam // *Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process.* 2007. Vol. 445. P. 415-426.

48. Tsuchiya B., Teshigawara M., Nagata S., Konashi K., Yasuda R., Nishino Y., Nakagawa T., Yamawaki M. Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG methods, Nuclear Ins. and Meth. // *Phy. Res.* 2002. 190 B. P. 699-703.

49. Bobet J.L., Even C., Quenisset J.M. On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature // *J. of Alloys and Comp.* 2003. Vol. 348. P. 247-251.

50. Setoyama D., Matsunaga J., Ito M., Muta H., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal properties of titanium hydrides // *J. of Nucl. Mater.* 2005. Vol. 344. P. 298-300.

51. Bliznakov S., Lefterov E., Bozukov L., Popov A., Andreev P. Techniques for characterizations of hydrogen absorption/desorption in metal hydride alloys / *Proc. of the Int. Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*, 2004; Sofia, Bulgaria, 4-9 Sept.

52. Yang D.H., Hur B.Y. The relationship between thermal decomposition properties of titanium hydride and the Al alloy melt foaming process // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 3635-3641.

53. Kennedy A.R. The effect of TiH_2 heat treatment on the gas release and foaming in Al- TiH_2 performs // Scripta Materiala. 2002. Vol. 47. P 763-767.

54. Matijasevic-Lux B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., Banhart J. Decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 powder / Powder Metallurgy World Congress, Vienna: European Powder Metallurgy Associati. 2004.

55. Tsuchiya B., Nagata S., Ohtsu N., Toh K., Shikama T. Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride-oxide interface // The Japan Institute of Metals. 2005. Vol. 46. P. 196-198.

56. Спивак Л.В., Куликова М.А. Калориметрические эффекты при термической деструкции гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2011. № 6. С. 25-31.

57. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А. Влияние среды нагрева на термическую декомпозицию гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 16. С. 35-38.

58. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702-1706.

59. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986.

60. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.

61. Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. Анфилов И.В., Кремзуков И.К., Лещинская А.Г. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2006. № 11. С. 47-56.

62. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1.

63. Спивак Л.В. Калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Pd-H // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2010. № 7. С. 103-110.

53. Kennedy A.R. The effect of TiH_2 heat treatment on the gas release and foaming in Al- TiH_2 performs // Scripta Materiala. 2002. Vol. 47. P 763-767.

54. Matijasevic-Lux B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., Banhart J. Decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 powder / Powder Metallurgy World Congress, Vienna: European Powder Metallurgy Associati. 2004.

55. Tsuchiya B., Nagata S., Ohtsu N., Toh K., Shikama T. Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride-oxide interface // The Japan Institute of Metals. 2005. Vol. 46. P. 196-198.

56. Spivak L.V., Kulikova M.A. Kalorimetričeskie efekty pri termičeskoj destrukcii gidrida titana // Al'ternativnaâ energetika i ekologiâ – ISJAE. 2011. № 6. С. 25-31.

57. Spivak L.V., Šepina N.E., Kulikova M.A. Vliânie sredy nagreva na termičeskuû dekompoziciû gidrida titana // Al'ternativnaâ energetika i ekologiâ – ISJAE. 2014. № 16. С. 35-38.

58. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702-1706.

59. Andrievskij R.A. Materialovedenie gidridov. M.: Metallurgîâ, 1986.

60. Makkej K. Vodorodnye soedineniâ metallov. M.: Mir, 1968.

61. Berežko P.G., Tarasova A.I., Kuznecov A.A. Anfilov I.V., Kremzucov I.K., Lešinskaâ A.G. Gidrîrovanie titana i cirkoniâ i termičeskoe razloženie ih gidridov // Al'ternativnaâ energetika i ekologiâ – ISJAE. 2006. № 11. С. 47-56.

62. Vodorod v metallah / Pod red. G. Alefel'da, I. Fel'klâ. M.: Mir, 1981. Т. 1.

63. Spivak L.V. Kalorimetričeskie efekty pri nagreve splavov sistemy Pd-H // Al'ternativnaâ energetika i ekologiâ – ISJAE. 2010. № 7. С. 103-110.

Транслитерация по ISO 9:1995



ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$

В.Б. Сон¹, Ю.Я. Шимкус¹, Б.П. Тарасов¹, Р.В. Денис², В.А. Яртысь²

¹Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. Акад. Семенова, д. 1
Тел./факс: 8(496) 522-17-43; e-mail: tarasov@icp.ac.ru

²Институт энергетических технологий
РОВ 40, N-2027, Кьеллер, Норвегия

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Для увеличения массового содержания водорода в интерметаллидах типа LaNi_3 предложено заменить часть La на Mg. Приготовлены сплавы состава $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($x = 1, 1.1$ и 1.2). Для этого сначала электродуговой плавкой смесей высокочистых La и Ni в атмосфере аргона получали лантан-никелевые сплавы, которые измельчали в планетарной шаровой мельнице с добавкой необходимого количества порошка магния. Затем полученную однородную смесь спрессовывали в таблетки, заворачивали в танталовую фольгу, помещали в стальную трубу и проводили гомогенизационный отжиг при 950 °C на протяжении 6 ч. Приготовленные таким образом сплавы состояли из 70–80 мас.% фазы интерметаллида со структурным типом PuNi_3 и примесных фаз $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ и LaNi_5 .

Изучены водородсорбционные свойства приготовленных интерметаллических соединений. Установлено, что на изотермах $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9 - \text{H}_2$ присутствует одно плато фазового перехода, что свидетельствует об образовании только одной гидридной фазы с содержанием водорода 1,58 мас.% (La_2MgNi_9), 1,52 мас.% ($\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9$) и 1,5 мас.% ($\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Ni}_9$). При этом при увеличении содержания магния в образце повышается равновесное давление. Рассчитаны изменения энтальпии при дегидрировании и обнаружено повышение теплового эффекта реакции с увеличением содержания магния.

Ключевые слова: водород, магний, лантан, никель, интерметаллические соединения, гидридные фазы, хранение водорода, водородсорбционные свойства.

HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUNDS $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$

V.B. Son¹, Yu.Ya. Shimkus¹, B.P. Tarasov¹, R.V. Denis², V.A. Yartys²

¹Institute of Problems of Chemical Physics of RAS
1 Acad. Semenov ave., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
Tel./fax: +7(496) 522-17-43; e-mail: tarasov@icp.ac.ru

²Institute for Energy Technology
POB 40, N-2027, Kjeller, Norway

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

To increase the hydrogen mass in intermetallides of type LaNi_3 proposed to replace part of the La on Mg. Alloys of composition $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($x = 1, 1.1$ and 1.2) were prepared. For this first lanthanum-nickel alloys were obtained by arc melting of mixtures of high purity La and Ni in an atmosphere of argon. These alloys were pulverized in a planetary ball mill with the addition of the necessary amount of the magnesium powder. Then the resulting homogeneous mixture was compressed into tablets, wrapped in tantalum foil, placed in a steel pipe and a homogenization annealing was performed at 950 °C for 6 hours. The thus prepared alloys consisted of 70–80 wt.% of the intermetallic compound phase with the structural type PuNi_3 and impurity phases $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ and LaNi_5 .

The hydrogen sorption properties of intermetallic compounds prepared were studied. It was established that the isotherms $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9 - \text{H}_2$ have one plateau of phase transition, indicating the formation of only one hydride phase with hydrogen content of 1.58 wt.% ($\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{H}_x$), 1.52 wt.% ($\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9\text{H}_x$) and 1.5 wt.% ($\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Ni}_9\text{H}_x$). At that the equilibrium pressure is increased by rise the magnesium content in the sample. The variations in the enthalpy at dehydrogenation are calculated and it is established the rise of the thermal effect of the reaction with increasing magnesium content.

Keywords: hydrogen, magnesium, lanthanum, nickel, the intermetallic compound, hydride phase, hydrogen storage, hydrogen sorption properties.

Владимир Бронеславович Сон

Сведения об авторе: аспирант Института проблем химической физики РАН.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова (2012).

Область научных интересов: водород, гидриды, интерметаллиды, сплавы, водород-аккумулирующие материалы.

Vladimir B. Son

Information about author: graduate student, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

Education: Moscow State University (2012).

Research area: hydrogen, hydrides, intermetallics, alloys, hydrogen storage materials.

Юстинас Яуносович Шимкус

Сведения об авторе: инженер Института проблем химической физики РАН.

Образование: Московский инженерно-физический институт (2014).

Область научных интересов: водород, гидриды, интерметаллиды, сплавы, водород-аккумулирующие материалы.

Justinas Ya. Shimkus

Information about author: engineer, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

Education: Moscow Engineering and Physics Institute (2014).

Research area: hydrogen, hydrides, intermetallics, alloys, hydrogen storage materials.

Борис Петрович Тарасов

Сведения об авторе: канд. хим. наук, зав. лаб. Института проблем химической физики РАН.

Образование: химический факультет МГУ (1978).

Область научных интересов: химия гидридов и углеродных наноструктур, водородное и углеродное материаловедение, водородная энергетика.

Публикации: более 400.

База РИНЦ: статей – 240, цитирований – 2050, индекс Хирша – 20.

Boris P. Tarasov

Information about the author: Head of Laboratory of Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Ph.D.

Education: Chemical Department, Moscow State University (1978).

Research area: chemistry of hydrides and carbon nanostructures, hydrogen and carbon material science, hydrogen energy.

Publications: more than 400.

E-library: 240 papers, 2050 citations, h-index 20.

Роман Денис

Сведения об авторе: старший научный сотрудник Института энергетических технологий, Норвегия.

Образование: Львовский национальный университет (1997).

Область научных интересов: водород-аккумулирующие материалы, гидриды, интерметаллиды, хранение водорода, аккумуляторы.

Публикации: в базе Web of Science: статей – 65, цитирований – 750, индекс Хирша – 16.

Roman Denys

Information about author: Senior scientist, Institute for Energy Technology, Norway.

Education: Ivan Franko National University of Lvov (1997).

Research area: hydrogen storage materials, hydrides, intermetallics, hydrogen storage and battery applications.

Publications: Web of Science: 65 papers, 750 citations, h-index 16.

Володимир Яртысь

Сведения об авторе: профессор Института энергетических технологий, Норвегия.

Образование: Львовский национальный университет (1975).

Область научных интересов: наноматериалы для энергетики, водородная энергетика, интерметаллиды и углеродные материалы для хранения водорода, водород-аккумулирующие системы, NiMH перезаряжаемые батарейки.

Публикации: в базе Web of Science: статей – 170, цитирований – 2150, индекс Хирша – 25.

Volodymyr Yartys

Information about author: professor, Institute for Energy Technology, Norway.

Education: Ivan Franko National University of Lvov (1975).

Research area: nanomaterials for energy storage, hydrogen storage systems, hydrogen energy, intermetallics and carbon materials for hydrogen storage, NiMH rechargeable batteries.

Publications: Web of Science: 170 papers, 2150 citations, h-index – 25.



Введение

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики, является организация технически и экономически эффективного хранения и транспортировки водорода [1]. Для компактного и безопасного хранения водорода предлагается использовать металлогидридный способ, основанный на обратимой реакции гидрирования различных металлов, интерметаллических соединений, сплавов и композиционных материалов на их основе [1, 2]. Достоинствами металлогидридных аккумуляторов являются высокое объемное содержание водорода, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность [2–4]. Чаще всего в качестве гидридообразующих материалов используются интерметаллические соединения на основе LaNi_5 , где часть La замещается на другие редкоземельные элементы, а часть Ni – на 3d-металлы [3–5]. Для уменьшения стоимости материалов и увеличения водородсорбционной емкости заманчиво заменить часть дорогого и тяжелого редкоземельного металла на доступный и легкий магний. Оказалось, что в структуре LaNi_5 (стр. тип CaCu_5) такая замена невозможна, но в структуре LaNi_2 (стр. тип MgZn_2) лантан можно изоморфно замещать на магний до состава MgNi_2 , который гидрируется с образованием MgNi_2H_3 при высоком давлении водорода [6]. В связи с этим становится возможным создание интерметаллических соединений $(\text{La},\text{Mg})_3\text{Ni}_9$, где в структуре La_3Ni_9 или LaNi_3 (стр. тип PuNi_3), состоящей из фрагментов $[\text{LaNi}_5]$ и $[\text{La}_2\text{Ni}_4]$, часть лантана в La_2Ni_4 заменена на магний [7–9] (рис. 1).

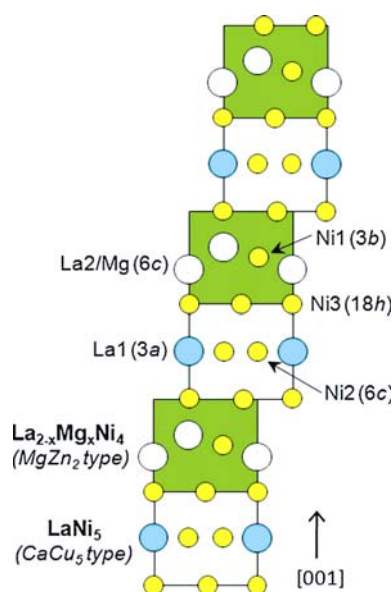


Рис. 1. Кристаллическая структура $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$
Fig. 1. Crystal structure of $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$

Известно, что интерметаллические соединения RNi_3 , где R – редкоземельный металл, поглощают водород с образованием гидридной фазы до состава RNi_3H_5 [10–13]. Можно было ожидать, что интерметаллиды $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ или, как чаще принято, $(\text{La},\text{Mg})_3\text{Ni}_9$ тоже будут сорбировать при мягких условиях такое же количество водорода.

Ранее было установлено, что в тройных сплавах $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ происходит линейное увеличение объема элементарной ячейки с ростом отношения La/Mg , замена лантана на магний увеличивает массовое содержание водорода в гидриде и с увеличением количества магния растет давление гидридообразования (рис. 2) [7–9].

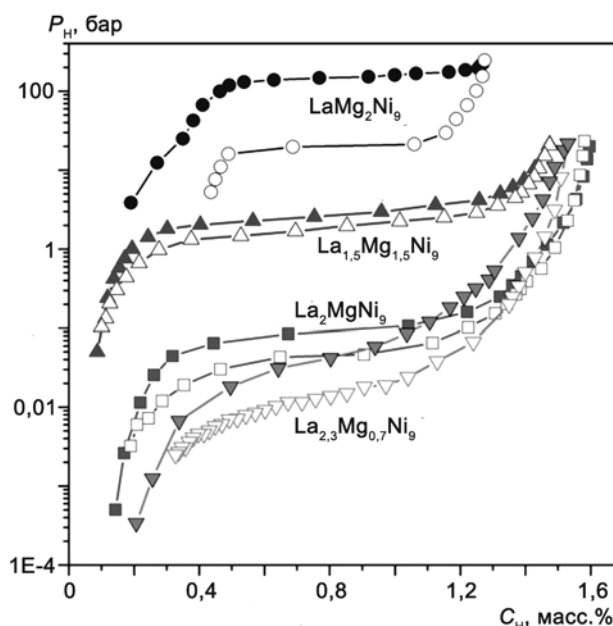


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции в системах $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{-H}_2$ при 20 °C (черные символы – абсорбция, белые символы – десорбция) [7]

Fig. 2. Absorption-desorption isotherms in the systems $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{-H}_2$ at 20 °C (absorption: black symbols; desorption: white symbols) [7]

При приготовлении интерметаллических соединений $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ возникает проблема получения однофазных сплавов, что сильно влияет на водородсорбционные характеристики. Для гомогенизации и увеличения содержания основной фазы предложено использовать многочасовой отжиг при температурах 900–950 °C [7–9].

Следует отметить, что литературных источников, описывающих исследование взаимодействия с водородом новых магнийсодержащих интерметаллических соединений, мало, результаты таких работ нередко противоречивы, а наиболее перспективные составы не выявлены, поэтому целью данной работы является комплексное исследование систем $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{-H}_2$, где $x = 1; 1,1; 1,2$.

Методика эксперимента

Интерметаллические соединения выплавлялись в Норвежском институте энергетических технологий. Электродуговой плавкой в атмосфере аргона из порошков исходных металлов (чистота никеля 99,99 масс.%, лантана – 99,79 масс.%) в необходимом стехиометрическом соотношении получали сплавы системы La–Ni. Затем полученный сплав измельчали в планетарной шаровой мельнице и к нему добавляли порошок магния (чистота Mg 99,95 масс.%). Смесь спрессовывали в таблетки (10 МПа, 1–3 мин), которые заворачивали в танталовую фольгу, помещали в стальную трубу в атмосфере аргона и проводили гомогенизационный отжиг при температуре 950 °C на протяжении 6 ч. Последующие операции проводили в Лаборатории водород-аккумулирующих материалов ИПХФ РАН.

Все полученные образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции порошка с помощью дифрактометра ДРОН-УМ2.

Состав образцов исследуемых интерметаллических соединений контролировали химическим анализом на содержание элементов – Ni, La и Mg. Содержание никеля определяли фотометрическим методом после взаимодействия Ni^{2+} с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии персульфата аммония. Оптическую плотность анализируемого и стандартных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 530 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 1 см. Содержание никеля в анализируемом растворе определяли по предварительно построенному калибровочному графику. Методика позволяет проводить определение никеля в присутствии остальных компонентов сплава.

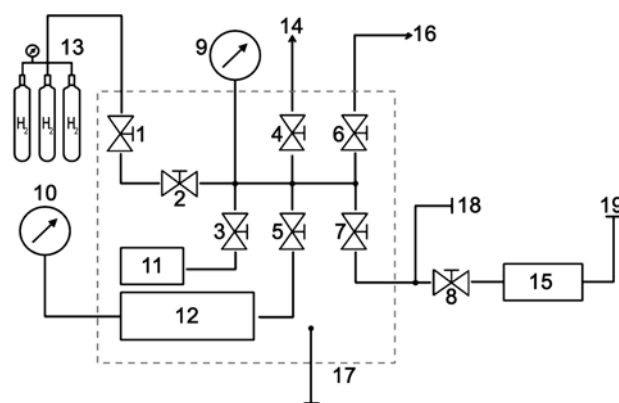


Рис. 3. Схема установки для гидрирования образцов: 1 – запорный вентиль; 2–8 – регулирующие вентили; 9 – датчик давления до 25 атм; 10 – датчик давления до 1 атм; 11 – пробирочник (50 мл); 12 – пробирочник (300 мл); 13 – аккумулятор водорода; 14 – форвакуумный насос; 15 – автоклав; 16 – сброс; 17–19 – термопары

Fig. 3. Experimental plant for the hydrogenation of samples: 1 – isolating valve; 2–8 – control valves; 9 – pressure sensor (25 atm); 10 – pressure sensor (1 atm); 11 – trier (50 ml); 12 – trier (300 ml); 13 – hydrogen source; 14 – backing pump; 15 – autoclave; 16 – relief; 17–19 – thermocouples

Методика определения лантана аналогична методике определения никеля: длина волны для лантана составляет 650 нм.

Содержание магния определяли двумя методами: комплексонометрическим титрованием раствора и атомно-адсорбционной спектроскопией паров в ацетилен-воздушном пламени при длине волны 285,2 нм.

Водородсорбционные свойства интерметаллидов исследовали на установке, схема которой представлена на рис. 3.

Для расчета поглощенного или выделившегося водорода применяли уравнение идеального газа, так как в данной работе используются относительно невысокие давления и температуры [5]:

$$\Delta n = \left(\frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_1}{RT_1} + \frac{P_3 V_2}{RT_2} \right),$$

где Δn – количество поглощенного (выделившегося) водорода, моль; P_1 – давление в автоклаве, атм; V_1 – объем автоклава, мл; R – универсальная газовая постоянная, атм·мл/(моль·К); T_1 – температура автоклава, К; P_2 – давление в системе, атм; V_2 – объем системы, мл; T_2 – температура в системе, К; P_3 – равновесное давление, атм.

Все образцы активировали в вакууме при 300 °C в течение 40 мин. Изотермы снимали при температурах от 30 до 80 °C и давлениях от 0,01 атм до 15 атм.

Результаты и их обсуждение

Анализ дифрактограмм выплавленных образцов показал, что все сплавы содержат в качестве основной фазы (70–80%) интерметаллид со структурным типом PuNi_3 , а в качестве примесей – фазу La_4MgNi_9 ; сплав $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9$ также содержит еще и примесную фазу LaNi_5 . В табл. 1 приведены результаты химического анализа сплавов $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$.

Таблица 1
Результаты химического анализа образцов $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($x=1; 1,1; 1,2$)

Table 1
Chemical analysis of the samples $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($x=1; 1,1; 1,2$)

Образец	Содержание металлов, масс.%		
	La	Mg	Ni
La_2MgNi_9	35,6	2,8	61,5
$\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9$	34,8	3,0	62,5
$\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9$	32,3	3,4	63,5

Для систем $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{--H}_2$ построены изотермы сорбции и десорбции при различных температурах (рис. 4–6).

Наличие только одного плато на изотермах всех сплавов свидетельствует о том, что гидрирование сопровождается образованием одной гидридной фа-

зы с содержанием водорода 1,58 масс.% (La_2MgNi_9), 1,52 масс.% ($\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9$) и 1,5 масс.% ($\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9$).

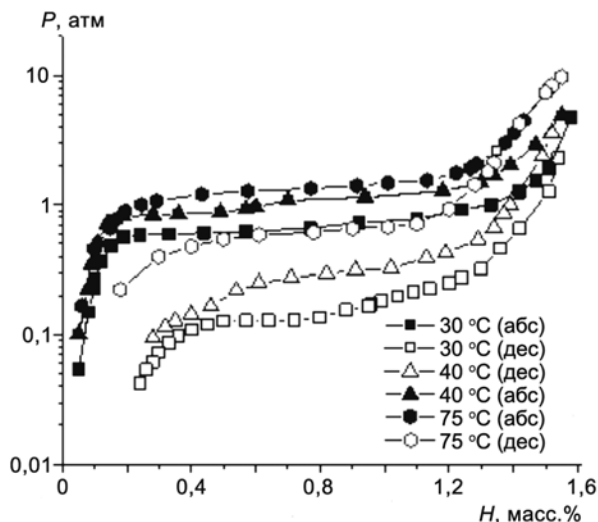


Рис. 4. Изотермы сорбции-десорбции для системы $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ при температурах 30, 40 и 75 °C
Fig. 4. Absorption-desorption isotherms in system $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ at 30, 40 and 75 °C

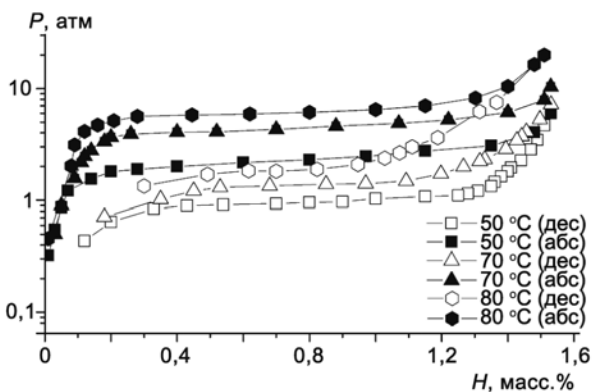


Рис. 5. Изотермы сорбции-десорбции для системы $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ при температурах 50, 70 и 80 °C
Fig. 5. Absorption-desorption isotherms in $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ system at 50, 70 and 80 °C

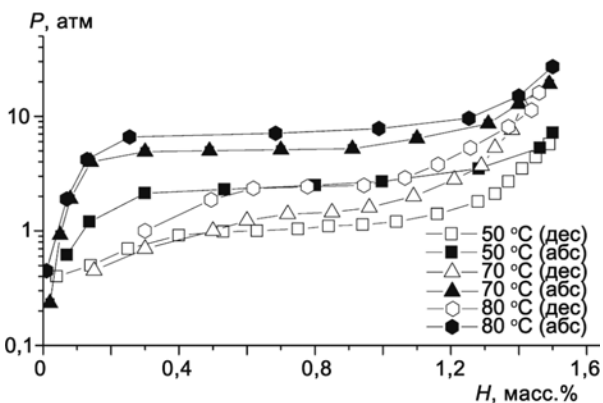


Рис. 6. Изотермы сорбции-десорбции для системы $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ при температурах 50, 70 и 80 °C
Fig. 6. Absorption-desorption isotherms in $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ system at 50, 70 and 80 °C

Установлено, что при увеличении содержания магния в образце увеличивается равновесное давление (рис. 7). Это происходит из-за того, что при замене лантана на магний уменьшаются параметры элементарной ячейки.

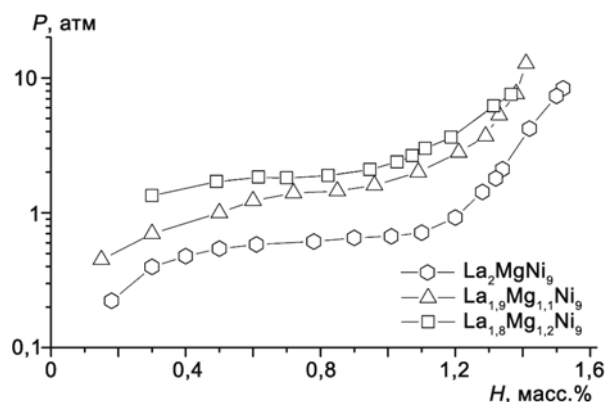


Рис. 7. Изотермы десорбции для систем $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$, $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ и $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ при 80 °C
Fig. 7. Desorption isotherms in systems $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$, $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ and $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ at 80 °C

С помощью полученных изотерм были построены прямые Вант-Гоффа. В качестве примера на рис. 8 представлены прямые, построенные для системы $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$.

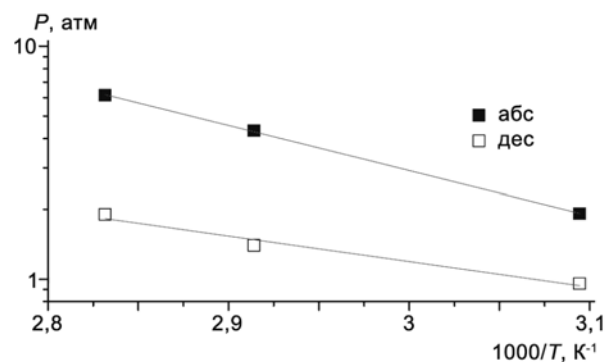


Рис. 8. Прямые Вант-Гоффа для системы $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$
Fig. 8. Vant-Hoff's plots for the system $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$

С помощью построенных прямых были рассчитаны изменения энтальпии и энтропии при дегидрировании, полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение энтальпии и энтропии при дегидрировании образцов $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{11-13}$

Table 2

Changes of enthalpy and entropy at the dehydrogenation of $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{11-13}$

Металлическая фаза	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/К·моль H_2
La_2MgNi_9	$38 \pm 3,0$	107 ± 5
$\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9$	$35,2 \pm 1,8$	106 ± 4
$\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9$	$34,1 \pm 1,3$	108 ± 4

Установленное понижение теплового эффекта реакции гидрирования с увеличением содержания магния, вероятно, связано с уменьшением параметров элементарной ячейки при замене лантана на магний.

Заключение

Синтезированные сплавы $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($x = 1; 1,1; 1,2$) на 70–80% состоят из основной фазы гексагонального типа PuNi_3 . В качестве примеси во всех сплавах присутствует фаза $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$, а в составе сплава $\text{La}_{1,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_9$ еще имеется фаза LaNi_5 . При

исследовании водородсорбционных характеристик полученных сплавов установлено образование одной гидридной фазы и показано, что максимальную водородоемкость имеет сплав La_2MgNi_9 при 30 °С – ~1,6 масс.%. Для всех сплавов рассчитаны изменения энтропии и энтальпии при дегидрировании. Показана зависимость изменения энтальпии при дегидрировании от содержания магния в сплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-00642).

Список литературы

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртис В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 6. С. 34-48 (Tarasov B.P., Lototskii M.V., Yartys V.A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation // Russian journal of general chemistry. 2007. Vol. 77, Iss. 4. P. 694-711).
2. Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 1. P. 1196-1199.
3. Тарасов Б.П. Физика и химия водород-аккумулирующих материалов / в кн. Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы / под ред. Разумова В.Ф., Ключева М.В. Иваново: ИвГУ, 2013.
4. Тарасов Б.П. Материалы и системы для водородного аккумуляции энергии для возобновляемой энергетики // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2013. № 15. С. 10-16.
5. Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Сивак А.В., Кашин А.М. Системы аккумуляции энергии // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 22. С. 30-41.
6. Yartys V.A., Antonov V.E., Beskrovnyy A.I., Crivello J.-C., Denys R.V., Fedotov V.K., Gupta M., Kulakov V.I., Kuzovnikov M.A., Latroche M., Morozov Yu.G., Sheverev S.G., Tarasov B.P. Hydrogen assisted phase transition in a trihydride MgNi_2H_3 synthesized at high H_2 pressures: thermodynamics, crystallographic and electronic structures // Acta Materialia. 2015. Vol. 82. P. 316-327.
7. Kadir K., Sakai T., Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 302. P. 112-117.

References

1. Tarasov B.P., Lototskij M.V., Ârtys' V.A. Problema hraneniâ vodoroda i perspektivy ispol'zovaniâ gidridov dlâ akumulirovaniâ vodoroda // Rossijskij himičeskij žurnal. 2006. T. L, № 6. S. 34-48 (Tarasov B.P., Lototskii M.V., Yartys V.A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation // Russian Journal of General Chemistry. 2007. Vol. 77, Iss. 4. P. 694-711).
2. Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 1. P. 1196-1199.
3. Tarasov B.P. Fizika i himiâ vodorod-akkumuliruiûših materialov / v kn.. Organičeskie i gibridnye nanomaterialy: tendencii i perspektivy / pod red. Razumova V.F., Klûeva M.V. Ivanovo: IvGU, 2013.
4. Tarasov B.P. Materialy i sistemy dlâ vodorodnogo akumulirovaniâ ènergii dlâ vozobnovlâemoj ènergetiki // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2013. № 15. С. 10-16.
5. Tarasov B.P., Volodin A.A., Fursikov P.V., Sivak A.V., Kašin A.M. Sistemy akumulirovaniâ ènergii // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 22. S. 30-41.
6. Yartys V.A., Antonov V.E., Beskrovnyy A.I., Crivello J.-C., Denys R.V., Fedotov V.K., Gupta M., Kulakov V.I., Kuzovnikov M.A., Latroche M., Morozov Yu.G., Sheverev S.G., Tarasov B.P. Hydrogen assisted phase transition in a trihydride MgNi_2H_3 synthesized at high H_2 pressures: thermodynamics, crystallographic and electronic structures // Acta Materialia. 2015. Vol. 82. P. 316-327.
7. Kadir K., Sakai T., Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 302. P. 112-117.

8. Denys R.V., Yartys V.A. Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ hydrides // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509S. P. 540-548.

9. Yartys V., Denys R. Structure-properties relationship in $\text{RE}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{10-13}$ (RE = La, Pr, Nd) hydrides for energy storage // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 645S. P. 412-418.

10. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семененко К.Н. Гидридные фазы системы $\text{RNi}_3\text{-H}_2$, где R – РЗМ цериевой подгруппы // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27, № 12. С. 3039-3042.

11. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Абсорбция водорода интерметаллическими соединениями RNi_3 , где R – редкоземельный металл иттриевой подгруппы // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27, № 8. С. 1906-1910.

12. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Некоторые гидридные фазы систем $\text{RNi}_3\text{-H}_2$, где R = Y, Gd, Dy, Ho // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27, № 9. С. 2439-2440.

13. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Влияние частичной замены никеля или иттрия другими металлами на абсорбцию водорода соединением YNi_3 // Журнал неорганической химии. 1984. Т. 29, № 5. С. 1136-1141.

8. Denys R.V., Yartys V.A. Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ hydrides // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509S. P. 540-548.

9. Yartys V., Denys R. Structure-properties relationship in $\text{RE}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{10-13}$ (RE = La, Pr, Nd) hydrides for energy storage // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 645S. P. 412-418.

10. Burnaševa V.V., Tarasov B.P., Semenenko K.N. Gidridnye fazy sistemy $\text{RNi}_3\text{-H}_2$, gde R – RZM cerievoj podgruppy // Žurnal neorganičeskoj himii. 1982. T. 27, № 12. S. 3039-3042.

11. Burnaševa V.V., Tarasov B.P. Absorbcia vodoroda intermetalličeskimi soedineniâmi RNi_3 , gde R – redkozemel'nyj metall ittrievoj podgruppy // Žurnal neorganičeskoj himii. 1982. T. 27, № 8. S. 1906-1910.

12. Burnaševa V.V., Tarasov B.P. Nekotorye gidridnye fazy sistem $\text{RNi}_3\text{-H}_2$, gde R = Y, Gd, Dy, Ho // Žurnal neorganičeskoj himii. 1982. T. 27, № 9. S. 2439-2440.

13. Burnaševa V.V., Tarasov B.P. Vliânie častičnoj zameny nikelâ ili ittriâ drugimi metallami na absorbcii vodoroda soedineniem YNi_3 // Žurnal neorganičeskoj himii. 1984. T. 29, № 5. S. 1136-1141.

Транслитерация по ISO 9:1995



ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ, И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ

А.В. Звягинцева¹, Ю.Н. Шалимов², М.В. Лутовац³

¹Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

²НПП «ЛУЧ», г. Воронеж, Россия

E-mail: shalimov_yn@mail.ru

³Факультет бизнеса и промышленного менеджмента Белградского союзного университета,
Сербская Королевская Академия Наук, Белград, Сербия

E-mail: gsmmitar@gmail.com

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Вопрос о роли водородной энергетики в развитии благосостояния общества можно рассматривать только в одном аспекте, а именно достойное существование того или иного сообщества может быть обеспечено только при всестороннем использовании водородных технологий. Потенциал водорода далеко не исчерпан в традиционной энергетике. По мере успешного решения проблем хранения водорода и создания высокоэффективных топливных элементов будет реализована абсолютно надежная система резервирования собственных нужд при нештатных режимах работы электростанции. Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики являются существующие технологии хранения (криогенная и баллонная) небезопасны и энергоемки.

Ключевые слова: металлы, сплавы, электролиз, температурная зависимость внутреннего трения, накопители водорода

TO THE FEATURE OF BEHAVIOR OF HYDROGEN IN THE METALS AND ALLOYS, GOT ELECTROLYSIS, AND POSSIBILITY OF THEIR APPLICATION IN ALTERNATIVE ENERGY SOURCES

A.V. Zvyagintseva¹, Yu.N. Shalimov², M.V. Lutovats³

¹Voronezh state technical university, Voronezh, Russia

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

²OJSC research and production Association " LUTCH",
Voronezh, Russia

E-mail: shalimov_yn@mail.ru

³Faculty of business and industrial management
Belgrade, Serbia,

E-mail: gsmmitar@gmail.com

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

The question of the role of hydrogen energy in the development of the welfare society can be seen in only one aspect, namely the decent life of a community can only be achieved with full use of hydrogen technologies. The potential of hydrogen is far from being exhausted in the traditional energy sector. As the successful solution of the problems of hydrogen storage and the creation of highly efficient fuel cells will be implemented absolutely reliable backup system own needs when abnormal modes of operation of the power plant. One of the limiting factors in the development of hydrogen energy are existing storage technologies (cryogenic and bottled) and energy consuming unsafe.

Keywords metals, alloys, electrolysis, temperature dependence of internal friction, hydrogen stores.



Алла Витальевна
Звягинцева
Alla V. Zvyagintseva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии ВГТУ.
Образование: Воронежский гос. университет им. Ленинского комсомола (1983).
Область научных интересов: электрохимические системы и процессы, материаловедение, водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.
Публикации: более 200, 3 монографии.

Information about the author: candidate of technical sciences, associate professor, Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University (1983).

Research area: electrochemical systems and processes, materials, hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, 3 monographs.



Юрий Николаевич
Шалимов
Yuri N. Shalimov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор кафедры электромеханических систем и электроснабжения ВГТУ. Руководит лабораторией экспериментальных технологий энергосбережения.

Основной круг интересов: электрохимические процессы в водородной энергетике.

Публикации: более 500, 2 монографии.

Information about the author: doctor of Technical Sciences, Professor of electromechanical systems and electricity VSTU. Directs the laboratory of experimental energy saving technologies.

Research area: electrochemical processes in hydrogen energy.

Publications: more than 500, 2 books.



Митар В. Лутовац
Mitar V. Lutovac

Сведения об авторе: академик, профессор, доцент Факультета бизнеса и промышленного менеджмента Белградского союзного университета.

Образование: магистратура Технического факультета Чакчак (2008).

Область научных интересов: информационные технологии.

Публикации: более 35.

Information about the author: acad., professor, docent, Faculty of Business and Industrial Management, University Union Belgrade.

Education: magistrature Faculty Cakcak (2008).

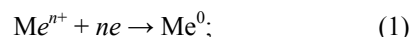
Research area: information technology.

Publications: more than 35.

Hydride storage method currently not widespread due to insufficiency knowledge on this issue. Hydride hydrogen accumulators based on intermetallic compounds of rare earths and platinum group metals provide the effective storage, but require large financial costs [1-6]. In recent years particular interest abroad and in Russian works on the use of hydrogen storage cause the alloys based on aluminum and some transition metals. Further development of the works in this direction will allow to hope that the accumulators of high hydrogen capacity will be created. Solving of this problem will speed up the process of introducing of hydrogen energetics in production.

The materials of this work is aimed at considering the possibility of the use electrochemical systems for hydrogen storage, this paper discusses some aspects of the behavior of hydrogen in metals and alloys based on nickel and chromium. Unlike from metals produced by metallurgical method, electrolytic metals and alloys have a different mechanism of interaction.

Firstly: the hydrogen formed on the electrode (cathode) is released together with the atoms of the metal according to the equations:



Second, the presence of atomic hydrogen (reaction 2) increases the probability of interaction of metal with hydrogen. If the metal cathode has a great affinity for hydrogen, it becomes probable process:



wherein n and m are stoichiometric coefficients.

Thirdly: the formation of structural defects, with greater potential in comparison with the atoms becomes possible during process electrocrystallization of metals. In the presence of such defects the interaction of the hydrogen atom is most likely. Therefore, the process of hydrogenation of electrochemical systems is different from hydrogen interaction with metals of metallurgy.

Consider some features of the behavior of hydrogen in metals and alloys, obtained by electrolysis. Interactions metals, which are obtained by electrocrystallization, with hydrogen has a specific character. On the amount of absorbed hydrogen and the formation of compounds of the type Me-H affects not only the nature of the metal, but also the presence of structural defects. As stated previously [1 - 7], the main reaction of hydrogen with the metal occurs at structural defects. Determination of the binding energy of the hydrogen with metal showed that it forms hydride type compound, the proof of this fact is the decomposition temperature of the compound Cr-H (200 °C). After complete removal of hydrogen from the samples on the basis of Cr they were subjected to a secondary hydrogenation using vacuum extraction method.

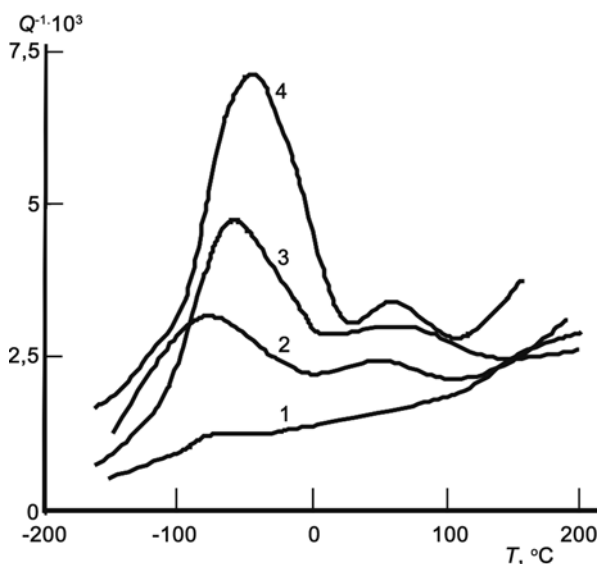


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в 1 н H_2SO_4 при $i_k = 1 \text{ A/dm}^2$ в течение различного времени (τ): 1 – ненаводороженный образец; 2 – $\tau = 8$ минут; 3 – $\tau = 14$ минут; 4 – $\tau = 20$ минут

Fig. 1. The temperature dependence of internal friction electrolytic chromium in the process of hydriding in 1n H_2SO_4 at $i_k = 1 \text{ A/dm}^2$ for a different time (τ): 1) unhydrogenated sample; 2) $\tau = 8$ minutes; 3) $\tau = 14$ minutes; 4) $\tau = 20$ minutes

It has been established that as a result of the secondary hydrogenation the internal friction peak is reproduced on curve $Q^{-1} = f(T)$ the same temperature range, moreover, the size of the peak indicates the amount of absorbed hydrogen [8].

Fig. 1 shows the temperature dependence of internal friction hydrogenated chromium in 1n H_2SO_4 at $i_k = 1 \text{ A/dm}^2$. The peak increases in size and shifted towards higher temperatures (curves 2, 3, 4) with increasing time of hydrogenation. The activation energy of this peak is determined from the frequency shift, it differs little from the activation energy of freshly precipitated chromium.

It was experimentally determined half-width of the peak Q^{-1} It was experimentally determined half-width of the peak of the ratio:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{эк}} = \frac{1}{T_{\text{л}}} - \frac{1}{T_{\text{п}}},$$

where $T_{\text{л}}$ and $T_{\text{п}}$ – absolute temperature corresponding to points on the half-width of the maximum of the left and right sides.

The values obtained were compared with the calculated values determined by the formula a simple relaxation process:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{расч}} = \frac{K}{\Delta H} = \frac{K}{\Delta H} \ln\left(\frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}}\right),$$

where K – the Boltzmann constant; ΔH – activation energy.

Analysis of the data showed that the peak dependence $Q^{-1}(T)$ of electrolytic chromium is too wide (3÷4 times) for the relaxation process. Apparently, in an electrolytic chromium is observed overlay of processes of ascending diffusion of hydrogen atoms randomly distributed at lattice defects. Degree saturation of chromium atoms valency bonds located on local distortions of the lattice, is different, and consequently is unequal. As a result, the activation energy (ΔH) of hydrogen diffusion has no a single value, but a series of relatively similar values. It is known that the relaxation time (τ_r) of diffusion depends on the temperature as follows: $\tau_r = \tau_0 \exp(\Delta H/RT)$.

Thus, diffusion of hydrogen is characterized by a certain spectrum τ_r , that is obviously the cause of the expansion of the internal friction peak in curve $Q^{-1}(T)$ of electrolytic chromium.

From the theory of internal friction is known that deformation of metals containing impurities (H, C, O, N), is the cause of the appearance of peaks on the temperature axis $Q^{-1}(T)$, the magnitude of which depends on the impurity concentration and the degree of deformation [8 9, 10]. Position of deformed peaks on the temperature axis Q^{-1} is dependent on the degree of deformation and its increasing causes displacement of the peak to lower temperatures. Changing the activation energy of the relaxation process in this case is the result

of the interaction of impurity atoms of hydrogen with dislocations [10, 11]. The free energy of interaction of impurity atoms with dislocations in the crystal is defined as the work that commit stresses created by dislocations, when administered impurity atoms into the crystal.

As we stated earlier, hydrogenation metals under cathodic polarization occurs in places of structural defects. In this case, the atomic hydrogen reacts forming compounds with the metal of the type Me-H. The experimental data agree well with the foregoing assumptions. Some discrepancies with research of other authors can be explained by distinction opportunities of the methods and types of sensors used in the experiment. In particular, when estimating the amount of absorbed hydrogen by the classical method of vacuum extraction the results of measurements may be distorted due to the inclusion in the cathode deposit finely dispersed precipitate of chromium hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3$, which under thermal decomposition forms a water vapor distorting indicators of measurements. This disadvantage can be eliminated by the use of additional devices (nitrogen trap). Furthermore the use first time internal friction method for studying the structure of electrolytic metals and alloys has allowed to determine experimentally the binding energy of the metal-hydrogen [8-11]. Therefore, the credibility of the experimental results obtained using the above method is not in doubt. The reproducibility of the measurement results is good enough (deviation in parallel dimensions are within $\pm 10\%$).

Determining the degree of diffusion of cations H^+ deep into electrode anode may be accomplished by analyzing the curves of $Q^{-1} = f(T)$, obtained with samples with different thickness metal who are prone to passivation. Receipt of such information on the restructuring of the metal along the normal to the plane of the electrode will allow to make not only theoretical conclusions about the mechanism of diffusion of cations H^+ , but also to solve technological problems in the field of secure accumulation of hydrogen as fuel.

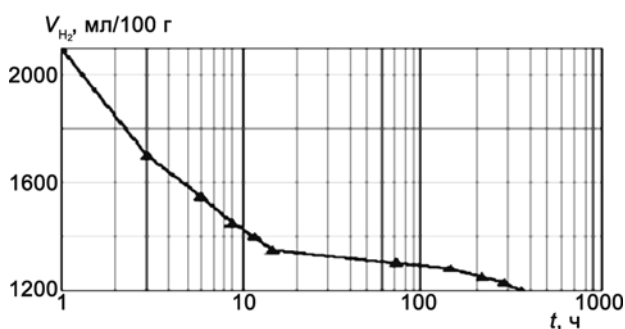


Рис. 2. Зависимость содержания водорода в образцах сплава Ni-B от времени «старения»
Fig. 2. Dependence of the hydrogen content in the samples of the alloy Ni-B from time «aging»

One proof of the theory of the nature of communication in system hydrogen-metal, which determines the basic form of the chemical bond as a

hydride is the analysis of the dependence of the amount of hydrogen in the samples of the nickel-boron alloy subjected to «aging». Samples were prepared from sulfaminoacidic electrolyte with a boron-containing additive [12-16]. At identical regimes of electrolysis (current density, the duration of the electrolysis, the chemical composition of the electrolyte and its temperature), the samples were subjected to «aging». The subsequent extraction of hydrogen from a sample demonstrated that the hydrogen content depends on the time «aging». Character histogram is shown in Fig. 2.

Analysis of character of change volumes of extracted from the samples shown at the histogram shows that the most sharply changes in the hydrogen content of freshly precipitated coatings. In accordance with this it can be assumed that the relaxation of structural defects Ni-B alloy is damped in time process. Consequently, with increasing time «aging» normalization alloy structure is more complete. This fact is also serves as confirmation of our findings that the interaction of hydrogen with metals most likely on defects of the metal structure. Finally, the character of changes magnitude and the peak position on the curve $Q^{-1} = f(T)$ confirms our assumption which been said above that samples which have undergone more prolonged «aging» have a strongly pronounced internal friction peak which shifted to region of positive temperatures. The amplitude of the peak in the curve corresponds to the amount of hydrogen absorbed by the sample. The samples with a small period of «aging» characterized by «blurred» (implicit) peak and increased background on curve $Q^{-1} = f(T)$.

Thanks to the «temporary» relaxation of alloy structure and a very low binding energy Me-H appears the above described phenomenon of «flow» of hydrogen. The abnormally large amount of hydrogen-absorbing alloy Ni-B, can be explained as the possibility of the formation of additional hydrogen bonds with boron.

By analyzing been said above, it can be assumed that the effect of spontaneous «flow» of hydrogen from a metal due to the large number of connections H-Me, having a very low energy of rupture. The number of such defects in the Ni-B alloy is several times greater than in the samples of pure nickel. Likely to, the electrolytic nickel and boron form the interstitial solution, which introduces microdistortions into the crystal lattice of the formed alloy. In place of such distortion are stationed hydrogen atoms forming a compound with nickel and boron. Possibility of additional the introduction of hydrogen in an electrochemical system was first considered in [16].

In this paper, composite materials of Ni-In by electrodeposition have been manufactured and temperature ranges of desorption ion-implanted deuterium depending on the ratio of components and the dose of implanted deuterium been studied. It is shown that the structure of the spectrum of thermal desorption (TDS) of deuterium is a function of implant dose. Studying interrelation between the structure, composition, electrochemical composites and with the

ability to absorb the implanted deuterium, and the ability to use these systems for hydrogen accumulation with a view to its storage in metal hydride state is the aim of our further research. The main advantages of metal hydride systems of bound hydrogen storage are: high volume density of hydrogen, an acceptable range of operating pressures and temperatures, the constancy of the pressure in the hydrogenation and dehydrogenation, the ability to control the pressure and rate of release of hydrogen, high purity of the generated hydrogen, compactness, and safety at work, low energy costs. Investigation of technological parameters allows to conclude that the most comfortable in operation, safe, economical and environmentally friendly way of store hydrogen is a metal hydride method. Thus, on the basis of the research, as a result of discussion and analysis of experimental data using the method of internal friction for the examination of samples on the basis of chromium and nickel, we were able to set:

1. The interaction of hydrogen with a metal chiefly occurs on the structural defects of the sample. When you delete these defects as a result of annealing hydrogen peak in the internal friction disappear.

2. Dopant to be included in base of the metal structure, to create additional potential wells, fixing hydrogen, contribute to increasing the amount of absorbed gas; with the energy of Me-H should vary quite widely creating multicomponent alloys apparently, you can get hydrogen containers with controlled yield of hydrogen when the temperature changes.

References

1. Gamburg D.Ju., Semenov V.P., Dubovkin N.F., Smirnov L.N.; Pod red. D.Ju. Gamburga, N.F. Dubovkina. *Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primeneniye*. [Hydrogen. Properties, production, storage, transport, use.] Ref. Book. Moscow, Himija Publ., 1989.
2. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel // *Acta Materialia*. 2012. № 60. P. 6814-6828.
3. Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. *Amorfnye metally*. [Amorphous metals.] Moscow: Metallurgija Publ., 1987.
4. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds // *J. of Less-Common Metals*. 1987. V. 131. P. 1-12.

5. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides // *J. of Less-Common Metals*. 1987. V. 131. P. 337-347.

6. Libowitz G.G., Macland A.J. Hydride formation by BCC solid solution alloys // *Materials Science Forum*. 1988. V. 31. P. 176-196.

7. Povetkin V.V., Kovenskij I.M. *Struktura jelectroliticheskikh pokrytij* [The structure of the electrolytic coatings]. Moscow: Metallurgija Publ., 1989.

8. Grankin Je.A., Shalimov Ju.N., Ostrovskaja E.N. The dependence of internal friction electrolytic chromium by modes electrocrystallisation // *Alternativnaja jenergetika i jekologija* [Alternative Energy and Ecology]. 2004. № 7. P. 12-18. (in Russian)

9. Novik A., Berri B. *Relaksacionnye javleniya v kristallah* [Relaxation phenomena in crystals]. Pod red. Je.M. Nadgornogo, Ja.M. Sojfera. Moscow: Atomizdat Publ., 1975.

10. Krishtal M. A., Piguzov Ju. V., Golovin S. A. *Vnutrennee trenie v metallah i splavah* [Internal friction in metals and alloys]. Moscow: Metallurgija Publ., 1964.

11. Aleksandrov L.N., Mordjuk V.S. *Vnutrennee trenie i fizicheskie svoystva tugoplavkih metallov*. [Internal friction and physical properties of refractory metals.] Saransk: Mordovian book publisher Publ., 1965.

12. Zvyagintseva A.V. Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Springer, 2008. P. 437-442.

13. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.

14. Zvjaginceva A.V. The dependence of the interaction of metals with hydrogen from the structure of electrochemical systems. *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Seriya «Biologija, himija»* [Scientific notes of Taurida National University. Vernadsky. Series «Biology, chemistry»]. 2013. Vol. 26 (65). № 4. P. 259-269. (in Russian)

15. Vlasov N.M., Zvjaginceva A.V. *Matematicheskoe modelirovanie vodorodnoj pronicaemosti metallov* [Mathematical modeling of the hydrogen permeability of metals]. Voronezh: Voronezhskiy Gos.Univ. Publ., 2012.

16. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Progoiaeva V.O. Effects of Deuterium Concentration on Deuterium Desorption Temperature Range from Ni-In Composites // *Scientific Journal. Proceedings of the international conference. nanomaterials: applications and properties*. 2013. Vol. 2, No. 1. 01NTF37(3pp).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

А.О. Дудолодов, О.А. Буряковская, М.С. Власкин, А.З. Жук, Е.И. Школьников

Объединенный институт высоких температур РАН
125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
Тел.: (495) 485-10-55, e-mail: nerfangorn@gmail.com; osminojishe@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 18.07.15 Заключение совета экспертов: 23.07.15 Принято к публикации: 28.07.15

Данная работа посвящена разработке научно-технических основ создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур.

Генерация водорода в условиях низких температур при окислении алюминия в воде или водных растворах осложняется формированием на его поверхности оксидной пленки, а также уменьшением скорости реакции при понижении температуры. Тем не менее, в данной работе приведены методы, позволяющие решить вышеуказанные проблемы. Эксперименты показали, что объем водорода, выделившегося при взаимодействии порошка активированного алюминия с водным раствором КОН, значительно выше, чем с растворами $ZnCl_2$ и $CaCl_2$. При $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень превращения алюминия для NaOH равна 94%, для КОН – 93%; при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: для NaOH – 36%, для КОН – 80%. Для раствора КОН при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$: 67 и 17% соответственно. При окислении гранул неактивированного алюминия в водном растворе соляной кислоты с добавлением соли $CuCl_2$ выделилось более 2120 мл водорода; для раствора $FeCl_3$ был зарегистрирован выход водорода порядка 70 мл при частичном замерзании раствора.

Ключевые слова: алюминий, низкотемпературное окисление, водные растворы, генерация водорода.

EXPERIMENTAL STUDY ON LOW-TEMPERATURE ALUMINIUM OXIDATION PROCESS ACCOMPANIED BY GENERATION OF HYDROGEN

A.O. Dudoladov, O.A. Buryakovskaya, M.S. Vlaskin, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov

Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Science
13, build. 2 Izhorskaya str., Moscow, 125412, Russia
Tel.: (495) 485-10-55, e-mail: nerfangorn@gmail.com; osminojishe@yandex.ru

Referred: 18.07.15 Expertise: 23.07.15 Accepted: 28.07.15

The present study is devoted to developing the concept of the power units using aluminium as an energy carrier and water as an oxidizing agent which are able to operate under low temperature conditions. In this paper there are given the methods allowing one to carry out a rapid reaction of aluminium oxidation involving generation of hydrogen at low temperatures below zero. In the experiments both granulated non-activated aluminium (the sizes of pellets are about 5 mm) and powdered aluminium activated by liquid eutectic on the basis of gallium Ga-In-Zn. The experimental data obtained demonstrated that hydrogen yield obtained in the reaction of activated aluminium with KOH water solution was considerably higher than these figures for $ZnCl_2$ and $CaCl_2$ solutions. At a temperature of $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aluminium conversion for NaOH solution is equal to 94%, for KOH – 93%; at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: for NaOH – 36%, for KOH – 80%. For KOH solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ these values are 67 and 17 % respectively. In the experiments on oxidation of non-activated aluminium in hydrochloric acid water solution in the presence of $CuCl_2$ oxidation of 2.5 g aluminium resulted in generation of 2120 ml hydrogen; for $FeCl_3$ solution hydrogen yield was equal to 70 ml with partial freezing of the solution.

Keywords: aluminium, low-temperature oxidation, water solution, generation of hydrogen.



Александр Олегович
Дудолодов
Alexander O. Dudoladov

Сведения об авторе: стажер-исследователь ОИВТ РАН.
Образование: РХТУ им. Менделеева (2014).
Область научных интересов: водородная энергетика, альтернативные неорганические энергоносители, микропористые материалы, адсорбция.

Information about the author: intern researcher in JIHT RAS.
Education: Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (2014).
Research area: hydrogen energy, alternative energy carriers, micro porous materials, adsorption.



Олеся Александровна
Буряковская
Olesya A. Buryakovskaya

Сведения об авторе: стажер-исследователь ОИВТ РАН.
Образование: МИФИ (2014), «Ядерные реакторы и энергетические установки».
Область научных интересов: энергетика, теплофизика, альтернативные неорганические энергоносители.

Information about the author: intern researcher in JIHT RAS.
Education: National research nuclear university «MEPhI» (2014).
Research area: energy, thermal physics, alternative energy carriers.



Михаил Сергеевич
Власкин
Mikhail S. Vlaskin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, зав. лабораторией энергоаккумулирующих веществ ОИВТ РАН.

Образование: МФТИ (2008).
Область научных интересов: системы аккумулирования энергии, транспортировка энергии и энергоносителей, водородная энергетика, неорганические энергоносители, гидротермальные технологии, нанотехнологии.
Публикации: более 20.

Information about the author: Ph.D. in Engineering Science, Chief of Laboratory of Energy Accumulating Materials in JIHT RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology (2008).
Research area: energy storage systems, transportation of energy and energy carriers, hydrogen energy, non-organic energy carriers, hydrothermal technologies, nanotechnology.
Publications: more than 20.



Андрей Зиновьевич
Жук
Andrey Z. Zhuk

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук по специальности «Теплофизика и молекулярная физика», руководитель Научно-исследовательского центра новых энергетических проблем ОИВТ РАН.

Образование: Московский гос. педагогический институт им. В.И. Ленина (1977).
Область научных интересов: энергетика, электрохимия, теплофизика, фазовые переходы, экстремальное состояние вещества.
Публикации: более 160, из них 3 монографии и 7 патентов.

Information about the author: Doctor of Physical and Mathematical Sciences with a degree in «Thermal physics and molecular physics», head of Institute for New Energetic Problems in JIHT RAS.

Education: Moscow State Pedagogical University (1977).
Research area: energy, electrochemistry, thermal physics, phase transition, extreme state of matter.
Publications: more than 160.



Евгений Иосифович
Школьников
Evgeniy I. Shkolnikov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, руководитель отдела алюмоэнергетики ОИВТ РАН.

Образование: Московский энергетический институт (1963).

Область научных интересов: водородная энергетика, возобновляемая энергетика, микропористые материалы, методы диагностики пористой структуры, альтернативные неорганические энергоносители, оксиды и гидроксиды алюминия, суперконденсаторы.

Публикации: более 80.

Information about the author: Doctor of Engineering Science, head of Department of Aluminum Energy in JIHT RAS.

Education: Moscow Power Engineering Institute (1963).

Research area: hydrogen energy, renewable energy, micro porous materials, pore structure diagnostic methods, alternative energy carriers, oxides and hydroxides of aluminum, supercapacitors.

Publications: more than 80.

Введение

В настоящее время Российская Федерация планирует расширять свое присутствие в Арктике. В связи с этим становится более актуальным вопрос энергообеспечения объектов инфраструктуры, которые будут функционировать в арктической зоне. Сейчас для автономного тепло- и электроснабжения в арктической зоне РФ используются, в основном, энергетические установки, использующие дизельное топливо. Однако данные установки имеют неудовлетворительные экологические характеристики и относительно малую эффективность преобразования химической энергии топлива в полезные виды энергии.

При условии решения проблем хранения и транспортировки перспективным энергоносителем для арктической зоны мог бы стать водород. При сжигании водорода не образуются вредные выбросы, а эффективность преобразования его химической энергии в полезные виды энергии может быть достаточно высокой. Однако водород имеет два серьезных недостатка: чрезвычайно малая плотность газа и его взрывоопасность. Другой неорганический энергоноситель, алюминий, который по энергетическому потенциалу близок к водороду, этих недостатков не имеет. По распространенности в природе он занимает первое место среди металлов и третье среди всех химических элементов. Сегодня стоимость водорода при крупных оптовых поставках лежит в диапазоне 2-5 долл./кг, в будущем возможно снижение верхнего предела цены до 3 долл./кг. Высшая теплота сгорания водорода в кислороде составляет 142 МДж/кг. Мировые цены на алюминий технической чистоты в настоящее время составляют 1,2-1,5 долл./кг. Энтальпия реакции окисления алюминия в кислороде с образованием окиси алюминия – 31,3 МДж/кг. Здесь необходимо отметить, что получаемые в ходе окисления алюминия водой продукты реакции (гидроксид и оксид алюминия) являются самостоятельными товарными продуктами. При условии их реализации стоимость алюминия как энергоносителя оказывается близкой к аналогичной величине для

водорода. При условии возвращения оксида алюминия в цикл производства металла отпадает необходимость в значительном расширении добычи бокситов и других алюмосодержащих ископаемых, по крайней мере, в условиях стабильного уровня потребления алюминия в качестве энергоносителя. Получение энергии обеспечивается при полной регенерации исходных компонентов (алюминия и воды) без выбросов токсичных компонентов в атмосферу. Если электролиз алюминия будет происходить за счет возобновляемой энергии гидроэлектростанций или других возобновляемых источников, функционирование «алюминиевой энергетики» не должно приводить к значительному увеличению негативного воздействия на окружающую среду. Наконец, широкое распространение энергоустановок, использующих в качестве энергоносителя алюминий и его сплавы, позволит энергетически эффективно решить проблему утилизации вторичного алюминия [1].

Данная работа посвящена разработке научно-технических основ создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур. Дополнительными преимуществами алюминия применительно к использованию его в качестве энергоносителя в арктической зоне являются его относительно высокая плотность энергии, удобство и безопасность хранения и транспортировки, а также возможность регенерации продуктов окисления алюминия (или безопасной утилизации на месте использования). В результате взаимодействия алюминия с водой выделяется тепловая энергия реакции и водород, химическая энергия которого может быть с высокой эффективностью преобразована в полезное тепло (например, с помощью инфракрасных горелок) или электрическую энергию (например, с помощью топливных элементов).

На сегодняшний день проведено большое количество исследований процессов генерации водорода в ходе реакции окисления алюминия в воде, водных растворах и водяном паре. Прямое окисление алю-



миния водой при стандартных условиях невозможно ввиду мгновенного образования на его поверхности оксидной пленки, а применение высокотемпературных методов окисления алюминия снижает экономическую эффективность его использования. Одной из актуальных проблем в этой области является проблема поиска методов активации алюминия, которые бы позволили провести его окисление в условиях, близких к стандартным.

Существует большое количество различных методов активации алюминия: изготовление нанопорошка алюминия, активированного солью NaCl [2]; использование активационных добавок, как-то: порошки кремния, графита, висмута, хлорида натрия [3]; добавление к порошку алюминия оксидов TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Bi_2O_3 , CuO ; амальгмирование алюминия растворами солей ртути [4]; активация алюминия галлами Ga-In-Sn-Zn и Ga-In (эффект Ребиндера) [5, 6]; использование активаторов на основе лития [7].

К настоящему времени опубликованы работы, посвященные генерации водорода путем окисления алюминия водой или различными водными растворами при атмосферном давлении и температурах, в основном, от комнатных (20-25 °C) до температур, близких к температуре кипения воды (90-95 °C). Ряд работ посвящен окислению алюминия при повышенных давлениях и температурах [8-11]. Каких-либо опубликованных материалов, в которых бы освещались процессы окисления алюминия при низких температурах, авторам данной статьи обнаружить не удалось.

Целями данной работы являлись разработка и исследование различных способов, позволяющих в течение короткого времени инициировать интенсивную реакцию окисления алюминия с выделением водорода при низких отрицательных температурах. Для этого был проведен ряд экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах, устойчивых к замерзанию при температурах до -40 °C. По результатам экспериментов был проведен анализ влияния температуры и состава реакционной системы на скорость окисления алюминия и выход водорода.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В экспериментах исследовалось окисление алюминия в виде гранул и алюминия в виде активированного порошка в различных водных растворах. Использовались гранулы алюминия (с содержанием алюминия не менее 99,96%) диаметром ~ 5 мм. Окисление алюминия в виде гранул проводилось для водных растворов KOH, HCl, $FeCl_3$.

Для приготовления порошка активированного алюминия в качестве исходного материала был использован игольчатый порошок алюминия (с химической чистотой 99,3%). Активация алюминия заключа-

лась в механическом измельчении гранул алюминия с добавкой галламы. Для приготовления галламы использовались галлий (с химической чистотой 99,9999%), индий (с химической чистотой 99,999%) и цинк (с химической чистотой 99,96%) в соотношении 60:20:20 соответственно. Измельчение проводилось в шаровой мельнице S 100 Retsch в течение 10 минут при скорости вращения 550 об/мин в атмосфере аргона.

Экспериментальная установка

Исследования процессов окисления алюминия в виде гранул и алюминия в виде активированного порошка в водных растворах, имеющих низкую температуру замерзания, с целью определения количества выделившегося водорода проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. Реактор, выполненный из стекла Simax, имеет рубашку, вход и выход которой соединены с криотермостатом, который обеспечивает постоянство температуры в реакторе. Внутри реактора находится мешательный элемент, реактор находится на подставке магнитной мешалки, которая регулирует скорость вращения мешательного элемента, задавая интенсивность перемешивания. Выделяющийся в процессе окисления водород по силиконовым трубкам поступает к измерителям расхода газа Bronkhorst. При проведении эксперимента термометром сопротивления регистрируется температура среды. Показания обоих приборов передаются на компьютер для визуализации получаемых данных в режиме реального времени.

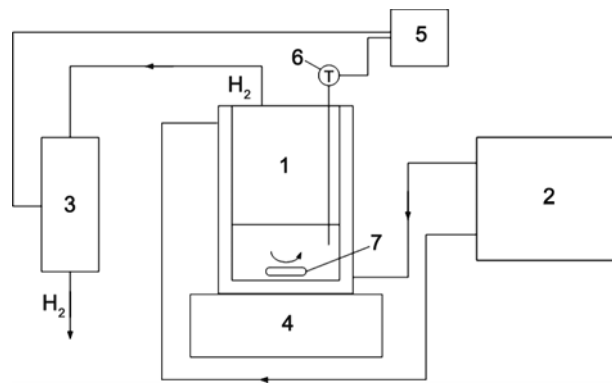


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процессов окисления алюминия в водных растворах, имеющих низкую температуру замерзания, в изотермическом режиме:

1 – стеклянный реактор; 2 – криотермостат; 3 – измеритель расхода газа; 4 – магнитная мешалка; 5 – компьютер; 6 – термометр сопротивления; 7 – мешательный элемент

Fig. 1. The scheme of the experimental arrangements used for investigations on oxidation of aluminium in water solutions with low freezing temperature in an isothermal mode: 1 – glass reactor; 2 – cryothermostat; 3 – flow meter; 4 – magnetic mixer; 5 – computer; 6 – resistance temperature detector; 7 – stir bar

Методика проведения экспериментов

В каждом эксперименте в реактор заливалось 300 мл раствора. После этого с помощью криотермостата реактор охлаждался до заданной температуры. После

установления в реакторе заданной температуры в реактор добавлялся алюминий. В экспериментах с алюминием в виде гранул в реактор помещалось около 2,5 г энергоносителя. В экспериментах с алюминием в виде активированного порошка в реактор засыпалось 0,25 г энергоносителя. После добавки алюминия реактор герметизировался и выдерживался в изотермическом режиме в течение трех часов. Все это время измерителем расхода газа регистрировался объем образующегося в реакторе газа.

Результаты и их обсуждение

Перед непосредственным рассмотрением результатов данной работы предлагается вспомнить основные закономерности процесса окисления алюминия. Химическая стойкость алюминия обуславливается образованием на его поверхности тончайшей, но плотной беспористой пленки окиси алюминия (толщина пленки окиси алюминия может достигать 100 нм). На коррозионную активность алюминия влияют следующие факторы: чистота металла, состав коррозионной среды, температура, pH среды – инертная оксидная пленка образуется только в интервале pH от 3 до 9, она устойчива в водных растворах, в которых уровень pH составляет 4,5-8,5 [12].

Сцепление окисной пленки с алюминием в местах нахождения примесей в металле значительно уменьшается, и эти места уязвимы для коррозии. Скорость коррозии алюминия значительно увеличивается при наличии в нем примесей меди, галлия и рения [13].

Алюминий неустойчив к действию кислот (исключение – концентрированные азотная и серная). При взаимодействии с такими кислотами, как соляная (HCl), бромистоводородная (HBr) и плавиковая (HF), алюминий и его сплавы активно корродируют. Оксидная пленка на поверхности алюминия и его сплавов разрушается под воздействием щелочей, и он вступает в реакцию с водой с выделением водорода и образованием алюминатов.

При механохимической активации алюминия имеет место эффект Ребиндера, представляющий собой изменение механических свойств твердых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной энергии тела. Проявление эффекта Ребиндера при контакте твердого металла или сплава с жидким металлом довольно распространено, подверженные ему пары металл (сплав)-расплав металла включают следующие: цинк-олово, сталь-индий, сталь-кадмий, алюминий-галлий. Таким образом, при покрытии алюминия расплавом происходит его растрескивание, при этом трещины заполняются расплавом, вытесняющим оксидный покров с межзеренных поверхностей алюминия. Далее под воздействием механической обработки алюминий превращается в порошок, частицы которого покрыты галлами. После такой обработ-

ки алюминий способен вступать в реакцию с водой и водными растворами щелочей и солей [14].

Эксперименты с алюминием в виде активированного порошка

Влияние раствора

Одним из главных критериев выбора раствора в данной работе была достаточно низкая температура его замерзания. В табл. 1 приведены характеристики растворов, использовавшихся в работе.

Таблица 1
Используемые в работе водные растворы
Table 1
Employed water solutions

Растворяемое вещество	Концентрация, г/100 г H ₂ O	T _{замерз.} , °C
CaCl ₂	43,9	-50
ZnCl ₂	104,1	-62
NaOH	20,6	-28
KOH	51,7	-78
FeCl ₃	49,5	-55
HCl	28,2	-60

На рис. 2 представлены результаты экспериментов по окислению порошка активированного алюминия при -40 °C в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора). Представленный на рис. 2 график зависимости объема выделившегося в реакторе газа от времени показывает, что порошок активированного алюминия окисляется в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH при -40 °C с образованием водорода. В экспериментах, проведенных в аналогичных условиях с порошком неактивированного алюминия, образования газа в реакторе обнаружено не было. В результате сравнения результатов экспериментов, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что объем водорода, выделившегося при взаимодействии алюминия с водным раствором гидроксида калия, значительно выше, чем с растворами хлорида цинка и хлорида кальция. Во всех экспериментах наблюдается индукционный период, после которого реакция начинает протекать более интенсивно. Результаты данной серии экспериментов показывают, что помимо состава и способа получения активированного алюминия существенное влияние на скорость выделения водорода в реакции окисления алюминия в водном растворе при низких отрицательных температурах может оказывать состав раствора.

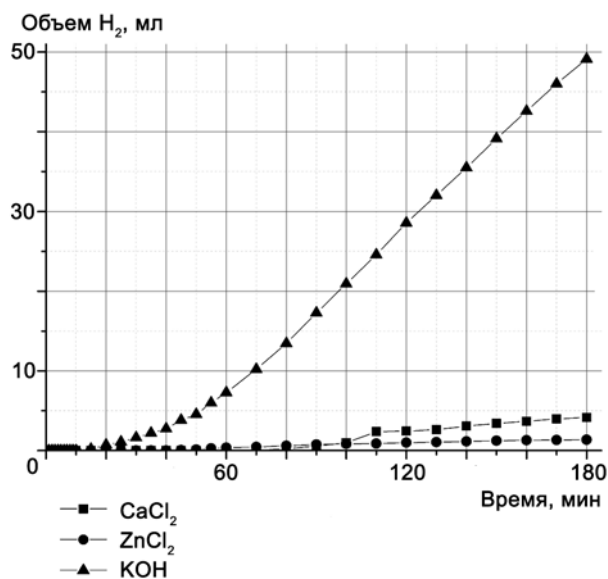


Рис. 2. График зависимости объема выделившегося водорода от времени при окислении порошка активированного алюминия в водных растворах CaCl_2 , ZnCl_2 , KOH при -40°C (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора)

Fig. 2. Hydrogen yield in the reaction of powdered activated aluminium with CaCl_2 , ZnCl_2 , and KOH water solutions (0.25 g of powdered activated aluminium per 300 ml of solution) at -40°C

Влияние температуры

Значительное влияние на протекание реакции окисления алюминия в водных растворах, безусловно, оказывает температура.

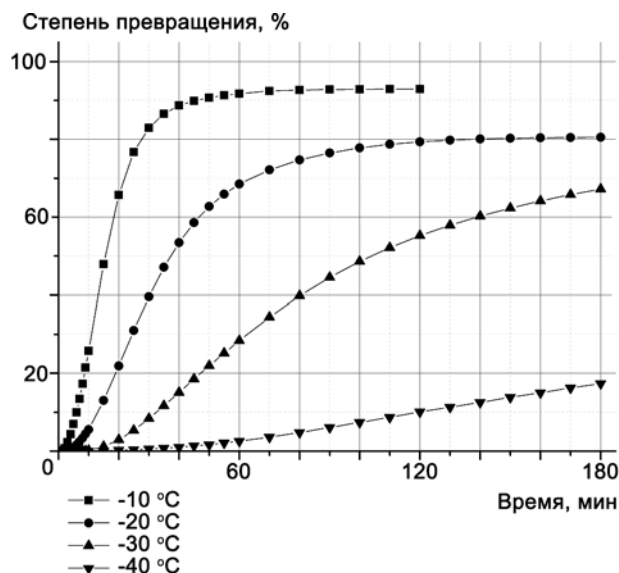


Рис. 3. График зависимости степени превращения алюминия от времени при окислении в водном растворе KOH в интервале температур $-40 \div -10^\circ\text{C}$

Fig. 3. Aluminium conversion degrees in the reaction of powdered activated aluminium with KOH water solution at temperatures from -40 to -10°C

Для изучения влияния температуры на скорость окисления порошка активированного алюминия при низких отрицательных температурах была проведена серия экспериментов в водном растворе KOH в интервале температур $-40 \div -10^\circ\text{C}$ (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора).

Результаты данной серии экспериментов в виде графиков зависимости степени превращения алюминия от времени представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что с увеличением температуры степень превращения алюминия растет. Причем со снижением температуры от -30°C до -40°C эта величина уменьшается существенно – с 67 до 17%. Аналогичные эксперименты были проведены в водном растворе NaOH в интервале температур $-20 \div -10^\circ\text{C}$. Результаты данных экспериментов представлены на рис. 4.

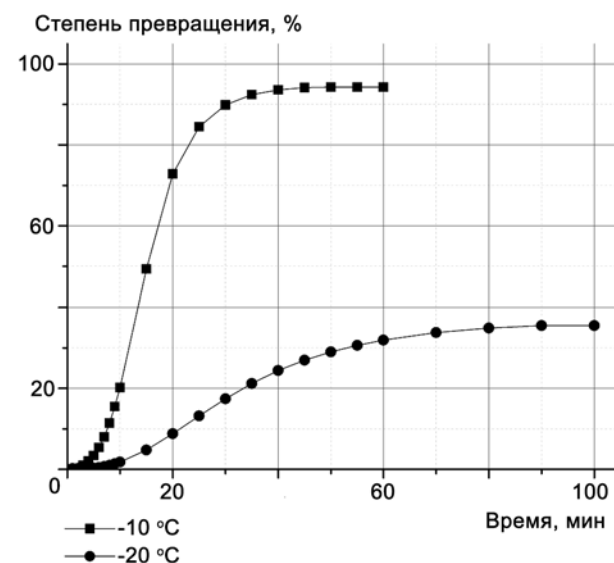


Рис. 4. График зависимости степени превращения алюминия от времени при окислении в водном растворе NaOH в интервале температур $-20 \div -10^\circ\text{C}$

Fig. 4. Aluminium conversion degrees in the reaction of powdered activated aluminium with NaOH water solution at temperatures from -20 to -10°C

Из сравнения результатов экспериментов по окислению порошка активированного алюминия в водных растворах KOH (рис. 3) и NaOH (рис. 4) можно видеть, что окисление активированного алюминия в растворе гидроксида калия идет более активно. Кроме того, водные растворы гидроксида натрия не обладают достаточно низкой температурой заморозания.

В табл. 2 представлены количественные результаты экспериментов, такие как степень превращения алюминия (в %), а также максимальная скорость выделения водорода (мл/мин) в эксперименте. Из результатов, представленных в таблице, видно, что при температуре -10°C степень превращения алюминия, в водном растворе как KOH , так и NaOH , превышает 93%. Максимальная скорость выделения водорода в

эксперименте с NaOH при температуре -10°C превышает аналогичный показатель для KOH. При температуре -20°C степень превращения алюминия в водном растворе NaOH существенно снижается, до 36%, тогда как для KOH степень превращения алюминия остается достаточно высокой и составляет 80%. Степень превращения алюминия в водном растворе KOH при температуре -30°C составляет 67%, что превышает степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при температуре -20°C .

Таблица 2

Выход H_2 (V_{H_2}) и степень превращения алюминия в водных растворах KOH и NaOH при различных температурах (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора)

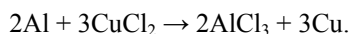
Table 2

Yield of H_2 (V_{H_2}) and aluminium conversion for KOH and NaOH water solutions at different temperatures (0.25 g of powdered activated aluminium per 300 ml of solution)

Раствор	Температура, $^{\circ}\text{C}$	V_{H_2} , мл	Степень превращения алюминия, %	Максимальная скорость выделения H_2 , мл/мин
NaOH	-10	264	94	17
	-20	100	36	2,3
KOH	-10	260	93	12,7
	-20	225	80	5,2
	-30	192	67	2
	-40	49	17	0,4

Эксперименты с гранулами алюминия

Как известно, при комнатных температурах даже неактивированный алюминий активно реагирует с водным раствором CuCl_2 , в результате чего часть алюминия участвует в реакции обмена:



Данная реакция сопровождается выделением большого количества тепла, в результате ее протекания часть алюминия переходит в раствор, а медь, в свою очередь, осаждается; другая часть алюминия реагирует с водой, в результате чего происходит выделение водорода:



Водный раствор FeCl_3 взаимодействует с алюминием схожим образом, но несколько менее интенсивно. Ввиду того, что реакции обмена с данными солями протекают при комнатных температурах с очень высокой интенсивностью и сопровождаются значительным нагревом, было решено исследовать окисление алюминия в присутствии данных солей в условиях низких температур.

Исследования процессов окисления алюминия в присутствии в растворе солей CuCl_2 и FeCl_3 были выполнены с использованием алюминия в виде гранул (2,5 г алюминия в виде гранул на 300 мл раствора). Для исследования эффекта от добавления данных солей в водный раствор вначале были проведены эксперименты по окислению гранулированного алюминия при -40°C в водных растворах KOH и HCl. Выделения водорода в этих экспериментах зарегистрировано не было. Однако после добавления в раствор соляной кислоты небольшого количества соли CuCl_2 (2,5 г соли на 300 мл раствора) началось относительно интенсивное (по сравнению с другими комбинациями) протекание реакции окисления алюминия с выделением водорода. Зависимость объема выделившегося водорода от времени для данного случая представлена на рис. 5. На основании данной зависимости можно сделать вывод о том, что даже при низких температурах реакция окисления алюминия протекает довольно динамично. Время выхода на «стационарный режим» (установление практически постоянной скорости генерации водорода) составляет примерно 20 мин. Спустя 300 мин реакции в результате окисления 2,5 г алюминия выделилось свыше 2000 мл водорода. Стоит отметить, что спустя 300 мин реакция еще не перешла в стадию затухания и водород продолжал образовываться со скоростью, близкой к средней скорости образования водорода в этом эксперименте.

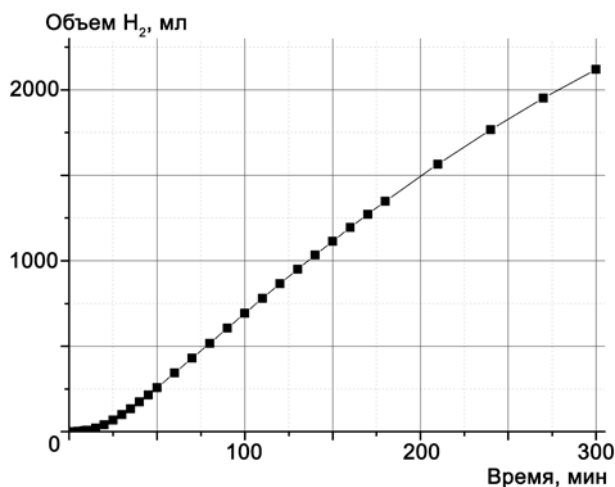


Рис. 5. Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли CuCl_2 (2,5 г алюминия в виде гранул и 2,5 г соли на 300 мл раствора)

Fig. 5. Hydrogen yield in the reaction of granulated non-activated aluminium with hydrochloric acid water solution in the presence of CuCl_2 (2.5 g of granulated aluminium and 2.5 g of salt per 300 ml of solution)

Была также получена зависимость выделения водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе FeCl_3 . Несмотря на то, что в процессе охлаждения раствор частично замерз, небольшое выде-

ление водорода наблюдалось. Зависимость объема выделившегося водорода от времени для данного случая изображена на рис. 6. Данная зависимость демонстрирует довольно медленное протекание реакции окисления алюминия.

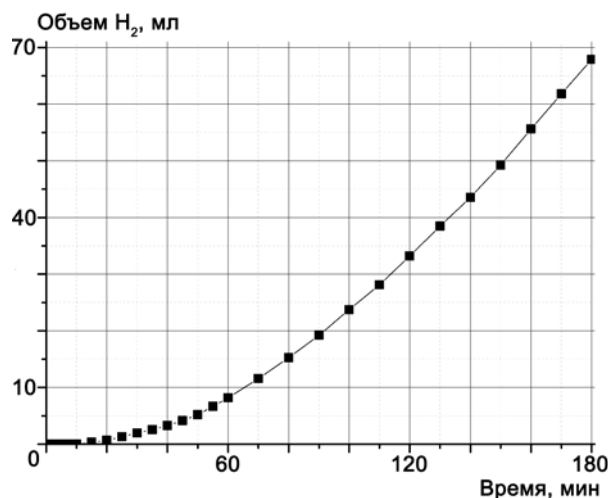


Рис. 6. Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе FeCl_3 (2,5 г алюминия в виде гранул на 300 мл раствора)

Fig. 6. Hydrogen yield in the reaction of granulated non-activated aluminium with FeCl_3 water solution (2.5 g of granulated aluminium per 300 ml of solution)

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что для реализации окисления алюминия при низких температурах наиболее перспективными являются два подхода: окисление механохимически активированного порошка алюминия раствором щелочи и окисление гранул неактивированного алюминия в растворе, содержащем CuCl_2 , устойчивом к замерзанию. Дальнейшие исследования будут направлены на подбор растворов-окислителей, которые, с одной стороны, будут обеспечивать эффективное окисление алюминия при низких температурах, а с другой стороны, будут менее химически агрессивны по сравнению с растворами щелочей и кислот.

Закключение

В работе был проведен ряд экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах, устойчивых к замерзанию при температурах до -40°C . В экспериментах использовался как неактивированный алюминий в виде гранул (размером около 5 мм), так и алюминий, активированный галломой состава Ga-In-Zn.

В экспериментах по окислению порошка активированного алюминия в водных растворах CaCl_2 , ZnCl_2 , KOH, NaOH было установлено, что наилучшими окислительными свойствами (по отношению к активированному алюминию) из вышеперечисленных растворов обладает раствор KOH. Степень превращения алюминия в водном растворе KOH при температуре -30°C составила 67%, что превышает степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при температуре -20°C (36%). Степень превращения в растворе KOH при температуре -40°C составила 17%.

В экспериментах по окислению алюминия в виде гранул наилучший результат был получен при использовании гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли CuCl_2 . Спустя 300 мин реакции в результате окисления 2,5 г алюминия выделилось свыше 2120 мл водорода.

Полученные на данном этапе результаты доказали потенциальную реализуемость идеи создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур. В результате исследований при низких температурах была показана возможность получения водорода путем окисления алюминия в водных растворах при температурах до -40°C , что означает потенциальную возможность создания таких энергоустановок.

Тем не менее, для развития данной работы необходим дальнейший поиск методов интенсификации процесса окисления алюминия в условиях низких температур.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 15-08-9947015) и Гранта президента РФ МК-7210.2015.8.

Список литературы

1. Клейменов Б.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В., Низовцев В.Е. Перспективы развития водородной энергетики на основе алюминия // ИНФОРМОСТ радиоэлектроника и телекоммуникации. 2005. № 3(39). С. 58-60.

References

1. Klejmenov B.V., Mazalov Ū.A., Berš A.V., Nizovcev V.E. Perspektivy razvitiâ vodorodnoj énergetiki na osnove alûminiâ // INFORMOST radioelektronika i telekommunikacii. 2005. № 3(39). S. 58-60.

2. Babak Alinejad, Korosh Mahmoodi. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 7934-38.
3. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5227-32.
4. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. A Review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 229. P. 133-40.
5. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3073-76.
6. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 16382-87.
7. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 10898-904.
8. Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Власкин М.С., Мазалов Ю.А., Школьников Е.И. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48, № 6. С. 908-915.
9. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z. Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *International J. Hydrogen energy*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 1888-1894.
10. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 20. P. 8828-8835.
11. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15, № 9. P. 4611-4623.
12. Синявский В.С., В Устьянцев.У. Защита от коррозии бурильных труб из алюминиевых сплавов. М.: Недра, 1976.
13. Путилова И.Н., Бalezin С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1958.
14. Щукин Е.Д. Эффект Ребиндера. Международный ежегодник «Наука и человечество». 1970. С. 337-367.

2. Babak Alinejad, Korosh Mahmoodi. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 7934-38.
3. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5227-32.
4. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. A Review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 229. P. 133-40.
5. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3073-76.
6. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 16382-87.
7. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 10898-904.
8. Berš A.V., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Vlaskin M.S., Mazalov Ů.A., Škol'nikov E.I. Issledovanie processov generacii parovodorodnoj smesi v reaktore gidrotermal'nogo okisleniã alũminiã dlã ãnergetičeskikh ustanovok // *Teplofizika vysokih temperatur*. 2010. T. 48, № 6. S. 908-915.
9. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z. Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *International J. Hydrogen energy*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 1888-1894.
10. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 20. P. 8828-8835.
11. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15, № 9. P. 4611-4623.
12. Sinãvskij V.S., V Ust'ãncev.U. Zašita ot korrozii buril'nyh trub iz alũminievych splavov. M.: Nedra, 1976.
13. Putilova I.N., Balezin S.A., Barannik V.P. Inhibitory korrozii metallov. M.: Goshimizdat, 1958.
14. Šukin E.D. Ěffekt Rebintera. Meždunarodnyj eždгодnik «Nauka i ãeloveãstvo». 1970. S. 337-367.

Транслитерация по ISO 9:1995



ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Б.Д. Бабаев

Дагестанский государственный университет
Республика Дагестан, 367025 Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а
Тел.: 8(988)4689985, e-mail: bdbabaev@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 18.07.15 Заключение совета экспертов: 23.07.15 Принято к публикации: 28.07.15

В статье предлагается новый возобновляемый концентрационный гальванический элемент, который включает два одинаковых электрода, погруженных в раствор разных концентраций, отличающийся тем, что один из электродов погружается в русло реки у его стока в море или океан, а другой электрод погружается в соленую морскую воду. Получаемый постоянный ток используется для получения водорода из морской воды в электролизере. Приведен конкретный пример исполнения на стоке реки Сулак в Каспийское море.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, концентрационный гальванический элемент, первичная батарея, разность потенциалов, электрод, электролиз, водород.

RENEWABLE CONCENTRATION GALVANIC CELL AND ITS USE FOR OBTAINING HYDROGEN

B.D. Babaev

Daghestan State University
43a Gadzhieva str., Makhachkala, 367025, Daghestan, Russia
Tel.: 8(988)4689985, e-mail: bdbabaev@yandex.ru

Referred: 18.07.15 Expertise: 23.07.15 Accepted: 28.07.15

The paper proposes a new renewable concentration galvanic element, which includes two identical electrode immersed in a solution of different concentrations, wherein one of the electrodes is immersed in the bed of the river at its outflow into the sea or ocean, and the other electrode is immersed in salt water. The resulting direct current is used to produce hydrogen from sea water in the electrolytic cell. Some specific example of the execution flow of the Sulak river into the Caspian sea.

Keywords: renewable energy, concentration galvanic cell, primary battery, the potential difference, electrode, electrolysis, hydrogen.



Баба Джабраилович
Бабаев
Baba D. Babaev

Сведения об авторе: доцент каф. «Возобновляемые источники энергии» ДГУ.

Образование: Московский инженерно-строительный институт (МИСИ) (1982).

Область научных интересов: химические методы преобразования и аккумулирования энергии.

Публикации: 126 статей и 15 патентов.

Information about the author: associate professor, Dagestan State University.

Education: Moscow Engineering and Construction Institute (1982).

Research area: chemical methods for the conversion and energy storage.

Publications: 126 articles and 15 patents.

Введение

Поиску новых энергоемких теплоаккумулирующих материалов при использовании возобновляемых источников энергии в последнее время уделяется большое внимание [1, 2]. Одним из основных материалов, используемых в комбинированных системах энергоснабжения от возобновляемых источников энергии, является водород. Водород – энергоемкое химическое топливо, и продуктом сгорания водорода является только вода, что важно с точки зрения влияния на окружающую среду.

Существуют разные физические и химические способы получения водорода. Наиболее распространенным и глубоко исследованным электрохимическим методом получения водорода является электролиз. Он позволяет получать газ чистотой до 99,9%. Но расход энергии от традиционных источников на его получение превышает энергоемкость. И он может быть экономически выгоден при невысокой стоимости электроэнергии.

Поэтому важное значение имеет использование для получения водорода дешевых и альтернативных возобновляемых источников энергии.

Теоретический анализ

Как известно, источником получения постоянного тока служит концентрационный гальванический элемент, состоящий из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, но с разной концентрацией [3].

Медный электрод, погруженный в разбавленный раствор ионов Cu^{2+} (a_2), приобретает при этом потенциал, менее положительный по отношению к раствору, чем электрод, погруженный в более концентрированный раствор (a_1).

Потенциалы электродов в этом случае, соответственно, равны:

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2} \lg a_1; \quad \varphi_2 = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2} \lg a_2.$$

ЭДС такой цепи (без учета диффузионного потенциала φ_d) будет определяться согласно уравнению Нернста [3]:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2,3RT}{n} \lg \frac{a_1}{a_2}. \quad (1)$$

Недостатком такого (гальванического элемента) способа получения постоянного тока является трудоемкость приготовления растворов разных концентраций, выравнивание концентрации со временем, когда гальванический элемент перестает давать ток.

Задачей был поиск новых способов получения постоянного тока, где использовались бы существующие возобновляемые природные источники в качестве компонентов гальванического элемента.

Это повысит его ресурс, время непрерывной работы, и при этом нет необходимости приготовления растворов разных концентраций.

Один из таких способов заключается в том, что один электрод погружается в русло реки у его стока в море или океан, а другой электрод погружается в соленую морскую воду [4].

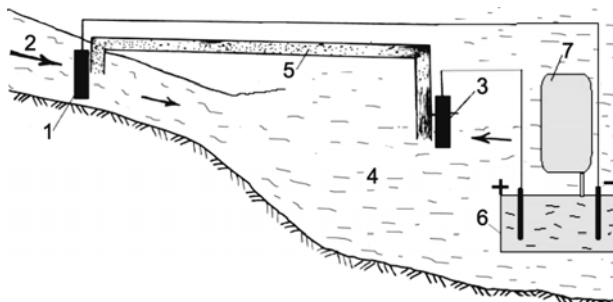


Схема возобновляемого концентрационного гальванического элемента и получения водорода
The scheme of renewable concentration galvanic cell and hydrogen production

На рисунке схематически показан концентрационный гальванический элемент, состоящий из электрода 1, погруженного в русло реки 2, электрода 3, погруженного в море 4, и электролитического ключа 5, заполненного раствором KCl , электролизер 6 для электролиза воды и газгольдер 7 для хранения водорода.

Конкретный пример выполнения гальванического элемента

Теоретически минимальное напряжение, при котором начинается разложение воды, равно напряжению гальванической ячейки при стандартных условиях 1,23 В, а на практике – 1,44 В.

Если электрод 1 погрузить в русло реки Сулак, суммарное содержание ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ + K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_2^-) которой согласно [5] в фазе весенне-летнего половодья при наименьшей водности фазы по расходу воды составляет 0,2377 г/л, а электрод 2 в морскую воду Каспийского моря, суммарное содержание тех же ионов которой, по данным Госкомитета по природе и природопользованию, составляет 12,776 г/л, то ЭДС такой цепи при стандартных условиях (температура 25 °С и 1 атм) будет (без учета диффузионного потенциала φ_d) согласно (1) равна

$$E = \frac{2,3RT}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \approx \frac{0,059}{2} \lg \frac{12,776}{0,2377} \approx 0,03 \lg 53,8 \approx 0,05 \text{ В.}$$

Это подтверждается и проведенными на месте исследованиями.

Подсоединив последовательно 30 таких элементов в батарейку, получим напряжение 1,5 В непрерывно, которое можно использовать для электролиза морской воды и получения водорода (см. рисунок).

Заключение

Таким образом, предлагаемый возобновляемый источник постоянного тока обеспечивает использование существующих возобновляемых природных источников энергии в качестве компонентов гальванического элемента. И полученный постоянный ток можно использовать для электролиза морской воды и получения водорода – энергоемкого топлива. Использование данного метода повышает время работы гальванического элемента и снижает энергозатраты на получение водорода.

Список литературы

1. Соренсен Б. Преобразование, передача и аккумуляция энергии: Учебно-справочное руководство. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011.
2. Бабаев Б.Д. Принципы теплового аккумулярования и используемые теплоаккумулирующие материалы // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 5. С. 760-776.
3. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М., 1963. С. 173-174.
4. Бабаев Б.Д. Способ получения постоянного тока. А.с. № 73200400092. ФГУП «ВНТИЦ».
5. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 9, В. 3 / Под ред. Н.М. Алюшинской, П.С. Кузина, В.В. Куприянова. Л.: Гидрометеорологическое изд-во. 1966. С. 294.

References

1. Sorensen B. Preobrazovanie, peredača i akumulirovanie ènergii: Učebno-spravočnoe rukovodstvo. Dolgoprudnyj: Izdatel'skij dom «Intellect», 2011.
2. Babaev B.D. Principy teplovogo akkumulirovaniâ i ispol'zuemye teploakkumuliruûšie materialy // Teplofizika vysokih temperatur. 2014. T. 52, № 5. S. 760-776.
3. Levin A.I. Teoretičeskie osnovy èlektrohimii. M., 1963. S. 173-174.
4. Babaev B.D. Sposob polučeniâ postoânno go toka. A.s. № 73200400092. FGUP «VNTIC».
5. Resursy poverhnostnyh vod SSSR. T. 9, V. 3 / Pod red. N.M. Alûšinskoj, P.S. Kuzina, V.V. Kupriânova. L.: Gidrometeorologičeskoe izd-vo. 1966. S. 294.

Транслитерация по ISO 9:1995



СИСТЕМНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ И ЛОКАЛЬНО-ИНДИВИДУАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИФИЦИРОВАННЫМИ РАСТЕНИЕВОДЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДСТВАМИ

А.М. Башилов, В.А. Королев

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)
109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2
Тел.: (499)-171-05-51, (499)-171-15-11, факс: (499)-171-51-01, e-mail: vieshvk@yandex.ru, www.viesh.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Системно-организованные, локально-индивидуализированные агротехнологии предусматривают на земельном угодье, разделенном на приоритетные зоны, одновременное параллельное и взаимосвязанное выполнение комплекса технологических операций по производству продукции растениеводства: операций по подготовке семян агрокультуры, выращиванию рассады, закладке рассады в почву, возделыванию агрокультуры, стимуляции ее развития. Взаимодействие между выполняемыми процессами осуществляется в режиме реального времени с возможностью необходимых корректировок процессов в ходе их выполнения. Значительная часть технологических операций реализуется без оказания негативных воздействий на агрокультуру, почву и окружающую среду, с малыми затратами энергии.

Ключевые слова: агротехнологическая система, системно-организованная агротехнология, математическая модель, объект аграрного производства, биоинформационное взаимодействие агрокультур, локально-индивидуализированное управление.

SYSTEMATICALLY ORGANIZED AND LOCALLY-INDIVIDUALIZED MANAGEMENT PRINCIPLES ELECTRIFIED AGRICULTURAL PRODUCTIONS

A.M. Bashilov, V.A. Korolev

The All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)
2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 109456, Russia
Tel.: (499)-171-05-51, (499)-171-15-11, fax: (499)-171-51-01, e-mail: vieshvk@yandex.ru. www.viesh.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

Systemically integrated agricultural technologies include land area, divided into priority zones, the simultaneous parallel and interconnected implementation of complex technological operations on production of crop production: agriculture seeds preparation operations, growing seedlings, seedlings in soil cultivation agriculture, stimulation of its development. Interaction between running processes is done in real time with the possibility of the necessary adjustments during their implementation processes. A large portion of manufacturing operations implement without causing negative impacts on the agrarian culture, soil and environment, with low cost energy.

Keywords: agrotechnological system, system-organized agrotechnology, mathematical model, object of agricultural production, bioinformatic interaction agricultures, locally-individualized control.



*Алексей Михайлович
Башилов
Alexey M. Bashilov*

Сведения об авторе: д-р. техн. наук, профессор, зав. лабораторией ВИЭСХ.
Профессиональный опыт – более 30 лет.

Образование: Московский институт инженеров сельскохозяйственного производства им. В.П. Горячкина (1973).

Область научных интересов: агротехнологии, техническое зрение.

Публикации: более 200.

Information about the author: doctor of the technical sciences, professor, head of the laboratory VIESH. Professional experience – more than 30 years.

Education: Moscow Institute of Agricultural Engineers named V.P. Goryachkin (1973).

Research area: agrarian technologies, technical vision.

Publications: more than 200.



Владимир
Александрович
Королев
Vladimir A. Korolev

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией ВИЭСХ. Профессиональный опыт – более 30 лет.
Образование: Фрунзенский политехнический институт (1971).
Область научных интересов: математика, компьютерные технологии.
Публикации: более 230.

Information about the author: candidate of technical sciences, assistant professor, head of the laboratory VIESH. Professional experience – more than 30 years.
Education: Frunze Polytechnic Institute (1971).
Research area: mathematics, computer technologies.
Publications: more than 230.

Введение

Основа современной теории проектирования оптимального управления аграрным производством – общесистемный динамический адаптивный подход, необходимый для описания природных и техногенных процессов обмена и преобразования энергии, вещества, информации в составе агротехноценозов (АТЦ) как единый управляемый процесс. Протекающие самоорганизующиеся природные и не самоорганизующиеся (осознанно организованные) техногенные процессы в АТЦ взаимосвязаны при масштабном приоритете первых [1, 2].

Системный синтез-анализ многокомпонентных сложных образований, подобных АТЦ, предусматривает их композицию-декомпозицию с сохранением свойств целого (системы), в соответствии с принципами физичности, моделируемости, целесообразности [3]. Структура АТЦ, предусматривающая деление его на биоценозы (БЦ) и техноценозы (ТЦ), хотя и соответствует реальности, неудобна при решении практических задач управления процессами производства агропродукции и требует более глубокой декомпозиции.

Техноценозы устойчивы в развитии, их построение подчинено объективно существующим закономерностям формирования технических систем [3]. Элементы ТЦ, как правило, самостоятельные динамические системы, рассредоточены в пространстве. Их функционирование распределено во времени и происходит в среде неуправляемых стохастических параметров, в условиях неполного использования информационно-интеллектуальных ресурсов.

Общим недостатком реализуемых сегодня агротехнологий является слабая взаимосвязь между отдельными технологическими операциями процессов возделывания агрокультуры. Выполняемые в ТЦ операции, хотя и взаимосвязаны общей технологией, отображаются в технологических картах как самостоятельные или влияющие друг на друга опосредованно и незначительно. При этом реализуются они многочисленными специальными рабочими машинами через самостоятельные управляющие воздействия.

Ощутимо отсутствие обратной связи между группами (этапами) технологических операций (подготовка семян и селекция агрокультуры, выращивание рассады, закладка рассады в почву, возделывание агрокультуры и др.), затруднены мероприятия по замене сортов (видов, гибридов) агрокультуры на более продуктивные, работы по селекции агрокультур растягиваются во времени. Вследствие этого эффективность технологических процессов на сельскохозяйстве не достигает максимально возможных значений, материальные затраты и затраты технологических и энергетических ресурсов завышены, а интеллектуальных занижены.

Высокоэффективным техноценозам должны быть присущи искусственные технико-технологические адаптивные функции опережающего отражения действительности, формирования алгоритмов достижения требуемых потребительских целей в заданном целелогическом направлении. В этих условиях важна роль превентивно опережающего приспособляющегося управления элементов техногенной части АТЦ, прогноза развития самоорганизующихся процессов в структурах биоценозов. Приспособительные способности техногенного оборудования к биоэко-технологиям отражают логические соотношения адаптивных актов сохранения наследуемости выполняемых операций и эволюции конкретных видов сельскохозяйственной продукции. Повторяемость процедур в циклах технологических операций усиливает качество адаптации приобретаемых на практике технологических знаний и опыта к системно-организованной базе знаний, реальной производственной базе [4-7].

Модели системно-интегрированных агротехноценозов

Принципиально важно при управлении системно-интегрированными технологиями применять адекватные удобные в применении математические модели. Расчетные биотехноэнергетические модели АТЦ при реализации конкретных задач производства должны:



- генерировать множества значений контрольных характеристик объекта аграрного производства (ОАП), а также параметров элементов ТЦ, всех стадий вегетации растений и этапов технологических процессов с учетом действия случайных возмущений макросреды (климатических и почвенных условий и т.п.) и реализуемой стратегии формирования урожая;
- отражать взаимосвязи и предысторию, среднесезонную перспективу всех составляющих процессов;
- прогнозировать продуктивность растений и качество урожая, зависимость их от управляемых процессов;
- предлагать превентивно-упреждающие команды управления;
- обеспечивать максимальное использование природных источников энергии (эксергии солнечного излучения, водного потенциала и т.д.), оценивать расход энергетических, сырьевых и материальных ресурсов с учетом технологических и технических реализаций АТЦ.

Сложные динамические образования, подобные агроэкологическим природным системам, при моделировании идеализируют: в условиях решаемой системной задачи выделяют определяющие и отбрасывают второстепенные свойства явлений, процессов, устройств. Практически не снижая точности результатов, описывая системы, их разбивают на взаимодействующие друг с другом и обменивающиеся ресурсами, энергией и информацией упорядоченные множества функционально ориентированных элементов. Если использовать этот принцип для АТЦ, можно допустить следующее:

- при разделении выполняемых технологических процессов и устройств АТЦ на относительно независимые процессы и компоненты следует повышать степень детализации отдельных элементов его технической части и соответствующих им процессов;
- изменение, преобразование и развитие процессов в ТЦ подчиняются объективным закономерностям, подобным по структуре, изменениям и взаимодействиям в БЦ;
- инерционные во времени изменения характеристик ОАП, внешних управлений, функциональных параметров элементов ТЦ описываются стандартными математическими функциями (линейной, экспоненциальной, гармонической, технического оптимума) или могут быть скомпонованы из отрезков этих функций.

Данные допущения практически основательны. Первое – обосновано необходимостью выполнять в период возделывания растений определенную (типовую) последовательность технологических операций (подготовка почвы, посадка растений, обслуживание различных стадий их вегетации и др.) различными рабочими машинами (РМ). Эти операции, хотя и связаны друг с другом общей технологией возделывания растений, значительно различаются и отображаются специальными зависимостями, реализуются через самостоятельные управляющие воздействия. Второе допущение рассмотрено выше, управление

должно позволить реализовать в течение всего периода развития внутренние ресурсы адаптации и борьбы растений при минимизации использования техногенной энергии. Третье подтверждается тем, что практически все штатные изменения в природных и технических структурах происходят в соответствии с указанными зависимостями. Резкие (ударные) изменения управляющих воздействий характерны исключительно для нештатных режимов – это стресс для растений и для всего АТЦ.

В результате структуризации определены элементы и подсистемы АТЦ, связанные с технологическими процессами, между собой, а также с окружающей средой (рис. 1).

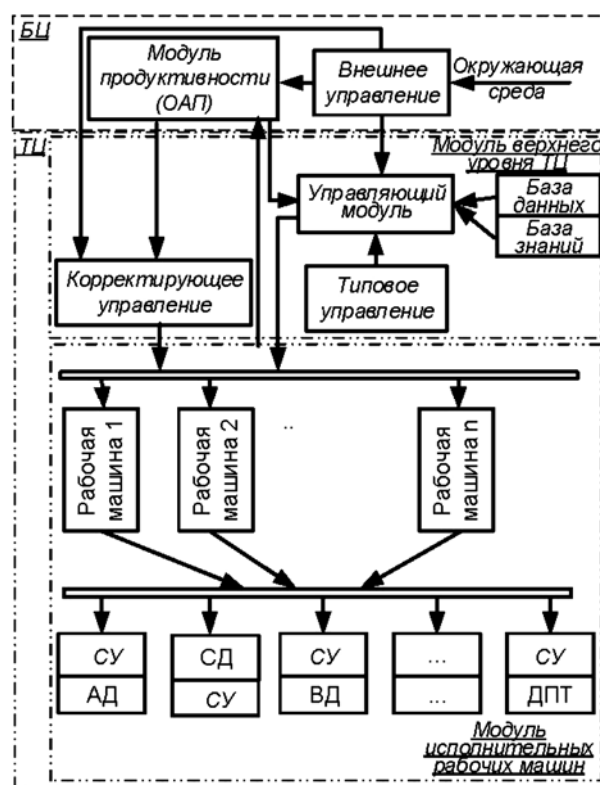


Рис. 1. Состав системы управления агротехноценозом: БЦ – биоценоз; ТЦ – техноценоз; ОАП – объект аграрного производства; СУ – система управления; СД – синхронный двигатель; АД – асинхронный двигатель; ВД – вентильный двигатель; ДПТ – двигатель постоянного тока

Fig. 1. Control system of agrarian technological system: БЦ – biocoenosis; ТЦ – tehnocoenosis; ОАП – the object of agricultural production; СУ – management system; СД – synchronous motor; АД – asynchronous motor; ВД – valve motor; ДПТ – DC motor

Основные составляющие в математической модели АТЦ: модуль продуктивности (вход и выход выполняемых технологических процессов, восприятие внешних воздействий, поддержка процессов авторегулирования в растениях) и модуль верхнего уровня ТЦ (непосредственно связан с внешними воздействиями, выходом модуля продуктивности, осуществляет контроль за всеми процессами, анализирует их,

вырабатывает и реализует команды управления процессами). Модули исполнительных рабочих машин связаны с основными модулями и занимают низ иерархии структуры АТЦ.

Наиболее сложный элемент в структуре АТЦ и их моделей – модуль продуктивности (МП), объединяющий ОАП и среду его обитания (вход и выход технологических процессов, восприятие воздействий окружающей среды, процессы авторегулирования и самоорганизации в растениях). Для МП, являющегося сложной системой, существует принципиальная возможность создания формальной содержательной модели, однако ее структура и состав чрезвычайно разнообразны (большое число сельскохозяйственных культур, технологий, условий их возделывания) и сложны, а точность из-за недостатка достоверной информации о процессах и реальных условиях функционирования невысока. Целесообразно отказаться от применения формальной модели МП для конкретных технологий и сельхозкультур и строить абстрактную феноменологическую модель общего класса. Эта модель создается на принципах, которые обеспечат при эксплуатации АТЦ восполнение недостатка априорной информации на этапе проектирования апостериорной информацией в адаптивном режиме. Одним из таких принципов является принцип энергетической экстремальности самоорганизации и прогрессивной эволюции [1, 2].

Контролирует и анализирует состояние ОАП, вырабатывает и реализует команды управления агропроцессами и группами используемых рабочих машин (РМ) в АТЦ управляющий модуль (УМ), непосредственно связанный с МП, блоком сенсоров, базами данных и знаний, внешними воздействиями. Этот модуль функционирует согласно жесткому регламенту технологических карт при реализации типового управления и гибкому адаптивному управлению для оперативного воздействия на состояние ОАП.

Большие объемы работ технологических операций агропроизводства вынуждают использовать при их выполнении значительное количество РМ одного типа одновременно. Учитывая это, а также то, что отдельные группы РМ из-за различия назначений и индивидуальных требований относительно обособлены, в структуру АТЦ необходимо ввести специальные модули исполнительного (нижнего) уровня отдельных РМ и управления ими. Многочисленные РМ нижнего уровня в модели АТЦ целесообразно объединить в N -групп однотипных машин и условно заменить одной i -й РМ ($i = 1, \dots, N$) по назначению, с одной j -й ($j = 1, \dots, M$) из M систем управления.

Как правило, относительно слабо взаимосвязанные друг с другом технологией РМ отдельных фаз и конкретных процессов, системы управления ими разрабатывают без оценки (или с минимальной оценкой) эффективности в составе АТЦ. Достижение требуемых значений производственных показателей АТЦ (объемы производства, качество продукции и др.) обеспечивается использованием рациональных агроприемов

и также связано с выбором типа, характеристик и конструкции РМ, обеспечением их оптимальной работы согласно предъявляемым локальным техническим требованиям за счет управления процессами.

Необходимые режимы работы РМ реализуются через их энергетические машины (силовые приводы). В частности, в состав РМ электрифицированных растениеводческих систем (ЭРС) входят регулируемые или нерегулируемые приводы на базе асинхронного двигателя, синхронного, вентильного, постоянного тока и т.п. В структурах АТЦ и МА для каждого из перечисленных, а также других типов привода, предусмотрен отдельный модуль. Количество групп РМ соответствует количеству типов используемых машин, а в работающей системе и при моделировании функционирующих РМ определяет УМ.

Модульный принцип организации АТЦ дает возможность строить МА, программы расчетов также по модульному принципу.

Структуры АТЦ и ее МА при этом во многом совпадают. Конкретизация элементов, законов изменения воздействий окружающей среды позволяет описать любой процесс в АТЦ.

Инновационные информационно и интеллектуально насыщенные агротехнологии

Условием реализации био-эко-техно- интеллектуально насыщенных агротехнологий является непрерывный и тотальный мониторинг экологических условий, земельных угодий, параметров всех технологических процессов в режиме реального времени (рис. 2).

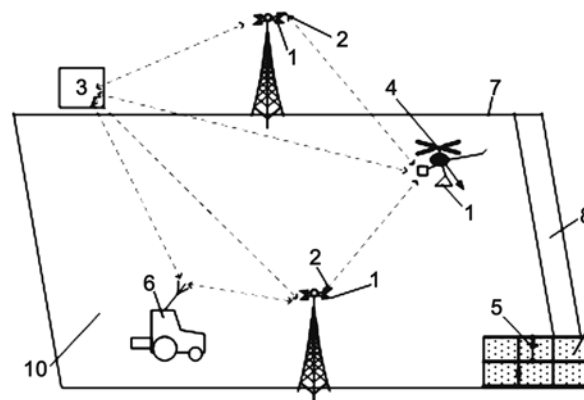


Рис. 2. Пример реализации информационно и интеллектуально насыщенных агротехнологий: 1 – блок датчиков наблюдения; 2 – блок передачи информации; 3 – блок управления; 4 – беспилотный летающий аппарат; 5 – мостовой агроагрегат; 6 – наземный технологический рабочий агрегат; 7 – земельное угодье; 8, 9, 10 – соответственно, приоритетные зоны семеноводства, производства рассады, закладки рассады, возделывания агрокультуры

Fig. 2. Sample implementation and intellectually rich agricultural technologies: 1 – monitoring sensors block; 2 – unit information transmission; 3 – control unit; 4 – unmanned flying vehicle; 5 – bridge agrarian unit; 6 – ground technological work unit; 7 – land area; 8, 9, 10 – respectively priority zones seed production, seedling production, landing of seedling, agrarian culture cultivation

Информацию, полученную средствами наблюдения в ходе мониторинга земельного угодья, используют для составления и корректировок электронных карт, оценки изменений его состояния, контроля развития агрокультуры, выполнения операций по возделыванию агрокультуры.

Земельное угодье разделяют на приоритетные зоны семеноводства, производства рассады, закладки рассады и возделывания агрокультуры.

На земельном угодье в приоритетных зонах одновременно параллельно и взаимосвязанно выполняют полный комплекс технологических операций по производству продукции растениеводства, а именно, операции по подготовке семян агрокультуры, выращиванию рассады, закладке рассады в почву, возделыванию агрокультуры, стимуляции ее развития. Энергоемкие операции осуществляют с использованием наземных технологических рабочих агрегатов, функционирующих в зоне закладки рассады и возделывания агрокультуры.

Технологические операции получения высококачественных семян выполняют в зоне семеноводства. Затем семена поступают в зону производства рассады для выращивания качественного рассадного материала с использованием мостового агроагрегата. Рассаду с помощью беспилотного летающего аппарата (БПЛА) перемещают в зону закладки рассады и возделывания агрокультуры. Также БПЛА выполняет малые энергоемкие операции по сопровождению и стимуляции развития агрокультуры на всех стадиях ее вегетации, в частности, локальную обработку участков, зараженных вредителями и болезнями, стимуляцию депрессивных зон развития сельскохозяйственных культур и т.п.

Таким образом, взаимодействие между выполняемыми процессами полного комплекса технологических операций по производству продукции растениеводства при этом выполняют в режиме реального времени с возможностью выполнения необходимых корректировок процессов в ходе их выполнения, оперативного выполнения значительной части технологических операций без оказания негативных воздействий на агрокультуру, почву и окружающую среду, с малыми затратами энергии.

При этом технологическая и энергетическая эффективность процессов возрастают, например, энергоемкость процессов выращивания агрокультуры «помидор» сокращается на 9%, а урожайность возрастает на 17%.

Последние исследования выявили, что процессы и явления не только в сфере деятельности человека, но и при взаимодействии внутри образований, состоящих из животных и растительных особей ОАП, в части взаимодействия лидеров и последователей подчиняются положениям теории конститuentов (взаимосвязанных отношений). Эти процессы и явления на практике проявляются как кооперативные биоинформационные влияния агрокультур друг на друга: опережающие в своем развитии особи стимулируют ускорение развития отстающих особей, а отстающие – замедляют раз-

витие особей опережающего развития [8]. Целесообразно учитывать и использовать кооперативные биоинформационные взаимодействия агрокультур: усиливать влияние опережающих в развитии агрокультур на ускорение развития отстающих агрокультур, ослаблять влияние отстающих в развитии агрокультур на замедление развития агрокультур опережающего и удовлетворительного развития. Для этого на земельном угодье создают управляемые зоны производства.

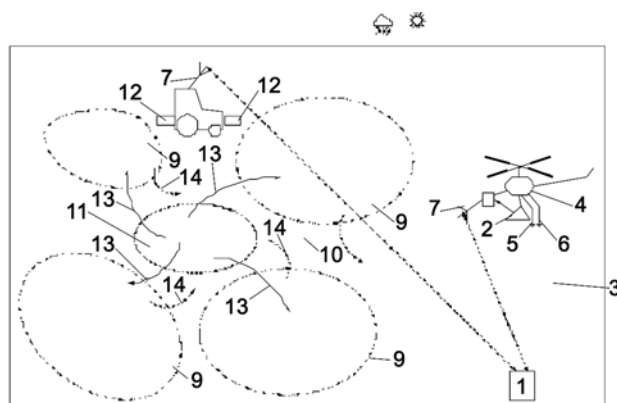


Рис. 3. Устройство возделывания агрокультур по управляемым зонам: 1 – лабораторно-управляющий комплекс; 2 – модуль визуального контроля состояния агрокультур; 3 – сельхозугодье; 4 – беспилотный летающий аппарат; 5 – рабочий орган для внесения гормональных препаратов; 6 – лазер; 7 – средство инфокоммуникационной связи; 8 – исполнительный рабочий агрегат реализации агропроцессов; 9 – зоны депрессивного развития; 10 – зоны удовлетворительного развития; 11 – зоны опережающего развития; 12 – технологические рабочие органы на исполнительном рабочем агрегате; 13 – направления стимулирующего электрофизического и/или биохимического воздействия, усиливающего кооперативное биоинформационное действие агрокультур зон опережающего развития на развитие агрокультур в депрессивных зонах и зонах удовлетворительного развития; 14 – направления обратного негативного влияния кооперативного биоинформационного взаимодействия агрокультур депрессивных зон на развитие агрокультур в пограничных зонах

Fig. 3. Device of the cultivation of agricultural crops for managed zones: 1 – laboratory-managing complex; 2 – module visual monitoring of the status of agricultural crops; 3 – agricultural ground; 4 – unmanned flying vehicle; 5 – working body to make hormones; 6 – laser; 7 – communicational tool connection; 8 – executive work unit implementing agricultural processes; 9 – zone depressive development of agrarian cultures; 10 – zone satisfactory development of agricultural crops; 11 – advanced development zone; 12 – technological working bodies at the executive production unit; 13 – stimulating electrophysics and/or biochemical effects, enhancing the cooperative agricultural crop activity bioinformatics advanced development zones on the development of agricultural crops in the depressed zones and satisfactory development; 14 – direction reverse the negative impact of the cooperative interaction of agricultural crops-informational but his neglectful father failed

В ходе автоматического управления процессами возделывания агрокультур специализированными рабочими машинами осуществляют технологические воздействия на агрокультуры в зонах депрессивного развития согласно технологическому регламенту возделывания конкретной агрокультуры в конкретных агроклиматических условиях (рис. 3). По ре-

зультатам мониторинга сельхозугодий выявляют на сельхозугодьях зоны депрессивного развития агрокультур, зоны удовлетворительного развития и зоны опережающего развития. Дифференциацию сельхозугодья на зоны выполняют по анатомо-морфологическим признакам агрокультур, а именно, по геометрическим размерам и цветовым характеристикам агрокультур или их фрагментов, по результатам анализа характеристик проб почвы и фрагментов агрокультур с различных зон сельхозугодья.

Усиливают положительное электрофизическое и биохимическое влияние кооперативного биоинформационного взаимодействия агрокультур (интерференции влияний отдельных растений друг на друга) зон опережающего развития на развитие агрокультур в зонах депрессивного развития и зонах удовлетворительного развития. Для этого стимулируют интенсивность развития агрокультур в зонах опережающего развития и изменяют генно-фенотипический потенциал агрокультур за счет использования гормональных препаратов, лазерного облучения. Создают дополнительно зоны опережающего развития агрокультур, сопрягающиеся с депрессивными зонами и зонами удовлетворительного развития агрокультур. Ослабляют негативное влияние кооперативного биоинформационного взаимодействия агрокультур депрессивных зон на развитие агрокультур в пограничных зонах, для этого специализированными рабочими машинами производят технологические операции увеличения интенсивности развития агрокультур по границам депрессивных зон.

Технологические воздействия на агрокультуры в зонах опережающего развития осуществляют с использованием роботизированных аппаратов, при функционировании которых отсутствуют вредные воздействия на почву, окружающую среду и агрокультуры.



Рис. 4. Интенсивность проявления информативного признака для зон депрессивного, удовлетворительного и опережающего развития до стимуляции формирования агрокультур

Fig. 4. Intensity of display informative signs for depressive, satisfactory and advanced development to stimulation of the formation of agricultural crops in the areas of advanced development

Стимуляция развития агрокультур в зонах опережающего развития за счет изменения агрокультур на генотипическом уровне с использованием рабочего

органа для внесения гормональных препаратов и/или лазера увеличивает урожайность агрокультур. Из рис. 4, 5 видно, что контрастность информативного анатомо-морфологического признака агрокультур зон депрессивного, удовлетворительного и опережающего развития после стимуляции интенсивности формирования агрокультур в зонах опережающего развития возрастает.



Рис. 5. Интенсивность проявления информативного признака для зон депрессивного, удовлетворительного и опережающего развития после стимуляции формирования агрокультур в зонах опережающего развития

Fig. 5. Intensity of display informative signs for depressive, satisfactory and advanced development of agricultural crop formation after stimulation in priority development areas

Методология проектирования системно-организованных и локально-индивидуализированных агротехнологий

Основой методологии проектирования системно-организованных, локально-индивидуализированных агротехнологий является включение в производство агрокультур новой, ранее не применяемой техники и интеллектуального ресурса, накопленного в современной науке.

В общем виде ядро новой области аграрных знаний составляют три главных направления: СО – системно-организованный иерархически выстроенный агропроизводственный объект, остов которого определяет уровни управления (клетки, ткани, органы, организмы, посевы, угодья, регионы; СЗ – информационно-интеллектуальные системы и ресурсы знаний (непрерывный, тотальный, последовательно-параллельный мониторинг на всех уровнях иерархически организованного агропроизводственного объекта); СД – исполнительные иерархически организованные системы, взаимоподчиненные роботы и распределенные поточные линии (высококвалифицированные специалисты, компьютеры, воздушная и наземная техника).

Связанные вместе итеративными и интерактивными связями системы образуют сложно функционирующую самоорганизующуюся систему аграрного

производства. На рис. 6 показано трехмерное пространство научно-технических инновационных решений, подтвержденных патентами РФ (патенты ВИЭСХ: № 2423042, № 2265989, № 2377764, № 2538997, № 2471338, № 2486747, № 2488264, № 2490888, № 2492609, № 2350068, № 2492609, № 2045181, № 2060643, № 2423042, № 2430499, № 2432727, № 2432734, № 2455903 и др.).

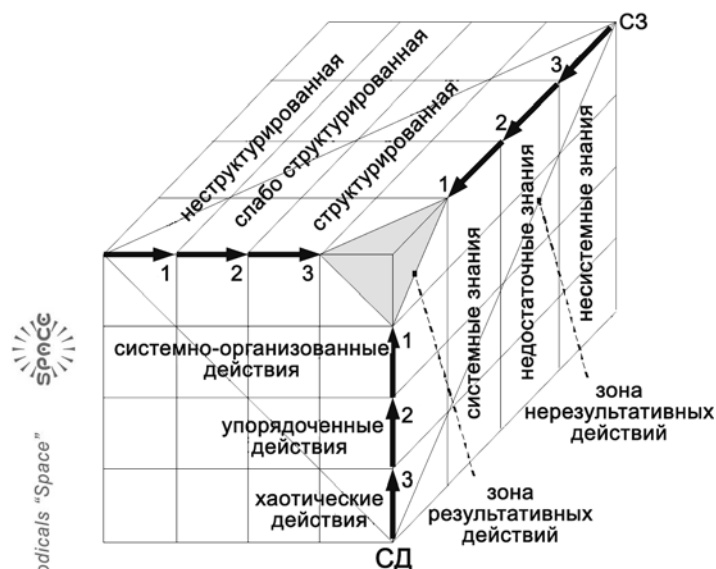


Рис. 6. Кубическая метрика основных направлений совершенствования управления аграрными производственными системами при создании интеллектуальных электротехнических аграрных систем: СО – система объектов; СЗ – система знаний; СД – система действий

Fig. 6. Cubic metric of the main directions of improving the management of agricultural production systems when creating intelligent electrical agrarian systems: CO – the system of objects; C3 – knowledge system; CD – action system

Ближе к осям (действие, объект, знание) и к центру координат располагаются более простые и менее совершенные технические устройства технологии). По мере удаления от осей и центра координат устройства и технологии усложняются, превращаются в более сложные, совершенные и интеллектуальные. Здесь же можно прогнозировать, как произойдет процесс совершенствования и интеллектуализации технических устройств и технологий агропроизводства. Например, в ячейке СО1СД1СЗ1 – технические средства обработки растений, применяемые на заре человечества, в ячейке СО3СД3СЗ3 – технические решения нашего времени.

Пространство решений демонстрирует эволюцию знаний и совершенствования техники в ходе развития агротехнологий.

Процесс творческого изобретательства многогранен и может постоянно пополняться, следуя интерактивной и итеративной схеме нахождения и накопления новых знаний (рис. 7).

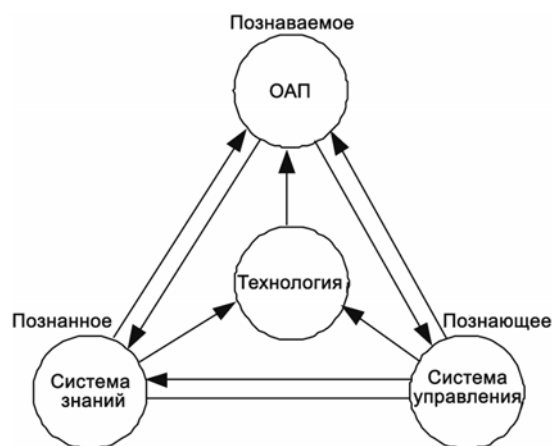


Рис. 7. Основные системообразующие ресурсы и связи при проектировании обновленных, информационно и интеллектуально насыщенных аграрных технологий
Fig. 7. The main resources and communication system when designing the updated, information and intellectually rich agricultural technologies

Выводы

1. Системно-организованные, локально-индивидуализированные агротехнологии повышают эффективность и оперативность процессов производства агропродукции на сельскохозяйственных участках, создают условия существенного увеличения эффективности управления процессами возделывания агрокультур с возможностью осуществлять управление полным комплексом технологических операций производства агрокультур в режиме реального времени.

2. В реализациях предлагаемых инновационных агротехнологий значительная часть операций, например, на участках, где происходят отклонения характеристик параметров процессов от заданных (участки, зараженные вредителями и болезнями; депрессивные зоны развития сельскохозяйственных культур и т.п.), для получения оперативной информации и быстрого реагирования на возникшую ситуацию используют технологические устройства, оказывающие минимум вредных воздействий на окружающую среду и агрокультуру, например, беспилотный летающий аппарат.

3. Системно-организованные и локально-индивидуализированные агротехнологии обеспечивают возможности учета и использования кооперативных биоинформационных взаимодействий агрокультур: усиливать влияние опережающих в развитии агрокультур на ускорение развития отстающих агрокультур, ослаблять влияние отстающих в развитии агрокультур на замедление развития агрокультур опережающего и удовлетворительного развития.

4. Системно-организованные, локально-индивидуализированные агротехнологии, обновленные новыми научно-техническими решениями, открывают возможность привлечения информационно-интеллектуального ресурса, воплощаемого современными достижениями науки и техники для обеспечения высокоточного аграрного производства и привлекательных условий труда сельского труженика.

Список литературы

1. Свентицкий И.И. Энергосбережение в АПК и энергетическая экстремальность самоорганизации. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2007.
2. Свентицкий И.И., Королев В.А. Инновационные положения управления высокоэффективными (точными) агротехнологиями. В сб. «Вестник ФГОУ ВПО МГАУ им. Горячкина». М.: ФГОУ ВПО МГАУ, 2 (22)/2007. С. 22-23.
3. Кудрин Б.И. Классика технических ценозов. Ценологические исследования. Вып. 31. М., 2006.
4. Королев В.А. Унификация управлений в агротехноогических системах // Научные проблемы транспорта Дальнего Востока и Сибири. 2013. № 2. С. 72-75.
5. Башилов А.М. Природосообразные, биоадекватные агротехнологии и системометрическое, цеадаптивное управление производством // Вестник МГАУ «Агроинженерия». 2008. № 1. С. 13-18.
6. Башилов А.М., Загинайлов В.И. Системологическое моделирование синергетической организации агробиотехнических систем // Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ им. В.П. Горячкина». 2006. Вып. №5(20). С. 6-12.
7. Башилов А.М. Инновационные лазерные, оптические и оптоэлектронные технологии в аграрном производстве // Техника и оборудование для села. 2015. № 2 (212). С. 4-8.
8. Будаговский А.В. Дистанционное межклеточное взаимодействие. М.: НПЛЦ: «Техника», 2004.

References

1. Sventickij I.I. Ènergobereženie v APK i ènergetičeskaâ èkstremal'nost' samoorganizacii. M.: GNU VIESH, 2007.
2. Sventickij I.I., Korolev V.A. Innovacionnye položeniâ upravleniâ vysokoèffektivnymi (točnymi) agrotehnologiâmi. V sb. «Vestnik FGOU VPO MGAU im. Gorâčkina». M.: FGOU VPO MGAU, 2 (22)/2007. S. 22-23.
3. Kudrin B.I. Klassika tehničeskikh cenozov. Cenologičeskie issledovaniâ. Vyp. 31. M., 2006.
4. Korolev V.A. Unifikaciâ upravlenij v agrotehnoogičeskikh sistemah // Naučnye problemy transporta Dal'nego Vostoka i Sibiri. 2013. № 2. S. 72-75.
5. Bašilov A.M. Prirodosoobraznye, bioadekvatnye agrotehnologii i sistemometričeskoe, ceadaptivnoe upravlenie proizvodstvom // Vestnik MGAU «Agroinženeriâ». 2008. № 1. S. 13-18.
6. Bašilov A.M., Zaginajlov V.I. Sistemologičeskoe modelirovanie sinergetičeskoj organizacii agrobiotehničeskikh sistem // Vestnik FGOU VPO «MGAU im. V.P. Gorâčkina». 2006. Vyp. №5(20). S. 6-12.
7. Bašilov A.M. Innovacionnye lazernye, optičeskie i optoelektronnye tehnologii v agrarnom proizvodstve // Tehnika i oborudovanie dlâ sela. 2015. № 2 (212). S. 4-8.
8. Budagovskij A.V. Distancionnoe mežkležnoe vzaimodejstvie. M.: NPLC: «Tehnika», 2004.

Транслитерация по ISO 9:1995



ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ В ПОЛОСТИ С МИКРОПОРИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Н.К. Никулин, Р.О. Андреев

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана (МГТУ)
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5
Тел.: +7 (925) 891-32-81, e-mail: romanandreev94@gmail.com

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Целью работы является определение влияния состава и свойств наполнителя (вакуумной изоляции, сорбента) на время вакуумирования и распределение давления в вакуумируемой полости. В работе приняты допущения: молекулярный режим течения газа, микропористая структура представлена капилляром эквивалентной длины и диаметра, газовыделение с поверхности не зависит от давления и постоянно по длине условного капилляра. Процесс вакуумирования был рассмотрен для установившегося режима откачки и для процесса откачки с постоянным потоком откачиваемого газа. Соответственно, получены аналитические зависимости распределения давления в капилляре и время откачки в заданном диапазоне давлений.

Ключевые слова: молекулярный режим течения газа, проводимость, время, давление, капилляр, вакуум, процесс откачки, эквивалентная длина, гидравлический диаметр, газовыделение.

STUDY OF PRESSURE CHANGE IN THE CAVITY WITH A MICROPOROUS FILLER

N.K. Nikulin, R.O. Andreev

Moscow State Technical University n.a. N.E. Bauman (MSTU)
5, 2-nd Baumanskaya, 105005, Moscow, Russia
Tel.: +7 (925) 891-32-81, e-mail: romanandreev94@gmail.com

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The aim of the study is to determine influence of composition and properties of filler (vacuum insulation, sorbent) of pumping time and pressure distribution in the pumping cavity. In the work accepted assumptions: molecular flow regime of gas, microporous structure is presented of capillary equivalent length and diameter, gassing from the surface independent of pressure and are constant along the length of conventional capillary. Pumping process has been considered for steady pumping process and pumping process with constant pumped gas flow. Accordingly were obtained analytical dependence of pressure distribution in capillary and time of pumping process for design pressure ranges.

Keywords: molecular flow regime of gas, conductivity, time, pressure, capillary, vacuum, the pumping process, equivalent length, hydraulic diameter, gas emission.



*Николай
Константинович
Никулин
Nikolay K. Nikulin*

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МГТУ им. Н.Э.Баумана (1970).

Область научных интересов: высоковакуумные средства откачки, механические и немеханические средства откачки, тепловая вакуумная изоляция.

Публикации: более 100.

Information about the author: Ph.D., associate professor of N.E. Bauman MSTU.

Education: N.E. Bauman MSTU (1970).

Research area: high vacuum pump means, mechanical and non-mechanical means of pumping, thermal vacuum insulation.

Publications: more than 100.



Роман Олегович
Андреев
Roman O. Andreev

Сведения об авторе: магистр по направлению «технологические машины и оборудование», студент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Образование: МГТУ им. Н.Э.Баумана (2017).

Область научных интересов: криогенно-вакуумная техника, пневмотранспорт, вакуумная тепловая изоляция.

Information about the author: master of technological machinery and equipment.

Education: N.E. Bauman MSTU (2017).

Research area: cryovacuum technical equipment, pneumatic transport, vacuum thermal insulation.

Для защиты трубопровода низкотемпературного хладагента (N_2 , He) используется вакуумная порошковая или стекловолоконная изоляция [1]. Вакуумирование закрытой полости, в которой размещен порошковый или стекловолоконный наполнитель, это сложный процесс массопереноса газа [2]. В то время как газ откачивается, в полость поступают газы выделения из изоляционного материала (рис. 1).

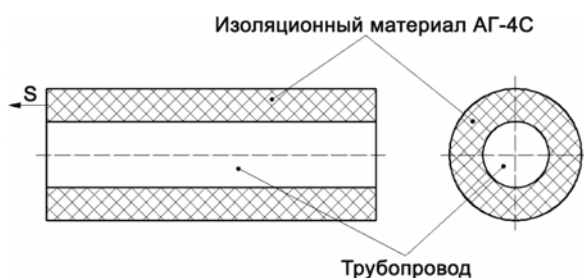


Рис. 1. Схема вакуумирования
Fig. 1. Circuit pumping

Собственно процесс вакуумирования осуществляется безмасляными средствами откачки, расчет которых рассмотрен в работах [3-6].

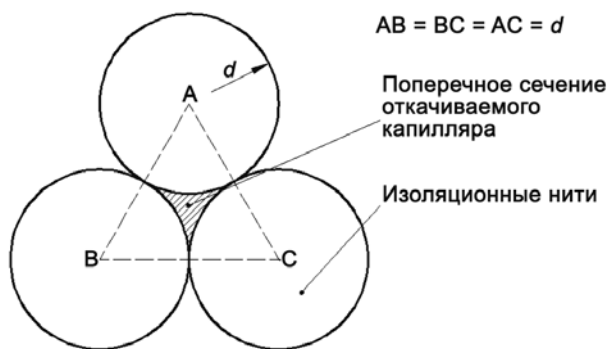


Рис. 2. Поперечное сечение откачиваемого капилляра
Fig. 2. The cross-section of the capillary pumped

Процесс вакуумирования полости рассмотрен на примере вакуумпровода, представляющего собой два коаксиальных цилиндра, где диаметр внешнего цилиндра $D_1 = 60 \cdot 10^{-3}$ м, внутреннего – $D_2 = 40 \cdot 10^{-3}$ м, длина $L = 1$ м.

Рассматриваемый изоляционный материал АГ-4С представляет собой стеклянные нити диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6}$ м, длиной $l = 1$ м [7].

Откачиваемый объем – это полость сложного сечения между изоляционным материалом (рис. 2).

Для расчета вакуумных параметров в объеме применяются разные методы. В последнее время исследования проводимости каналов и распределения давления осуществляются статистическими методами [8-11], в данной работе рассматривается процесс молекулярной диффузии.

Для упрощения формы канала течения поперечное сечение представим в виде круга с гидравлическим диаметром, который равен:

$$d_{\text{гид}} = \sqrt{\frac{4(S_{\text{тр}} - 3S_{\text{сек}})}{\pi}} = 6,032 \cdot 10^{-6} \text{ м},$$

где $S_{\text{тр}} = 0,5d^2 \sin 60^\circ = 4,33 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$;

$$S_{\text{сек}} = \frac{d^2 \pi}{4} \frac{60^\circ}{360^\circ} = 1,3091 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2.$$

Так как диаметр во много раз меньше длины, то считаем откачиваемую полость капилляром. Соответственно, объем будет равен: $V = S_{\text{кап}} L = 2,513 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$,

где $S_{\text{кап}} = \pi d_{\text{гид}}^2 / 4 = 4,737 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$.

Изменение параметров газа по длине трубы при постоянной распределенной нагрузке газы выделения:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{q}{V} + \frac{U}{V} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

где U – проводимость капилляра; V – объем капилляра.

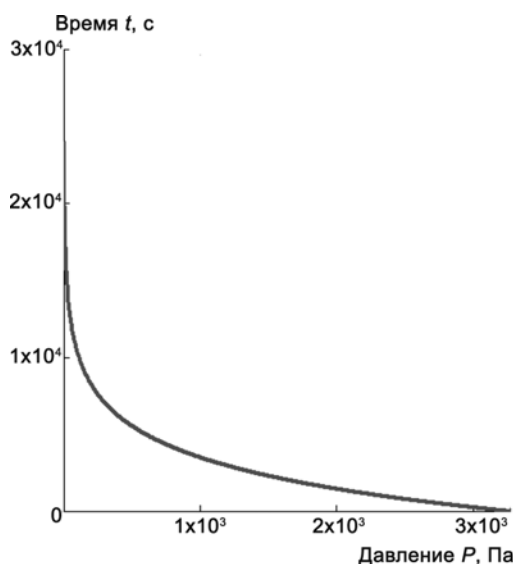


Рис. 3. График изменения времени вакуумирования объема в зависимости от давления начала процесса откачки
Fig. 3. Schedule changes pumping time volume versus pressure the start pumping process

В общем случае для капилляра с постоянной проводимостью зависимость времени вакуумирования от давления $p_1 = 3,2 \cdot 10^3$ Па до $p_2 = 1$ Па будет определяться по формуле (рис. 3)

$$t(p) = - \int_{p_1}^p \frac{V(U+S)dp}{USp},$$

где V – откачиваемый объем; S – быстрота действия насоса, $S = 0,05$ м³/с; U – проводимость капилляра, $U = 121d_{гид}^3 n/L = 2,655 \cdot 10^{-14}$ м³/с [3], где n – количество капилляров, $n = S_{пов}/S_{кап} = 3,2 \cdot 10^{-7}$, где

$$S_{пов} = \frac{\pi D_1^2}{4} - \frac{\pi D_2^2}{4} = \text{м}^2.$$

Рассмотрим случай, в котором изменение давления от времени равно нулю. Такой случай называется квазистационарным.

На элементарном участке dx откачиваемой камеры длиной L , $L = 1$ м, с периметром, не зависящим от x , $\Pi = \pi d_{гид} = 0,019 \cdot 10^{-3}$ м, площадью поперечного сечения F , $dp/dt = 0$, распределенная газовая нагрузка q . Насос, стоящий в сечении $x = 0$, откачивает камеру (рис. 4).

$$F dx dp = q \Pi (L - x) dt - S p(x) dt,$$

так как $dp/dt = 0$, то получим (рис. 5)

$$p(x) = \frac{q \Pi (L - x)}{S}.$$

В общем случае давление p зависит от t . При расчете принимаем: q – не зависит от p ($q = \text{const}$) и быстрота откачки газа в сечении x трубы зависит от его проводимости.

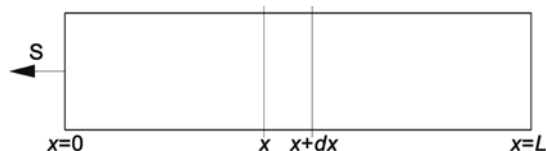


Рис. 4. Расчетная схема удаления газа из откачиваемого объема

Fig. 4. Settlement circuit removing gas from the pumped volume

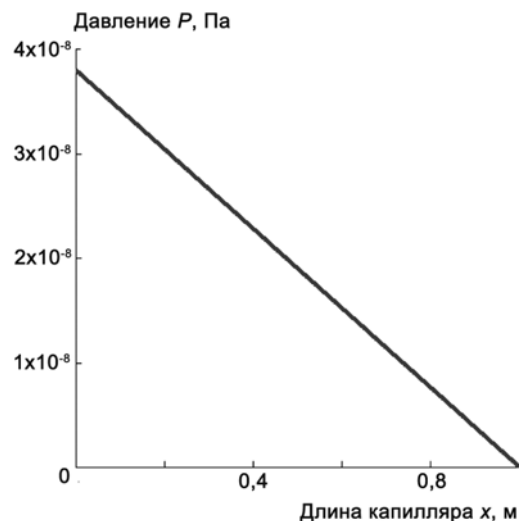


Рис. 5. График распределения давления по длине капилляра (камеры)

Fig. 5. Schedule pressure distribution along the length of the capillary (the chamber)

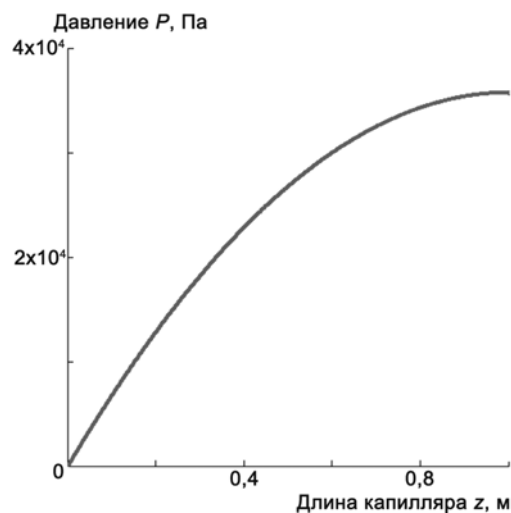


Рис. 6. График распределения давления по длине откачиваемой камеры

Fig. 6. Schedule pressure distribution along the length of the pumped chamber

Проводимость (для воздуха при $T = 293$ К) в данном случае будет определяться как $U(x) = 121d_{гид}^3/x$ м³/с.

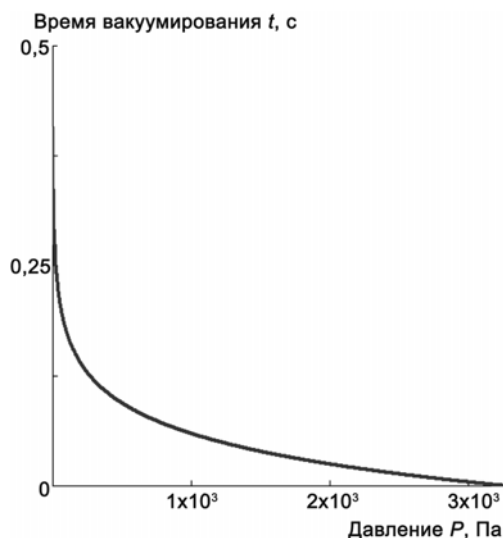


Рис. 7. График изменения времени достижения заданного давления p в выбранном сечении канала в зависимости от давления начала процесса откачки
Fig. 7. Schedule changes the time to reach a predetermined pressure p in a selected section of the channel depending on the pressure the start pumping process

Тогда распределение давления по длине (рис. 6):

$$p(z) = \int_0^z \frac{q\Pi(L-z)dz}{121d_{гид}^3}.$$

Зная распределение давления по длине, можем получить зависимость давления от времени вакуумирования для любого сечения откачиваемой камеры.

Так, зная давление в интересующем сечении, например, где давление $p_x = 3,2 \cdot 10^3$ Па (из рис. 6), можем определить время откачки до нужного давления $p = 1$ Па (рис. 7):

$$t(p) = - \int_{p_x}^p \frac{V dp}{Sp - q\Pi L}.$$

В работе были получены математические зависимости распределения давления по длине трубопровода в установившемся режиме течения и влияние времени откачки объема в зависимости от начального давления процесса вакуумирования.

Список литературы

1. Коганер М.Г. Тепломассообмен в низкотемпературных теплоизоляционных конструкциях. М.: Энергия, 1979.
2. Саксаганский Г.Л. Молекулярные потоки в сложных вакуумных структурах. М.: Атомиздат, 1980.
3. Демихов К.Е., Панфилов Ю.В., Никулин Н.К. Вакуумная техника: справочник. М.: Машиностроение, 2009. С. 56-61.
4. Демихов К.Е., Никулин Н.К., Свичкар Е.В. Расчет течения газа в проточной части молекулярного вакуумного насоса. «Вакуумная техника, материалы и технология». Материалы VIII Международной научно-технической конференции / под ред. д-ра техн. наук, проф. С.Б. Нестерова. М.: НОБЕЛЛА, 2013. С. 111-118.
5. Демихов К.Е., Дронов А.В., Никулин Н.К. Расчет откачных параметров молекулярновязкостного вакуумного насоса // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2012. С. 3-9.
6. Серяков А.С., Никулин Н.К. Статистическое моделирование процесса перехода молекул газа через межлопаточный канал рабочего колеса ТМН. V Российская студенческая научно-техническая конференция «Вакуумная техника и технология», 19-21 апреля 2011 г.: материалы конференции. Казань: КГТУ, 2011. С. 184.
7. ГОСТ 8325-93. Стекловолокно. Нити крученые комплексные. Технические условия. Введ. 1996-07-01. М.: Издательство стандартов, 2002.

References

1. Kaganer M.G. Teplomassoobmen v nizkotemperaturnykh teploizolacionnykh konstrukciâh. M.: Energiâ, 1979.
2. Saksaganskij G.L. Molekulârnyye potoki v slozhnykh vakuumnykh strukturah. M.: Atomizdat, 1980.
3. Demihov K.E., Panfilov Ū.V., Nikulin N.K. Vakuumnââ tehnika: spravochnik. M.: Mašinstroenie, 2009. S. 56-61.
4. Demihov K.E., Nikulin N.K., Svičkar' E.V. Rasčet tečenîâ gaza v protočnoj časti molekulârnoho vakuumnoho nasosa. «Vakuumnââ tehnika, materialy i tehnologiâ». Materialy VIII Meždunarodnoj naučno-tehničeskoj konferencii / pod red. d-ra tehn. nauk, prof. S.B. Nesterova. M.: NOVELLA, 2013. S. 111-118.
5. Demihov K.E., Dronov A.V., Nikulin N.K. Rasčet otkačnykh parametrov molekulârnovâzkostnogo vakuumnoho nasosa // Vestnik MGTU im. N.Ė. Bauman. Ser. «Mašinstroenie». 2012. S. 3-9.
6. Serâkov A.S., Nikulin N.K. Statističeskoe modelirovanie processa perehoda molekul gaza čerez mežlopatočnyj kanal rabočego kola TMN. V Rossijskaâ studenčeskaâ naučno-tehničeskaâ konferenciâ «Vakuumnââ tehnika i tehnologiâ», 19-21 aprilâ 2011 g.: materialy konferencii. Kazan': KGTU, 2011. S. 184.
7. GOST 8325-93. Steklovolokno. Niti kručenyje kompleksnye. Tehničeskie usloviâ. Vved. 1996-07-01. M.: Izdatel'stvo standartov, 2002.

8. Демихов К.Е., Макаров А.М., Никулин Н.К., Сви́чкарь Е.В. Методика расчета откачной характеристики кинетического высоковакуумного насоса // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. № 5(17). URL: <http://engjournal.ru/search/author/452/page1.html>.

9. Шемарова О.А., Никулин Н.К. Определение проводимости в молекулярном и переходном режимах течения газа методом частиц в ячейках // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. № 5(17). URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/vacuum/753.html>.

10. Шемарова О.А., Никулин Н.К. Математическое моделирование течения разреженного газа при наличии возмущающих воздействий. VIII Международная научно-техническая конференция. Вакуумная техника, материалы и технология». Материалы / под ред. д-ра техн. наук, проф. С.Б. Нестерова. М.:НОВЕЛЛА, 2013. С. 105-111.

11. Демихов К.Е., Никулин Н.К., Сви́чкарь Е.В. Течение газа в спиральном канале молекулярного вакуумного насоса // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2012. С. 10-20.

8. Demihov K.E., Makarov A.M., Nikulin N.K., Svičkar' E.V. Metodika rasčeta otkačnoj harakteristiki kinetičeskogo vysokovakuumnogo nasosa // Inženernyj žurnal: nauka i innovacii. 2013. № 5(17). URL: <http://engjournal.ru/search/author/452/page1.html>.

9. Šemarova O.A., Nikulin N.K. Opredelenie provodimosti v molekulârnôm i perehodnom režimâh tečeniâ gaza metodom častic v âčejkah // Inženernyj žurnal: nauka i innovacii. 2013. № 5(17). URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/vacuum/753.html>.

10. Šemarova O.A., Nikulin N.K. Matematičeskoe modelirovanie tečeniâ razrežennogo gaza pri naličii vozmušâuših vozdejstvij. VIII Meždunarodnaâ naučno-tehničeskaâ konferenciâ. Vakuumnââ tehnika, materialy i tehnologiâ». Materialy / pod red. d-ra tehn. nauk, prof. S.B. Nesterova. M.:NOVELLA, 2013. S. 105-111.

11. Demihov K.E., Nikulin N.K., Svičkar' E.V. Tečenie gaza v spiral'nom kanale molekulârnogo vakuumnogo nasosa // Vestnik MGTU im. N.É. Bauman. Ser. «Mašinstroenie». 2012. S. 10-20.

Транслитерация по ISO 9:1995



САМОУВЛАЖНЯЮЩИЙСЯ ПОРТАТИВНЫЙ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ АВИАЦИИ И РОБОТОТЕХНИКИ

**И.Е. Баранов, В.Н. Фатеев, В.И. Порембский,
С.В. Акелькина, Е.К. Лютикова**

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1
E-mail: iv3000@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 04.11.15 Заключение совета экспертов: 08.11.15 Принято к публикации: 12.11.15

Расчетным и экспериментальным путем определены температурные режимы работы водородо-воздушного твердополимерного топливного элемента, работающего в режиме самоувлажнения. Показано, что возможно реализовать работу топливного элемента без внешнего увлажнения при 30-40 °С. Показаны пути внедрения данной технологии в авиацию и представлены результаты работы по созданию энергоустановки БПЛА на самоувлажняющемся топливном элементе.

Ключевые слова: твердый полимерный электролит, топливный элемент, каталитический слой, мембрана, водяной баланс, электрохимическая кинетика, БПЛА.

THEMSELVES SATURATED A PORTABLE HYDROGEN-AIR FUEL CELL FOR AVIATION AND ROBOTICS

I.E. Baranov, V.N. Fateev, V.I. Poremsky, S.V. Akelkina, E.K. Lyutikova

National Research Centre "Kurchatov Institute"
1 Acad. Kurchatov sq., Moscow, 123098, Russia
E-mail: iv3000@mail.ru

Referred: 41.11.15 Expertise: 08.11.15 Accepted: 12.11.15

Calculated and experimentally determined operating temperature hydrogen-air solid polymer fuel cell in the themselves saturated mode. It has been shown that it is possible to realize the operation of the fuel cell without external humidification at 30-40 °C. The ways of implementation of this technology in aircraft are shown and results of work on creation of power plants to become themselves the UAV fuel cell element are presented.

Keywords: solid polymer electrolyte, fuel cell, catalyst layer, membrane, water balance, electrochemical kinetics, UAVs.



Иван Евгеньевич
Баранов
Ivan E. Baranov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: Московский институт стали и сплавов (1990).

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, конверсия углеводородов.

Публикации: более 30.

Information about the author: PhD, head of laboratory of NRC «Kurchatov Institute».

Education: Moscow Institute of Steel and Alloys (1990).

Area of researches: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, conversion of fuels.

Publications: more than 30.



Владимир Николаевич
Фатеев
Vladimir N. Fateev

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, зам. руководителя ККФХТ по научной работе НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова (1974).

Область научных интересов: физическая химия, электрохимия, наноматериалы, водородная энергетика, электролиз, топливные элементы, электрокатализаторы.

Публикации: более 200.

Information about the author: PhD, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Head of KCPCT on scientific work of NRC "Kurchatov Institute".

Education: Lomonosov Moscow State University (1974).

Area of researches: physical chemistry, electrochemistry, nanomaterials, hydrogen energy, electrolysis, fuel cells, electrocatalysts.

Publications: more than 200.



Владимир Игоревич
Порембский
Vladimir I. Porembsky

Сведения об авторе: зам. руководителя отделения электрохимических и водородных технологий НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: Московский химико-технологический институт (1980).

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 60.

Information about the author: head of department of NRC «Kurchatov Institute».

Education: Moscow Chemical-Technological Institute (1980).

Area of researches: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 60.



Светлана
Владимировна
Акелькина
Svetlana V. Akelkina

Сведения об авторе: начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: Российский химико-технологический университет (1986).

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 20.

Information about the author: chief of laboratory of NRC «Kurchatov Institute».

Education: Russian Chemical-technological university (1986).

Area of researches: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 20.



Елена
Константиновна
Лютикова
Elena K. Lyutikova

Сведения об авторе: начальник лаборатории ККФХТ НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: Московский авиационный технологический институт (1978).

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 20.

Information about the author: chief of laboratory of KCPCT of NRC «Kurchatov Institute».

Education: Moscow Aviation Technology Institute (1978).

Area of researches: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 20.



Введение

В последние годы наблюдается бурное развитие энергоснабжения мобильных систем с аккумулятором в качестве источника энергии. Автомобили, малая авиация, автономная робототехника постепенно начинают переходить с ДВС на электрическую тягу [1, 2]. Можно предположить, что следующим шагом будет замена аккумулятора для данных приложений на твердополимерный водородо-воздушный топливный элемент (ТЭ), подсоединенный к легкому баллону со сжатым или сжиженным водородом. Например, для малой авиации и беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) такой энергоисточник можно использовать в качестве основной силовой установки, на широкофюзеляжных лайнерах – в качестве вспомогательных или резервных источников электрической мощности.

Общее количество энергии, запасенной в таком энергоисточнике, определяется в отличие от химического аккумулятора не весом гальванических ячеек, а запасом водорода в баллоне и, соответственно, весом баллона. Оценки показывают, что при энергосодержании элемента выше 10 кДж/кг вес системы на ТЭ ниже веса аккумулятора с аналогичным энергосодержанием в 2-3 раза.

Силовая энергоустановка, включающая электродвигатель, ТЭ и бак с водородом, по сравнению с традиционным приводом на тепловой машине, включающим ДВС и бак с жидким углеводородом, имеет следующие существенные принципиальные преимущества:

1. Отсутствие ограничения Карно по максимальному КПД. У ТЭ при рабочей температуре менее 100 °С легко достигается КПД преобразования энергии топлива 70-80%.

2. Химическое преобразование энергии сгорания водорода обуславливает отсутствие механических узлов движущихся частей и деталей. Процесс регулируется только электрической нагрузкой, отсюда простота конструкции, надежность, меньшая шумность и легкость технического обслуживания.

3. Водород как топливо имеет в 3 раза большую удельную энергию: 120 МДж/кг по сравнению с 40 МДж/кг у жидких углеводородных топлив. В авиации, где на вес топлива приходится значительная часть от веса летательного аппарата, использование водорода способно в 2-3 раза поднять дальность полета или вес полезной нагрузки. Отметим, что водород может храниться на борту в сжатом или сжиженном виде. Технология использования жидкого водорода в качестве топлива уже давно отработана в нашей стране на экспериментальном самолете ОКБ Туполева Ту-155.

Но для реализации легких энергоустановок на ТЭ в авиации и робототехнике необходимо иметь легкие ТЭ, а это выдвигает следующее требование – ТЭ воздушного, а не водяного охлаждения. Причем оптимальным является использование воздуха одно-

временно и как реагента, и как теплоносителя. При КПД 60-70% ТЭ переводит 30-40% энергии топлива в тепло. Для выноса этого тепла из твердополимерного ТЭ, работающего при температуре 40-80 °С, необходимо прокачивать через ТЭ значительное количество воздуха, иначе наступит перегрев, высыхание и деструкция мембраны.

Необходимость прокачивать через воздухоохлаждаемый ТЭ большое количество охлаждающего воздуха, в свою очередь, приводит к проблеме потери влаги из ТЭ. Дело в том, что твердополимерный ТЭ имеет специфическую особенность: его мембрана проводит электрический ток, только будучи увлажненной, при высыхании процесс генерации электроэнергии прекращается. Компенсировать потери влаги, уносимой прокачиваемым через ТЭ воздухом, можно, добавляя воду, увлажняя воздух, увлажняя водород и находя режимы, когда воды, выделяющейся в реакции, хватает для компенсации потерь воды, уносимой большим количеством прокачиваемого через ТЭ воздуха. Наиболее конструктивно простой и удобный способ предотвращения потерь воды – подбор режимов работы и разработка конструкции такого ТЭ, в котором мембрана ТЭ самоувлажняется выделяющейся в реакции влагой.

В данной статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований водного баланса в мембранно-электродных блоках воздухоохлаждаемого МЭБ ТЭ с большим расходом воздуха, работающего в режиме самоувлажнения. Представлены результаты испытаний разработанного ТЭ в составе энергоустановки.

Исследования водяного баланса мембранно-электродных блоков (МЭБ) воздухоохлаждаемого самоувлажняющегося ТЭ и выбор оптимальных режимов работы

На начальном этапе исследований необходимо провести оценку возможности работы батареи ТЭ без увлажнения воздуха. Дадим некоторые расчеты и оценки параметров, определяющих режим работы батареи.

Расход воздуха для эффективного снятия тепла

Оценим объемы прокачиваемого через батарею ТЭ воздуха для эффективного снятия тепла реакции. Посчитаем нагрев выходящего из батареи воздуха в предположении, что батарея работает в стационарном режиме и все тепло, выделившееся в реакции, идет на нагрев воздуха.

Уравнение баланса тепла:

$$\frac{I}{nF} \Delta H - IU = J_{air} C_p \Delta T \quad (1)$$

где I – габаритный ток, А/см²; J_{air} – расход воздуха, моль/см² МЭБ; F – константа Фарадея; n – число электронов, участвующих в реакции; C_p – теплоем-



кость воздуха; U – текущее напряжение ячейки, В; ΔH – тепловой эффект реакции $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ – 241 кДж/моль; ΔT – разница температуры воздуха на входе и на выходе батареи, °С.

Введем понятие кратности расхода воздуха (Krn). Это отношение текущего расхода воздуха к расходу воздуха с полным использованием кислорода в реакции при характерном для данного типа ТЭ удельном токе 1 А/см².

Расход воздуха связан с величиной кратности следующим образом:

$$J_{air} = \frac{I}{2nF} \frac{Krn}{0,21}. \quad (2)$$

Откуда

$$\Delta T = \frac{\Delta H - UnF}{C_p} \frac{2 \cdot 0,21}{Krn}. \quad (3)$$

Результаты расчета по (3), связывающего кратность, рабочее напряжение и приrost температуры, представим в таблице.

Зависимость кратности по количеству воздуха от напряжения работы ТЭ

The dependence of the multiplicity on the air amount from the FC working voltage

Рабочее напряжение, U	Формула, связывающая ΔT и Krn	Krn , ($\Delta T = 10^\circ C$)
0,7	$\Delta T = 1480/Krn$	148
0,6	$\Delta T = 1750/Krn$	175
0,5	$\Delta T = 2020/Krn$	202
0,4	$\Delta T = 2300/Krn$	230

То есть для приемлемого нагрева $\Delta T \sim 10^\circ C$ (это значение выберем для предотвращения сильного испарения воды из мембраны, как будет показано ниже) кратность по подаче воздуха при $U = 0,5$ В должна быть на уровне 200, а при $U = 0,7$ В – на уровне 140, что значительно больше, чем у ТЭ с водяным охлаждением, где кратность обычно находится в диапазоне 3-5.

Оценка выноса воды в случае отсутствия ограничений по диффузии в коллекторе тока

Рассмотрим работу самоувлажняющегося МЭБ, когда мембрана увлажняется водой, выделившейся в результате реакции окисления водорода, а подаваемый воздух не содержит паров воды.

МЭБ содержит мембрану толщиной 50 мкм, на которую нанесены каталитические слои (30 мкм) и которая зажата между двумя коллекторами тока, представляющими слои толщиной 300 мкм из углеродного нетканого волокнистого материала типа

войлока. Кроме того, между каталитическим слоем и слоем углеродного нетканого материала коллектора тока нанесен углеродный сажевый подслои толщиной 30 мкм. С коллекторами тока контактируют биполярные пластины, в каналах которых и протекают воздух и водород (на противоположной стороне от мембраны).

Кислород воздуха, для того чтобы вступить в реакцию, должен продиффундировать из воздуха, находящегося в каналах биполярной пластины, через коллектор тока (нетканый материал и сажевый подслои) в каталитический слой, где вступит в реакцию с образованием воды, которая должна быть удалена из каталитического слоя в жидком виде (когда пар насыщен) или в виде пара, когда его давление меньше давления насыщенного пара.

Коллекторы тока в принципе могут представлять некий барьер, препятствующий диффузионному выносу паров воды из мембраны в воздушные каналы с сухим воздухом. Для интерпретации экспериментальных данных, представленных ниже, предложим несколько оценок. Определим расход воздуха (кратность), когда на выходе присутствует насыщенный пар воды.

Количество воды, выделяющейся в реакции на катоде:

$$J_{H_2O}^r = \frac{I}{nF}. \quad (4)$$

Количество воды, уносимое воздухом:

$$J_{H_2O}^{air} = \frac{I}{2nF} \frac{Krn}{0,21} (P_{вых}^{H_2O} - P_{вх}^{H_2O}) \quad (5)$$

где $P_{вх}^{H_2O}$, $P_{вых}^{H_2O}$ – давление паров воды на входе и на выходе в батарею в атм.

Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры представлена на рис. 1.

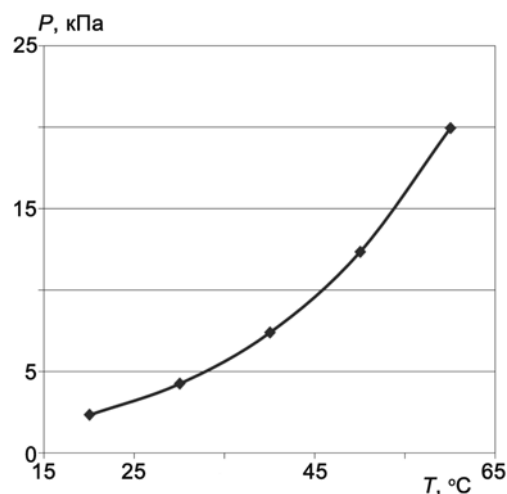


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры [3]

Fig. 1. The dependence of the saturated vapor pressure of water temperature [3]

Примем для оценки, что давление паров воды на выходе соответствует давлению насыщенного пара при рабочей температуре ТЭ, а давление паров воды на входе примем равным нулю.

Приравниваем количество воды, выделяющейся в реакции на катоде, и уносимое воздухом, получаем кратность по воздуху K_{rn} , полученное из условия насыщенного пара на выходе:

$$K_{rn} = \frac{2 \cdot 0,21}{P_{\text{вых}}^{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{вх}}^{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

Оценочно при температуре батареи 40 °С требуемое значение $K_{rn} = 5,25$, при температуре батареи 50 °С – $K_{rn} = 3,5$.

Эти значения существенно меньше оценки K_{rn} , полученной ранее, исходя из требования перегрева батареи не более чем на 10 °С, что говорит о том, что при условии отсутствия ограничений диффузионного переноса воды через материал коллектора тока при кратности порядка 100 вся выделившаяся в реакции вода будет вынесена потоком воздуха и произойдет осушка мембраны и прекращение генерации тока.

Диффузионный вынос воды через материал коллектора тока

Оценим, может ли материал коллектора тока быть барьером, препятствующим выносу воды из мембраны топливного элемента. Литературные данные [4] описывают связь эффективного коэффициента диффузии в пористых телах с коэффициентом диффузии в газе как

$$D_p = D_0 (P/\beta), \quad (7)$$

где P – пористость, а β – коэффициент извилистости пор.

Коэффициент диффузии воды в воздухе составляет при 298 К – 0,2 см²/с [3]. Эксперименты по измерению газодинамической проницаемости (измерение коэффициента Дарси) и дальнейшие расчеты позволили дать оценку параметру P/β для используемых в ТЭ коллекторов тока, включающих как сажевый подслоя, так и углеродный войлок. Это значение для коллектора (слоя углеродного нетканого материала с нанесенным на него сажевым подслоем) составило ~ 0,1.

Диффузионный поток воды (в моль/см²·с) через коллектор тока оценим по формуле

$$J_D^{\text{H}_2\text{O}} = D_0 (P/\beta) \frac{(P_{T=40}^{\text{H}} - P_{T=20}^{\text{H}})(1/22400)}{l_{KT}}, \quad (8)$$

где l_{KT} – толщина коллектора тока, см; $P_{T=20}^{\text{H}}$ – давление насыщенного пара в подаваемом воздухе при 20 °С; $P_{T=40}^{\text{H}}$ – давление пара в газовых порах каталитического слоя (насыщенный пар при температуре МЭБ).

Подставляя в (8) значение $(P_{T=40}^{\text{H}} - P_{T=20}^{\text{H}})(1/22400) = 3\text{E-}6$ моль/см³ и толщину углеродного подслоя 0,03 см, получаем диффузионный поток воды через коллектор тока, который равен

$$J_D^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,02 \cdot 3\text{E-}6}{0,03} = 2\text{E-}6 \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с}.$$

Сравним это значение с количеством выделившейся на катоде в реакции воды:

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^r = \frac{I}{nF}. \quad (9)$$

При характерном токе 0,5 А/см² поток воды, рассчитанный по формуле $J_{\text{H}_2\text{O}}^r$, равен 2,6E-6 моль/см²·с.

Сравнивая количество выделившейся воды с оценочным диффузионным потоком, можно сделать вывод, что при используемых параметрах: температуре 40 °С, токе 5 А/см² и параметре пористой среды $P/\beta = 0,1$ – диффузионный вынос сопоставим с генерацией воды, поэтому приведенная оценка показывает, что коллектор тока при данных параметрах может представлять диффузионный барьер для выноса воды, что обеспечивает режим самоувлажнения МЭБ.

Приравняв количество выделяющейся в реакции воды (8) и вынос воды диффузией в газовой фазе (9), можно записать условие самоувлажнения, избыток реакционной влаги при выполнении этого условия удаляется из МЭБ в виде жидкости, мембрана увлажнена, и МЭБ работает стабильно:

$$\frac{I}{nF} \geq D_0 \frac{P}{\beta} \frac{(P_{T=40}^{\text{H}} - P_{T=20}^{\text{H}})(1/22400)}{l_{KT}}. \quad (10)$$

При невыполнении этого условия МЭБ пересыхает.

Анализируя (10), можно сказать следующее: реализация режима самоувлажнения для МЭБ зависит от свойств материала коллектора тока (параметр P/β) и от параметров, определяющих режим работы МЭБ – температуры и удельного тока.

Для практических приложений в качестве задаваемого исходного параметра часто используется не ток, а рабочее напряжение. Наиболее часто используемый для практических приложений интервал рабочих напряжений ТЭ составляет 0,4-0,7 В. В этом интервале ток изменяется достаточно сильно, так, согласно приведенной ниже, на рис. 5, вольт-амперной характеристике, удельный ток (которому прямо пропорционально количество выделившейся реакционной воды) при 0,4 В составляет 0,6 А/см², а при 0,7 – всего 0,1 А/см², то есть меньше в 6 раз. Другим фактором, сильно влияющим на вынос воды, является температура МЭБ, входящая в (10) через давление насыщенных паров. Как видно из рис. 1, при изменении температуры с 30 до 60 °С давление насыщенных паров воды увеличилось с 4 кПа при 30 °С до 20 кПа при 60 °С, то есть в 5 раз.

Таким образом, расчетным способом показано, что МЭБ ТЭ принципиально может работать в режиме самоувлажнения при пониженных температурах 30-50 °С и коллектор тока может при этом ограничивать вынос воды из мембраны.

Для полного подтверждения работоспособности ТЭ в режиме самоувлажнения необходимы прямые эксперименты по исследованию стабильности работы. Результаты таких исследований представлены в следующем разделе.

Экспериментальные исследования работы МЭБ в режиме самоувлажнения

Испытания работоспособности единичного МЭБ в режиме самоувлажнения проходили на стандартной станции тестирования [5] ТЭ. Для проведения этих экспериментов установка была дополнена двумя байпасами, позволившими оперативно направлять потоки воздуха и водорода в «обход» штатных увлажнителей.

Испытания проходили в режиме внешнего термостатирования, температура ячейки регулировалась при помощи внешнего термостатирующего контура.

Использовалась ячейка с размерами, близкими к характерным размерам ТЭ, предлагаемого для БПЛА, размеры активной части испытуемого МЭБ составляли 70×70 мм.

В экспериментах использовались МЭБ, в составе которых были использованы мембрана Nafion 212 50 мкм толщиной, коллектор из углеродного материала Пантекс и катализатор 40% масс. Pt на углеродном носителе, полученный методом магнетронного напыления [6]. В качестве прижимных элементов монополярных пластин испытательной ячейки использовалась титановая сетка.

В ячейку ставился МЭБ с подсушенной мембраной, после чего проводилось стартовое увлажнение мембраны заливом в воздушные полости ячейки воды и 10-минутной работой ячейки с увлажненным воздухом при температуре 85 °С. После этого увлажнители отключались, воздух и водород подавались на ячейку через байпасы, и проходили испытания в режиме самоувлажнения.

Испытания МЭБ проводились в 2 этапа, на первом из них получали вольт-амперные характеристики МЭБ в режиме гарантированного увлажнения при заданной температуре. Эти характеристики снимали, подавая на МЭБ сухой воздух и выдерживая длительное время (20 мин) в режиме большого (0,8-1 А/см²) тока, затем снимали вольт-амперную характеристику за 10 мин, затем снова выдержка при большом токе, после чего повторно снималась вольт-амперная характеристика. Эти вольт-амперные характеристики показаны на рис. 5. Экспериментально было показано, что при относительно низких температурах (30-40 °С) увлажнение работой на больших токах предпочтительнее увлажнения входящих газов.

Испытания работы МЭБ в режиме самоувлажнения проводились следующим образом. После постановки МЭБ в испытательную ячейку осуществлялось стартовое увлажнение МЭБ, после чего к ячейке подключалась активная нагрузка с постоянной величиной. Напряжение и ток фиксировались по времени. Результаты испытаний при температуре ячейки 30, 50 и 60 °С показаны на рис. 2-4 соответственно.

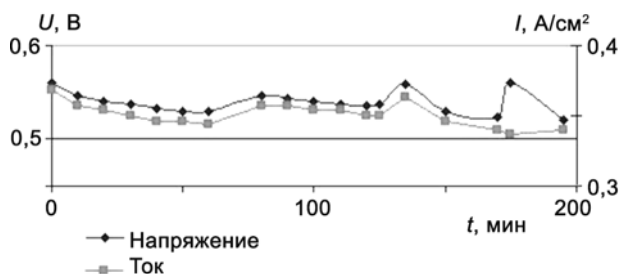


Рис. 2. Временное изменение напряжения и тока ячейки ТЭ при работе на одну нагрузку. Температура 30 °С. Расход воздуха 22 см³/с

Fig. 2. Temporary change of voltage and current cell FC at work on a load. 30 °C. Air flow rate 22 cm³/s

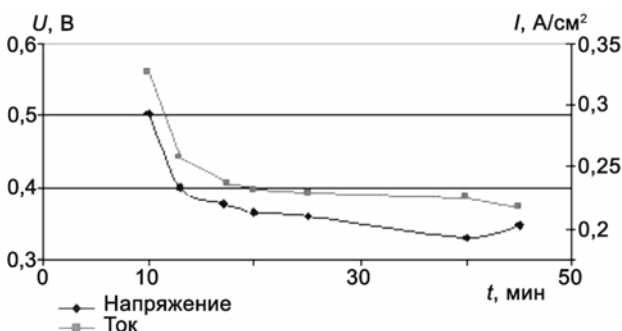


Рис. 3. Временное изменение напряжения и тока ячейки ТЭ при работе на одну нагрузку. Температура 50 °С. Расход воздуха 22 см³/с

Fig. 3. Temporary change of voltage and current cell FC at work on a load. Temperature 50 °C. Air flow rate 22 cm³/s

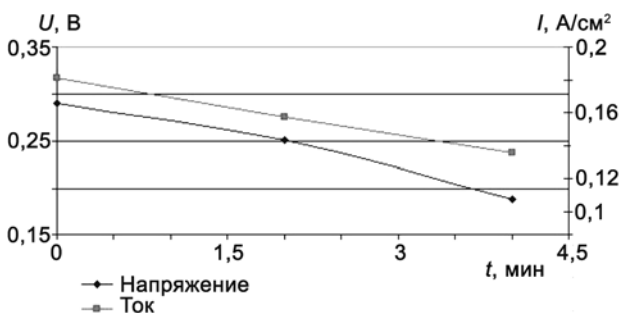


Рис. 4. Временное изменение напряжения и тока ячейки ТЭ при работе на одну нагрузку. Температура 60 °С. Расход воздуха 22 см³/с

Fig. 4. Temporary change of voltage and current cell FC at work on a load. 60 °C. Air flow rate 22 cm³/s

Обобщенные результаты испытаний представлены на рис. 5, где приведены вольт-амперные кривые, построенные при температуре 30 °С и выдержке между снятием в режиме большого тока 0,6 А, что обеспечивало гарантированное самоувлажнение. Также на график нанесены точки, соответствующие работе на постоянную нагрузку, эти точки соответствуют некоему стационарному состоянию, на котором МЭБ находится через час испытаний (см. рис. 2 и 3). В случае 60 °С напряжение и ток не вышли на постоянный режим работы, приведенная на графике для сравнения точка соответствует напряжению и току после 10 мин работы.

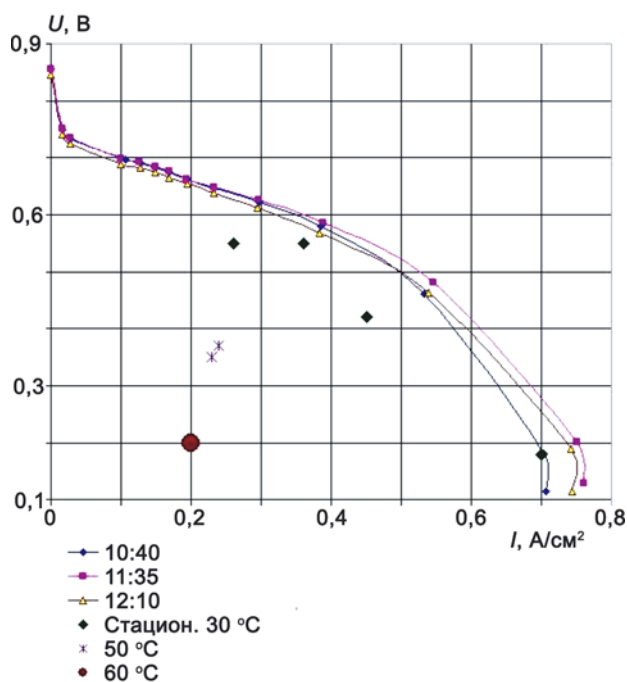


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики при 30 °С и точки стабильной работы при других температурах. Расход воздуха 22 см³/с

Fig. 5. The current-voltage characteristics at 30 °C and points of stable operation at other temperatures. Air flow rate 22 cm³/s

Анализируя графики 2-4, можно сделать вывод, что стационарная работа МЭБ в режиме самоувлажнения достигается при температуре МЭБ до 40 °С включительно и токах выше 0,25 А/см².

При температурах 50-60 °С происходит высыхание мембраны МЭБ. При этом параметры сильно падают в течение 10 мин, а затем выходят на квазистационарное значение, которое тем меньше, чем выше температура. Возможно, данный эффект наблюдаемого при 50 °С стационара связан с неравномерностью нагрева и влажностного режима по площади МЭБ.

Для данного МЭБ граничный ток 0,25 А/см² соответствует напряжению 0,65 В. Выше этого напряжения стационарная работа невозможна. Необходимо отметить, что приведенные вольт-амперные ха-

рактеристики соответствуют работе МЭБ в условиях одиночной ячейки. При работе МЭБ в составе батареи кривая вольт-амперной характеристики пойдет несколько ниже, и граничному току 0,25 А/см² будет соответствовать более низкое напряжение.

Дополнительно было исследовано влияние расхода воздуха на работу ячейки ТЭ в режиме самоувлажнения. Показано, что в диапазоне расхода воздуха с кратностью 5-30 изменение расхода воздуха не сказывается на работе ТЭ.

После того, как на экспериментах в отдельной ячейке была показана возможность реализации режима самоувлажнения и даны границы области рабочих режимов по току и температуре, где реализуется этот процесс, были изготовлены и испытаны несколько батарей ТЭ мощностью 250 Вт, которые могут быть уже использованы в составе энергоустановки БПЛА. Вес данной батареи 1,5 кг, габариты 98х200х200, батарея содержит 56 МЭБ и работает при напряжении 36 В.

Проведенные испытания батареи показали возможность ее работы в течение 40 мин в режиме самоувлажнения при постоянных значениях напряжения и тока. Экспериментально подтверждена мощность батареи 250 Вт.



Рис. 6. Внешний вид беспилотного летательного аппарата с основной силовой установкой на ТЭ

Fig. 6. Appearance unmanned aerial vehicle with the FC main power plant

Батарея ТЭ была испытана в составе силовой установки БПЛА, показанного на рис. 6. Кроме батареи ТЭ в состав данной силовой установки вошел углепластиковый водородный баллон, редуктор, электродвигатель с пропеллером и система управления. БПЛА продемонстрировал устойчивый полет в течение 40 мин.

Работа выполнена на средства Российского Научного Фонда. Грант № 14-29-00111.

Список литературы

1. Баранов И.Е., Фатеев В.Н., Порембский В.И., Калинин А.А. Авиационная силовая установка на водородовоздушных твердополимерных топливных элементах // Транспорт на альтернативном топливе. 2015. № 3(45).
2. Баранов И.Е., Калинин А.А., Коробцев С.В., Островский С.В., Порембский В.И., Фатеев В.Н., Каргопольцев А. Силовые установки для БПЛА на топливных элементах: перспективы применения // Энергия: экономика, техника, экология. 2014. № 4. С. 31.
3. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976.
4. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
5. Баранов И.Е., Белоглазов В.Ю., Николаев И.И. Перенос реагентов в газодиффузионных слоях ТПТЭ и явление затопления электрода. / В сб.: Материалы 2-го Международного Форума «Водородные технологии для развивающегося мира». Москва, 2008.
6. Григорьев С.А., Лютикова Е.К., Марусева И.В., Пименов В.В., Пресняков М.Ю., Фатеев В.Н. Наноструктурные электрокатализаторы на основе платины и никеля для топливных элементов с твердым полимерным электролитом, синтезированные магнетронно-ионным распылением в импульсном режиме // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 19. С. 107-116.

References

1. Baranov I.E., Fateev V.N., Poremskij V.I., Kalinnikov A.A. Aviacionnaâ silovaâ ustanovka na vodorodovozdušnyh tverdogopolimernyh toplivnyh èlementah // Transport na al'ternativnom toplive. 2015. № 3(45).
2. Baranov I.E., Kalinnikov A.A., Korobcev S.V., Ostrovskij S.V., Poremskij V.I., Fateev V.N., Kargopol'cev A. Silovye ustanovki dlâ BPLA na toplivnyh èlementah: perespektivy primeniâ // Ènergiâ: èkonomika, tehnikâ, èkologiâ. 2014. № 4. S. 31.
3. Tablicy fizičeskih veličin. Spravočnik. Pod red. Kikoina I.K. M.: Atomizdat, 1976.
4. Hejfec L.I., Nejmark A.V. Mnogofaznye processy v poristyh sredah. M.: Himiâ, 1982.
5. Baranov I.E., Beloglazov V.Û., Nikolaev I.I. Perenos reagentov v gazodiffuzionnyh sloâh TPTÈ i âvlenie zatopleniâ èlektroda. / V sb.: Materialy 2-go Meždunarodnogo Forumâ «Vodorodnye tehnologii dlâ razvivaûšegosâ mira». Moskva, 2008.
6. Grigor'ev S.A., Lûtikova E.K., Maruseva I.V., Pimenov V.V., Presnâkov M.Û., Fateev V.N. Nanostrukturnye èlektrokatalizatory na osnove platiny i nikelâ dlâ toplivnyh èlementov s tverdym polimernym èlektrolitom, sintezirovannye magnetronno-ionnym raspyleniem v impul'snom režime // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 19. S. 107-116.

Транслитерация по ISO 9:1995



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ ЕМКОСТИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Структурные дефекты оказывают влияние на процесс обратимой сорбции водорода в металлах. Они изменяют кинетику абсорбции и содержание водорода в единице объема. Проведен сравнительный анализ кинетики образования примесных сегрегаций из атомов водорода для краевой дислокации, вершины микротрещины и клиновой дисклинации. В качестве иллюстративного примера рассмотрена электрохимическая система «никель-бор-водород». Показано, что клиноватая дисклинация захватывает атомы водорода по линейному закону. Образование водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно. Рассмотрена водородная емкость упомянутых структурных дефектов. Показано, что они незначительно увеличивают содержание водорода в единице объема. Результаты теоретического анализа привлекаются для обоснования предельных возможностей металлов по обратимой сорбции водорода.

Ключевые слова: структурные дефекты, кинетика абсорбции, водородная емкость.

DETERMINATION OF HYDROGEN CAPACITY STRUCTURAL DEFECTS

A. V. Zvyagintseva

Voronezh State Technical University
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

Structural defects have an impact on the process of reversible hydrogen sorption in metals. They alter the kinetics of absorption and the hydrogen content in unit volume. A comparative analysis of the kinetics of formation of hydrogen segregations for an edge dislocation, the top of the microcracks and wedge disclinations. As an illustrative example we consider the electrochemical system "nickel-boron-hydrogen bond." The kinetics of the process for the wedge disclination obeys a linear law. Hydrogen segregation to the top of microcracks and edge dislocation occurs more slowly. Hydrogen is considered the capacity mentioned structural defects. It has been shown that they do not significantly increase the amount of hydrogen per unit volume. The results of the theoretical analysis are attracted to justify limiting possibilities metals reversible hydrogen sorption.

Keywords: structural defects, the kinetics of absorption, the hydrogen storage capacity.



Алла Витальевна
Звягинцева
Alla V. Zvyagintseva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии ВГТУ.

Образование: Воронежский гос. университет им. Ленинского комсомола (1983).

Область научных интересов: электрохимические системы и процессы, материаловедение, водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.

Публикации: более 200, 3 монографии.

Information about the author: candidate of technical sciences, associate professor, Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University (1983).

Research area: electrochemical systems and processes, materials, hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, 3 monographs.

Введение

В последнее время большой интерес у исследователей вызывают работы, связанные с изучением процессов поглощения водорода с целью использования металлических структур в качестве накопителей водорода. Перспективность способа хранения водорода в виде гидридов металлов не вызывает сомнений, поскольку для его хранения не требуется высоких давлений или использования сложных криостатных систем [1]. Извлечение свободного водорода для большинства металлов осуществляется при невысоких температурах 185-230 °С.

Некоторые металлы при взаимодействии с водородом образуют гидриды [2]. Сорбция и десорбция водорода представляет собой обратимую химическую реакцию. Обратная реакция протекает при других условиях (давлении, температуре) и обуславливает гистерезис процесса. Металлы имеют различные структурные дефекты, они изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. Поэтому предельные возможности металлов по обратимой сорбции водорода следует рассматривать с учетом полей напряжений структурных дефектов. Наиболее важными среди них являются краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновые дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Это приводит к образованию сегрегации из атомов водорода. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. Целью данной работы является сравнительный анализ водородной емкости различных структурных дефектов в электрохимических системах на основе никеля. В качестве объекта исследования выбрана система Ni-B-H. Электрохимические системы на основе никеля, легированные бором, используют в качестве материалов радиоэлектронной промышленности [3]. Относительное содержание бора в сплаве Ni-B составляет 0,5-1%, а в пересчете на атомную массу соотношение легирующего компонента увеличивается примерно на 6-10 ат. %. Это означает, что на каждые 10-15 атомов Ni в качестве фазы внедрения включается 1 атом бора. В этом случае при наличии неравномерности в распределении фазы внедрения (бор) возникает нестабильность силовых полей, вызванных искажениями атомных структур основного компонента с различной степенью дефектности. В соответствии с этим предположением по дефектам с высокой потенциальной энергией будет присоединяться водород, образуя гидридные соединения с никелем. Известно, что никель, полученный металлургическим методом, при взаимодействии с водородом образует гидриды [4].

Нами было установлено, что при электрохимическом образовании металлов становится возможным существование гидридной фазы в структуре катодно-восстановленного металла [1, 3]. Вероятность образования гидридных соединений для такого способа формирования металла возрастает по двум причи-

нам, это 1) наличие атомарного водорода, обусловленного одной из возможных стадий суммарного электрохимического процесса; 2) наличие в структуре металла зон с высокими энергетическими потенциалами (дефектов структуры).

Кинетика водородных сегрегаций в окрестности структурных дефектов

При электрокристаллизации никеля в присутствии бора формируются различные структурные дефекты, которые изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. В общем случае число дефектов может быть определено выражением:

$$nd \equiv k i_k C_{\text{бора}} f(\text{pH}_{\text{эл-та}}) f(t_{\text{эл-та}}),$$

где nd – число дефектов; k – коэффициент пропорциональности, зависит от природы электролита; $C_{\text{бора}}$ – концентрация борсодержащего компонента в электролите; i_k – катодная плотность тока; $f(\text{pH}_{\text{эл-та}})$ – функциональная зависимость от pH; $f(t_{\text{эл-та}})$ – функциональная зависимость от температуры электролита.

Использование этой зависимости вызывает определенные трудности в связи с взаимовлиянием изменяющихся параметров. Ранее в работах изучено влияние данных факторов на структуру и свойства электрохимических никелевых систем, легированных бором [3, 5]. В работе [6] показаны первые возможные оценки водородной емкости различных структурных дефектов, возникающих в электрохимических системах на основе никеля. В данной работе проведен сравнительный анализ водородной емкости различных структурных дефектов в электрохимических системах на основе никеля, но только для одного технологического режима формирования данной системы (один и тот же набор i_k , $C_{\text{бора}}$, $\text{pH}_{\text{эл-та}}$, $t_{\text{эл-та}}$) в целях упрощения решения данной задачи.

Предельные возможности электрохимических систем на основе никеля по обратимой сорбции водорода рассматривались с учетом полей напряжений, создаваемых структурными дефектами.

Рассмотрим основные типы структурных дефектов: краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновые дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Это приводит к образованию водородных сегрегаций. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. Кроме того, структурные дефекты изменяют кинетику абсорбции водорода. Первые из них образуются при пластической деформации металлов. Плотность краевых дислокаций (полная длина линий дислокаций в единице объема) увеличивается на несколько порядков. Вершины микротрещин являются концентраторами напряжений при действии внешних нагрузок.

Для моделирования полей напряжений в окрестности некоторых структурных несовершенств раз-



личных покрытий используют клиновые дисклинации. К клиновым дисклинациям принадлежат тройные стыки границ зерен, конечные полигональные стенки краевых дислокаций, вершины двойников. Данные структурные дефекты используют для моделирования полей напряжений в окрестности некоторых структурных несовершенств в металлах [6, 7]. Кроме того, клиновые дисклинации моделируют температурные и остаточные напряжения в полом цилиндре. Привлекательной особенностью клиновых дисклинаций является логарифмическая зависимость от координат первого инварианта тензора напряжений. Такая зависимость позволяет получить точное аналитическое решение уравнения диффузии в поле сил.

Потенциал взаимодействия атома водорода с полем напряжений структурных дефектов определяется известным соотношением [8]:

$$V = -\frac{\sigma_{II}}{3} \delta v, \quad (1)$$

где σ_{II} – первый инвариант тензора напряжений структурных дефектов; δv – изменение объема металла при размещении атома водорода. Эта величина имеет постоянные значения для всех металлов и равна $3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [9]. Для $\sigma_{II} > 0$ (положительная дилатация) и $\delta v > 0$ (атом водорода увеличивает параметр кристаллической решетки), потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома водорода к области окружения структурного дефекта.

Для каждого дефекта потенциал V имеет свою зависимость от координат [6, 7]:

$$\begin{aligned} V_1 &= -A_1 \frac{\sin \theta}{r}; \quad A_1 = \frac{\mu b(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \delta v \\ &\quad \text{(краевая дислокация);} \\ V_2 &= -A_2 \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{r}}; \quad A_2 = \frac{2\sqrt{a}\sigma(1+\nu)}{3\sqrt{2}} \delta v \\ &\quad \text{(вершина микротрещины);} \\ V_3 &= -A_3 \ln \frac{r}{R}; \quad A_3 = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \delta v \\ &\quad \text{(клиновая дисклинация),} \end{aligned} \quad (2)$$

где r и θ – полярные координаты; μ – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации; ν – коэффициент Пуассона; ω – модуль вектора поворота дисклинации; a – полудлина микротрещины; σ – внешнее напряжение; R – внешний радиус окружения дисклинации.

Кинетика сегрегации водорода в окрестности структурных дефектов описывается уравнением параболического типа при соответствующих начальных и граничных условиях:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C \nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R;$$

$$C(r, 0) = C_0; \quad C(r_0, t) = C_p^1; \quad C(R, t) = C_p^2, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии атомов водорода; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; r_0 – характерный размер внутреннего радиуса структурного дефекта; $2R$ – среднее расстояние между дефектами; C_0 – средняя концентрация атомов водорода; C_p^1 и C_p^2 – равновесные концентрации атомов водорода на границах окружения структурных дефектов.

Точное аналитическое решение (3) возможно только для потенциала V клиновой дисклинации: V – гармоническая функция, а ее градиент ∇V обратно пропорционален радиусу в полярной системе координат. Для других структурных дефектов решение (3) вызывает математические трудности. Поэтому используют различные приближенные методы. Так, например, в уравнении диффузии учитывают только второй член в правой части. Это справедливо для описания кинетики сегрегации около структурного дефекта. В этом случае определяющий вклад в кинетику процесса дает градиент поля напряжений. Соответствующие зависимости имеют вид:

$$\begin{aligned} N_1(\tau) &= B_1 \tau^{2/3} \quad \text{(краевая дислокация);} \\ N_2(\tau) &= B_2 \tau^{4/5} \quad \text{(вершина микротрещины);} \\ N_3(\tau) &= B_3 \tau \quad \text{(клиновая дисклинация),} \end{aligned} \quad (4)$$

где $\tau = Dt/r_0^2$ – безразмерное время; B_1 , B_2 и B_3 – постоянные, зависящие от свойств материала; r_0 – характерный размер области для исключения сингулярностей в потенциалах взаимодействия.

Величина $N(\tau)$ представляет собой зависимость от времени числа захваченных атомов водорода. Она пропорциональна квадрату характерного размера сегрегации атомов водорода на структурных дефектах. Приведенные соотношения показывают способность различных дефектов захватывать атомы водорода из твердого раствора на основе никеля. Образование водородных сегрегаций для структурного дефекта – клиновой дисклинации осуществляется по линейному закону. Кинетика процесса формирования водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно.

По-видимому, объемы поглощаемого водорода зависят не только от дефектов структуры никеля, количество которых должно определяться степенью искажения от внедренных атомов бора. По всей вероятности, эффект поглощения водорода сплавом зависит и от других причин, одной из которых является локализация в пограничном слое температурных областей.

Определение водородной емкости структурных дефектов

Сравнительный анализ водородной емкости структурных дефектов рассмотрим для стационарного процесса. В окрестности каждого структурного дефекта формируется равновесная водородная сегрегация. Определение водородной емкости структурных дефектов подробно рассмотрено в работе [6].

Избыточная концентрация атомов водорода по отношению к среднему значению определяется из выражения:

$$C_p - C_0 = C_0 [\exp(V/kT) - 1]. \quad (5)$$

Для краевой дислокации число атомов водорода на единицу длины находится путем интегрирования (5):

$$\frac{N}{L} = \int_0^R \int_0^{2\pi} (C_p - C_0) r dr d\theta. \quad (6)$$

Разложим экспоненциальную функцию в ряд. За водородную емкость ответственны только четные члены разложения. Ограничиваясь первым из них, получим:

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi A_2 C_0}{2k^2 T^2} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (7)$$

Выполним соответствующие оценки для системы Ni-B-H.

Для $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па; $\nu = 0,3$; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $kT = 10^{-20}$ Дж; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м; $R/r_0 = 50$ получим $N/L = 0,5 \cdot 10^{-18}$ C_0 ат./м³. Это означает, что при $C_0 = 5 \cdot 10$ ат./м³ ($5 \cdot 10^{-2}$ ат.) на единицу длины линии дислокации приходится $2,5 \cdot 10^9$ избыточных атомов водорода (менее одного атома на атомную плоскость). Плотность краевых дислокаций в реальном материале составляет $\rho = 10^{14}$ м⁻². Единица объема материала размещает $\rho N/L = 5 \cdot 10^{23}$ C_0 ат./м³ атомов водорода. Эта величина существенно меньше содержания водорода в бинарных гидридах.

Вершина микротрещины является концентратором внешних напряжений. Их уровень определяется из условия недопустимости пластической деформации в окрестности вершины при $r_0 = 2b$ (b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации). Принимая $a = 10^2 b$; $\sigma = 10^7$ Па; $kT = 10^{-20}$ Дж; $R = 10^2 b$; $r_0 = 2b$; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м и ограничиваясь первым членом разложения экспоненциальной функции, получим $N/L = 0,4 \cdot 10^{-17}$ C_0 ат./м³. При $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины вершины микротрещины приходится $2 \cdot 10^{10}$ избыточных атомов водорода (два атома на одну атомную плоскость). Однако плотность вершин микротрещин в реальном материале

(полная длина линий вершин в единице объема) незначительна. Поэтому такие структурные дефекты практически не увеличивают концентрацию водорода в единице объема.

Клиновые дисклинации моделируют различные структурные дефекты. Наиболее интересными из них считаются тройные стыки границ зерен. Они являются концентраторами напряжений при действии силовых или температурных нагрузок. Это обусловлено ориентационной зависимостью упругих и теплофизических характеристик материала соприкасающихся зерен. Поле дилатации клиновой дисклинации логарифмически зависит от радиальной координаты. Такая зависимость позволяет выполнить интегрирование без разложения экспоненциальной функции в ряд. Для $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па; $\nu = 0,3$; $\omega = 0,03$ рад; $kT = 10^{-20}$ Дж; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м; $r_0 = 2b$; $R = 10^2 b$ получим $N/L = 10^{-16}$ C_0 ат./м³. При $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины линии дисклинации приходится $5 \cdot 10^{11}$ избыточных атомов водорода (пятьдесят атомов на атомную плоскость). Однако плотность дисклинаций (полная длина линий дисклинаций в единице объема) существенно уступает плотности краевых дислокаций. Поэтому эти структурные дефекты также не увеличивают концентрацию водорода в единице объема.

Заключение

Таким образом, из расчетов по (7) для основных дефектов получены следующие результаты. Для краевых дислокаций при концентрации $C_0 = 5 \cdot 10$ ат./м³ ($5 \cdot 10^{-2}$ ат.) на единицу длины линии дислокации приходится $2,5 \cdot 10^9$ избыточных атомов водорода (менее одного атома на атомную плоскость). Для вершины микротрещины при концентрации $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины приходится $2 \cdot 10^{10}$ избыточных атомов водорода (два атома на одну атомную плоскость). При той же концентрации $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины линии дисклинации приходится $5 \cdot 10^{11}$ избыточных атомов водорода (пятьдесят атомов на атомную плоскость). На основании проведенных расчетов можно сделать следующий вывод: основными структурными дефектами для атомов водорода являются краевые дислокации. Это обусловлено их высокой плотностью по сравнению с вершинами микротрещин и клиновыми дисклинациями. При этом последние дефекты действуют, как правило, в поле внешних нагрузок. Полученные результаты создают предпосылки для реализации новой технологии изготовления безопасных и эффективных аккумуляторов водородного топлива на твердых носителях.



Список литературы

1. Zvyagintseva A.V. and Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
2. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1985.
3. Zvyagintseva A. Boron-impurity trap in electrochemical nickel systems for the hydrogen atoms // International Journal of Innovative and Information Manufacturing Technologies. 2014. Vol. 1. P. 55-62.
4. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.
5. Звягинцева А.В., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Кинетика процессов электрохимического наводороживания металлов в присутствии бора // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2009. № 4 (72). С. 20-27.
6. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012.
7. Любов Б.Я., Власов Н.М. Некоторые эффекты взаимодействия точечных и протяженных структурных дефектов // Физ. мет. и металловед. 1979. Т. 47, № 1. С. 140-157.
8. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристалле. М.: Мир, 1985.
9. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.

References

1. Zvyagintseva A.V. and Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
2. Gel'd P.V., Râbov R.A., Mohračeva L.P. Vodorod i fizičeskie svojstva metallov i splavov. Gidridy perehodnyh metallov. M.: Nauka. Glavnaâ redakciâ fiz.-mat. literatury, 1985.
3. Zvyagintseva A. Boron-impurity trap in electrochemical nickel systems for the hydrogen atoms // International Journal of Innovative and Information Manufacturing Technologies. 2014. Vol. 1. P. 55-62.
4. Makkej K. Vodorodnye soedineniâ metallov. M.: Mir, 1968.
5. Zvâginceva A.V., Gusev A.L., Šalimov Ū.N. Kinetika processov elektrohimičeskogo navodoroživaniâ metallov v prisutstvii bora // Al'ternativnaâ ênergetika i êkologiâ – ISJAE. 2009. № 4 (72). S. 20-27.
6. Vlasov N.M., Zvâginceva A.V. Matematičeskoe modelirovanie vodorodnoj pronicaemosti metallov. Monografiâ. Voronež: VGTU, 2012.
7. Lûbov B.Â., Vlasov N.M. Nekotorye èffekty vzaimodejstviâ točечnyh i protâžennyh strukturnyh defektov // Fiz. met. i metalloved. 1979. T. 47, № 1. S. 140-157.
8. Teodosiu K. Uprugie modeli defektov v kristalle. M.: Mir, 1985.
9. Kolačev B.A. Vodorodnaâ hrupkost' metallov. M.: Metallurgiâ, 1985.

Транслитерация по ISO 9:1995



СПОСОБНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИАПАЗОНА К АККУМУЛИРОВАНИЮ ВОДОРОДА

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Проведен сравнительный анализ способов хранения водорода в альтернативных источниках энергии, таких как физические, химические, адсорбционные, металлгидридные. Показаны преимущества и недостатки каждого метода хранения водорода. Обоснованы основные достоинства металлгидридных систем хранения связанного водорода. Приведены исследования возможности применения электрохимических систем для аккумуляирования водорода. Впервые проведены исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям: 1. формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности; 2. дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Ключевые слова: гидрид металла, заданная дефектность структуры, аккумуляирование водорода, электрохимические системы, ионно-имплантированный дейтерий.

THE ABILITY OF MATERIALS BASED ON NICKEL NANO-SIZED RANGE TO THE ACCUMULATION OF HYDROGEN

A. V. Zvyagintseva

Voronezh State Technical University, a
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

A comparative analysis of methods of storing hydrogen in alternative energy sources, such as: physical, chemical, adsorption, MH. The advantages and disadvantages of each method of hydrogen storage. Substantiates the main advantages of metal-hydride hydrogen storage systems bound hydrogen. Research shows the possibility of using electrochemical systems for hydrogen storage. For the first time studied the possibility of electrochemical systems to absorb hydrogen in two ways: 1. Formation of the structure of metals and alloys with a certain degree of imperfection; 2. The addition of hydrogen in metal matrix prepared by the method of ion implantation.

Keywords: metal hydride, given structural defects, accumulation of hydrogen, electrochemical systems, ion-implanted deuterium.



Алла Витальевна
Звягинцева
Alla V. Zvyagintseva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии ВГТУ.

Образование: Воронежский гос. университет им. Ленинского комсомола (1983).

Область научных интересов: электрохимические системы и процессы, материаловедение, водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.

Публикации: более 200, 3 монографии.

Information about the author: candidate of technical sciences, associate professor, Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University (1983).

Research area: electrochemical systems and processes, materials, hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, 3 monographs.

Водородная энергетика – развивающаяся отрасль энергетики, направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулярования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями. Водородная энергетика относится к нетрадиционным видам энергии. На рис. 1 представлен прогноз потребления энергии до 2100 года. Согласно данным рис. 1 видно, что потребление растет и, следовательно, стоит вопрос о необходимости промежуточных средств аккумулярования энергии.

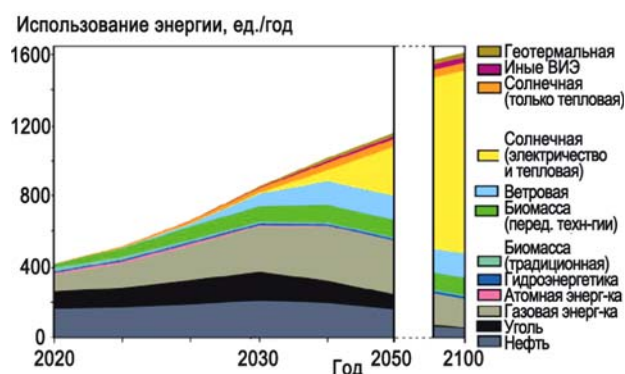


Рис. 1. Тенденции потребления энергии
Fig.1. Trends in energy consumption

Один из перспективных вариантов – использование в качестве энергоносителя водорода, который производится электролизом, обратимо хранится в виде металлгидридов и преобразуется в электрическую энергию с помощью топливного элемента. Основной целью работы является сравнительный анализ существующих способов хранения водорода и выявление наиболее практичного и энергоемкого.

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. На данный момент существует 4 метода хранения водорода: физические; химические; адсорбционные; металлгидридная среда.

Физические методы хранения водорода характеризуются предельным (100%) содержанием водорода и объемной плотностью, определяемой уравнением состояния. Улучшение показателей хранения в реальных системах ограничено необходимостью использования баллона с увеличенными габаритами и массой из-за увеличения толщины стенок баллона. Основными преимуществами такого хранения является простота использования и отсутствие энергетических затрат на выдачу газа. Существенными недостатками являются проблемы безопасности (газ взрывоопасен при высоком давлении).

Химические методы хранения водорода: водород можно хранить и транспортировать не только в сво-

бодном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющие средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на 2 группы:

- вещества, содержащие в своем составе водород и способные в определенных условиях выделять его (NH_3 , C_6H_{12} и другие);
- энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие в себе химически связанный водород, но способные генерировать его в процессе гидролиза (губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром, и другие).

Основным преимуществом хранения и транспортировки водорода в связанном химическом состоянии, например, в виде аммиака, метанола, этанола, является высокая плотность объемного содержания водорода, экономичность. Недостатками являются трудность многократного использования среды хранения водорода, высокая стоимость некоторых сред.

Адсорбционные методы хранения водорода: водород состоит из неполярных молекул, атомы связаны ковалентной связью, он способен взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных Ван-дер-ваальсовых сил. Указанное взаимодействие является достаточно слабым, а значит, материалы для хранения адсорбированного водорода должны характеризоваться высокой удельной поверхностью.

Классы материалов адсорбентов:

- Цеолиты. Характеризуются низким значением водородоемкости (0,3-1,8% в зависимости от температуры).
- Высокопористые металлоорганические каркасные соединения (1-4,5%).
- Углеродные адсорбаты, например, активированный уголь низкой плотности способен поглощать 7-8% массы водорода.
- Металлогидридное хранение: химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и баллонный), которые небезопасны и энергоемки.

Основными достоинствами металлгидридных систем хранения связанного водорода являются высокая объемная плотность водорода, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, возможность регулирования давления и скорости выделения водорода, высокая чистота выделяемого водорода, компактность и безопасность в работе. Полная сравнительная характеристика способов хранения водорода приведена в таблице [1-7].

Из таблицы видно, что легкие металлы и их гидриды – самый перспективный способ хранения водорода. Водород в гидриде имеет плотноупакованную структуру в отличие от других известных способов хранения водорода, и, соответственно, металлгидридные системы обладают самой высокой компактностью. Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики являются существующие

технологии хранения (криогенная и баллонная), которые небезопасны и энергоемки.

Гидридный способ хранения пока не нашел широкого распространения вследствие недостаточной изученности этого вопроса. Гидридные аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов редкоземельных элементов и металлов платиновой группы эффективны как накопители, но требуют больших финансовых затрат [1-6]. В последнее время особый

интерес за рубежом и в России вызывают работы по использованию для хранения водорода материалов на основе сплавов алюминия и некоторых переходных металлов [7]. Дальнейшее развитие работ в этом направлении позволит надеяться, что аккумуляторы высокой водородной емкости будут созданы. Решение этой проблемы значительно ускорит процесс внедрения водородной энергетики в производство.

Характеристики способов хранения водорода
Features ways of storing hydrogen

Способ хранения	Содержание H, масс. % (без тары)	Объемная плотность, кг H ₂ /м ³	Температура, °C	Давление, атм	Состояние водорода	Особенности
Газообразный водород	100	40	20	800	H ₂	Баллон - легкий (полимерный или композитный)
Жидкий водород	100	70	-252	1	H ₂	Потеря водорода 0,5-1% в сутки
Адсорбированный водород	0,05-2	1-20	-80	10-100	H ₂	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс - обратимый
Обратимые гидриды	1,2-7	100-120	20-300	1-100	H	Процесс - обратимый
Комплексные гидриды металлов	7-18	100-150	> 100	1	[AlH ₄] ⁻ , [BH ₄] ⁻	Десорбция – при высоких температурах, сорбция – при высоких давлениях
Легкие металлы и их гидриды	10-30	120-150	20	1	H ⁻	Выделение водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс - необратимый

Гидриды металлов и сплавов реагируют с водородом согласно уравнению $M + (s/2)H_2 \rightleftharpoons MH_s$, где M – металл, сплав твердого раствора или интерметаллид; s – атомное отношение водорода к металлу.

Реакция экзотермическая и обратимая, то есть водород может быть восстановлен путем нагрева гидрида и для его хранения не требуется сложных криостатных систем. Извлечение свободного водорода для большинства металлов осуществляется при невысоких температурах 185-230 °C и, соответственно, требует меньших энергетических затрат.

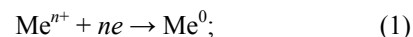
Существующие способы аккумулярования обеспечивают невысокое содержание водорода – до 10 весовых процентов (газообразный водород под давлением в баллонах) и при этом имеют ограничения по дальнейшему росту этого показателя, а также высокую вероятность возникновения нештатных ситуаций (взрывов). Водород можно хранить в жидком состоянии при его охлаждении до -263 °C (до 7,1% веса), но для охлаждения водорода до этой температуры требуется затратить порядка одной трети содержащейся в нем энергии (11 кВт·ч/кг H₂), при этом потери водорода при испарении составляют 3-5% в сутки. Все другие способы аккумулярования водорода (интерметаллиды, фуллерены, нанотрубки, адсорбция на активированных углях и т.д.) обеспечи-

вают содержание водорода не выше 10% (как правило, 4,5%). Объектом исследований выбран никель как общепринятый материал, склонный к окклюзии водорода.

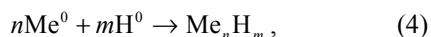
В своей работе мы исследуем возможность применения электрохимических систем для аккумулярования водорода, то есть материалов, полученных методом электролиза, с целью дальнейшей разработки аккумуляторов гидридного хранения водорода. В чем преимущество материалов, полученных данным методом?

Электролитические металлы и сплавы, в отличие от металлургических, имеют другой механизм взаимодействия.

Во-первых, водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям



Во-вторых, наличие атомного водорода (2) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом. Если металл катода имеет большое сродство к водороду, то становится вероятным процесс



где n и m – стехиометрические коэффициенты.

В-третьих, образование дефектов структуры, обладающих более высоким потенциалом в сравнении с атомами, становится возможным при электрокристаллизации металлов. По таким дефектам наиболее вероятно взаимодействие атома водорода [5].

Впервые исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям:

1. Формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности: за счет введения в основной металл примесей неметаллов в электролит, способствующих получению мелкокристаллической структуры с оптимальной степенью дефектов формируемой электрохимической системы, которые являются местами закрепления водорода.

2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Впервые показана возможность получения электрохимических систем $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$ и $\text{Ni}_x\text{In}_y\text{H}_z$, которые получены электрохимическим способом в наноразмерной форме.

1. Формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с оптимальной степенью дефектов, которые являются местами закрепления водорода, осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок бора. Показана возможность получения электрохимическим способом системы $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$, в которой, варьируя содержанием примеси неметалла – бора, можно увеличить содержание включаемого водорода. Получены электрохимическим методом системы NiB_x , где $x = 0-0,5$, имеющие порядка 3% вес. водорода. Это без допирования их водородом. Основные выводы по синтезу и свойствам электрохимической системы $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$:

– При введении от 2 до 10 ат. % бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (6-9 ат. %) с переходом к аморфной, что сопровождается увеличением экстрагируемого водорода из образца (рис. 2).

– Повышение концентрации бора в системе Ni-B вызывает увеличение содержания водорода по сравнению с никелем.

– Число дефектов в Ni-B системе превосходит их количество в образцах из чистого никеля. Бор – примесь замещения с малым атомным радиусом в никеле.

– Получены электрохимические системы NiB_x , где $x = 0-0,5$, имеющие порядка 3 % вес. водорода. Это без допирования их водородом.

Возможны различные варианты комбинаций элементов по химическому составу, что расширяет спектр используемых материалов для хранения водорода.

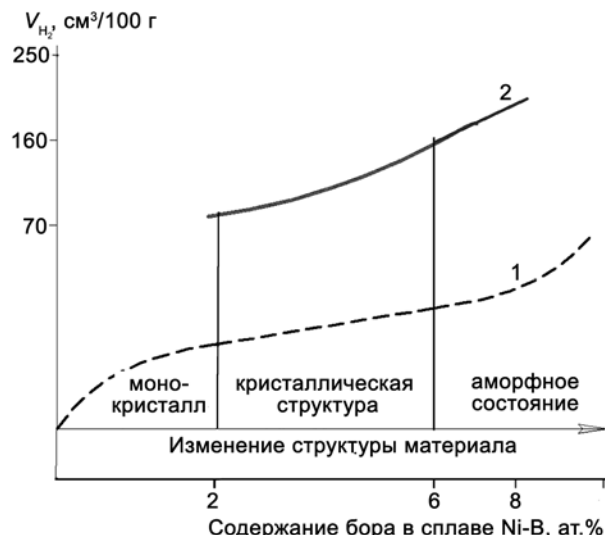


Рис. 2. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов): 1 – гипотетический металл [8]; 2 – электрохимическая система (Ni-B-H) [5]

Fig. 2. Pattern of change of the hydrogen occlusion ability to electrochemical systems (metals and alloys): 1 – a hypothetical metal [8]; 2 – electrochemical system (Ni-B-H) [5]

Диффузионная миграция атомов водорода в объеме металла с последующим образованием примесных сегрегаций и гидридных фаз зависит от наличия структурных и примесных ловушек. Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом, например, примесь бора в никеле ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм; $r_{\text{B}} = 0,091$ нм; $r_{\text{H}} = 0,046$ нм). Примесные ловушки осуществляют захват атомов водорода на некоторое время вследствие образования комплексов. При повышении температуры примесные атмосферы распадаются и атомы водорода снова переходят в твердый раствор.

Структурные ловушки (дефекты кристаллического строения в электрохимических системах: дислокации, дисклинации, границы зерен и другие) захватывают водород на длительное время путем образования водородных сегрегаций или гидридных фаз, которое зависит от энергии связи с полем напряжения структуры и энергии теплового движения водорода. Захваченные атомы водорода выбывают из игры и не принимают участия в диффузионных процессах. Бор, как примесная ловушка для атомов водорода, обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для атомов водорода. В результате структурные и примесные ловушки уменьшают водородную проницаемость металла.

2. Впервые осуществлено дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезирована электрохимическая система, например, Ni-In композит с фазовым составом $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$,

имеющий структуру, способную удерживать допированный водород, а также последующую термодесорбцию водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес., что соответствует коммерческому потреблению [9-12].

Более подробная информация о синтезе и свойствах полученных электрохимических систем в следующих публикациях.

Главным конкурентом гидридов металлов являются аккумуляторы и аккумуляторные батареи. Во-первых, использование электрохимических систем для хранения водорода в виде гидридов металлов позволит минимизировать конечную продукцию и отказаться от громоздких аккумуляторов и аккумуля-

ляторных батарей. Во-вторых, у электрохимических систем для хранения водорода в виде гидридов металлов имеются свои рыночные ниши, недостижимые для аккумуляторов (предприятия Роскосмоса, Минатома и другие). Например, для производства источников энергии длительного жизнеобеспечения человека в труднодоступных и непригодных местах: на космических станциях или подводных лодках; для использования в целях министерства обороны (быстрого развертывания и обеспечения длительного автономного функционирования армейских подразделений и структур МЧС). Массовое производство разрабатываемого уровня в России отсутствует.

Список литературы

1. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнов Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989.
2. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel // *Acta Materialia*. 2012. № 60. P. 6814-6828.
3. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 1-12.
4. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 337-347.
5. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012.
6. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртыс В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология – ISJAE*. 2005. № 12 (32). С. 14-37.
7. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
8. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. Пер. с японского Е.И. Поляка / Под ред. И.Б. Кекало. М: Металлургия, 1987.
9. Звягинцева А.В. Аккумулятор водорода. Патент РФ на изобретение № 2521904. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 13 мая 2014 г.

References

1. Gamburg D.Û., Semenov V.P., Dubovkin N.F., Smirnov L.N. Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie. Sprav. izd. / Pod red. D.Û. Gamburga, N.F. Dubovkina. M.: Himiã, 1989.
2. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel // *Acta Materialia*. 2012. № 60. P. 6814-6828.
3. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 1-12.
4. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 337-347.
5. Vlasov N.M., Zvâginceva A.V. Matematičeskoe modelirovanie vodorodnoj pronicaemosti metallov. Monografiã. Voronež: VGTU, 2012.
6. Tarasov B.P., Burnaševa V.V., Lotockij M.V., Ârtys' V.A. Metody hraneniã vodoroda i vozmožnosti ispol'zovaniã metallogidridov // *Al'ternativnaã ènergetika i èkologiã – ISJAE*. 2005. № 12 (32). S. 14-37.
7. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
8. Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. Amorfnye metally / Pod red. C. Masumoto. Per. s âponskogo E.I. Polãka / Pod red. I.B. Kekalo. M: Metallurgiã, 1987.
9. Zvâginceva A.V. Akkumulãtor vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2521904. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 13 maã 2014 g.



10. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Способ получения сплава Ni-B с дефектами структуры, используемого в качестве аккумулятора водорода. Патент РФ на изобретение № 2530230. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 12 августа 2014 г.

11. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Применение электролитического расплава для получения сплава Ni-B для аккумуляторов водорода. Патент РФ на изобретение № 2530235. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 12 августа 2014 г.

12. Звягинцева А.В., Голодяев А.И. Способ получения сплава с нарушенной структурой для аккумуляторов водорода. Патент РФ на изобретение № 2529339. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 31 июля 2014 г.

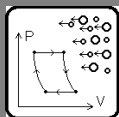
10. Zvâginceva A.V., Šalimov Ū.N. Spôsob polučeniâ splava Ni-B s defektami struktury, ispol'zuemogo v kačestve akkumulâtora vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2530230. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 12 avgusta 2014 g.

11. Zvâginceva A.V., Šalimov Ū.N. Primenenie èlektrolitičeskogo rasplava dlâ polučeniâ splava Ni-B dlâ akkumulâtorov vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2530235. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 12 avgusta 2014 g.

12. Zvâginceva A.V., Golodâev A.I. Spôsob polučeniâ splava s narušennoj strukturoj dlâ akkumulâtorov vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2529339. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 31 iûlâ 2014 g.

Транслитерация по ISO 9:1995





ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

THERMODYNAMIC ANALYSIS IN RENEWABLE ENERGY

Статья поступила в редакцию 28.10.15. Ред. рег. № 2381

The article has entered in publishing office 28.10.15. Ed. reg. No. 2381

УДК 629.7.036.54

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.020

**К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА
ПРИ ПРЕДСТАРТОВОМ ЗАХОЛАЖИВАНИИ
РАСХОДНЫХ МАГИСТРАЛЕЙ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК
РАЗГОННЫХ БЛОКОВ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ**

А.Г. Галеев, В.П. Фирсов, И.В. Антюхов, А.В. Галеев

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)
125993, Москва, ГСП-3, А-80, Волоколамское ш., д. 4
Тел.: (8-499) 158-91-36; e-mail: galant1992@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В работе проведены исследования процессов теплообмена при предстартовом захлаживании расходных магистралей двигательных установок (ДУ) разгонных блоков (РБ) ракет-носителей (РН) и в криогенных системах испытательного стенда (ИС).

На основе рассмотрения уравнений сохранения массы и энергии применительно к газовой подушке бака и объему бака, заполненного криогенной жидкостью, предложены методы математического моделирования процессов захлаживания. По результатам стендовых и летных испытаний ДУ уточняются коэффициенты замыкающих зависимостей для решения уравнений по теплоотдаче и трению в элементах систем подачи ИС и ДУ.

Результаты расчетно-экспериментальных исследований процессов захлаживания расходных водородных и кислородных магистралей, полученные при стендовых и летных испытаниях РБ 12КРБ, могут быть использованы для верификации компьютерных моделей расчета теплообмена криогенных систем ИС и ДУ.

Ключевые слова: теплообмен, предстартовое захлаживание, разгонный блок, двигательная установка, испытание, водород.

**TO THE QUESTION OF RESEARCH OF PROCESSES OF HEAT EXCHANGE AT
PRE-START COOLING DOWN THE SERVICE TUBES PU UPPER BLOCK LV**

A.G. Galeev, V.P. Firsov, I.V. Antyukhov, A.V. Galeev

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, GSP-3, A-80, Russia
Tel.: (8-499) 158-91-36; e-mail: galant1992@mail.ru

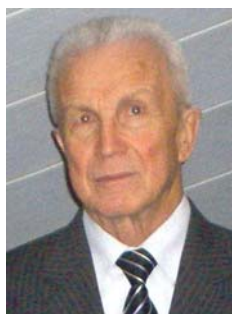
Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The paper presents the study of heat transfer processes during prelaunch decreasing expenditure highways propulsion units (PU) upper stage (US) launch vehicles (LV) and cryogenic systems of the test bench (TB).

Based on the consideration of the equations of conservation of mass and energy as applied to gas-cushion tank and the volume of the tank is filled with cryogenic fluid, the methods of mathematical simulation of processes of cooling. According to the results of bench and flight tests control coefficients are specified closing dependences on heat transfer and friction in heat capacity of the elements. TB and PU.

The results of calculation and experimental studies of the processes of cooling consumable hydrogen and oxygen arteries obtained at bench and flight tests of RB, can be used for verification of computer models calculate during cryogenic systems TB and PU.

Keywords: heat transfer, the pre-start cooling down, upper block, propulsion units, testing, hydrogen.



Айвенго Гадыевич
Галеев
Aivengo G. Galeev

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, лауреат премии Совета Министров СССР в области науки и техники, действительный член Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского, главный научный сотрудник ФКП «НИЦ РКП», профессор кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ; научно-педагогический стаж более 40 лет.

Участвовал в отработке ряда систем по ракетно-космическим программам «Космос-1», «Космос-3», «Н1Л3», «Энергия-Буран», «GSLV», «Ангара» и др.

Образование: Казанский авиационный институт (1961).

Область научных интересов: теория и практика наземных испытаний ракетных двигателей и двигательных установок, гидро- и газодинамика процессов в энергоустановках, исследования в области водородной технологии.

Публикации: более 190, в том числе 7 монографий, 6 учебных пособий, 44 авторских свидетельства и патента на изобретения.

Information about the author: Doctor of Science (Engineering Science), Professor, Laureate of USSR Council of Ministers in the field of science and technology, member of the K.E. Tsiolkovsky Russian Academy of Cosmonautics, Chief Researcher of the PCF "SIC RSI", professor of "Management of operation of rocket and space systems" of Moscow Aviation Institute (National Research University); scientific and pedagogical experience of 40 years.

Participated in working out a number of systems for missile and space programs "Space-1", "Space-3", "N1L3", "Energia-Buran", "GSLV", "Angara" and others.

Education: Kazan Aviation Institute (1961).

Research area: theory and practice ground tests of rocket engines and moving-enforcement units, hydro and gas dynamics processes in power plants, research in the field of water-native technology.

Publications: more than 190, including 7 monographs, 6 textbooks, 44 patents for inventions.

Сведения об авторе: сотрудник кафедры авиационной и космической теплотехники, руководитель отдела криогенных систем НИЦ НТ МАИ, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, научный стаж более 40 лет.

Участвовал в отработке ряда систем по ракетно-космическим программам «Н1Л3», «Протон», «Энергия-Буран», «Ангара» и др.

Образование: МАИ (1971).

Область научных интересов: исследования процессов теплообмена и гидродинамики в криогенных системах ДУ РКТ и сверхпроводящих криогенных энергоустановках.

Публикации: более 90, в том числе 15 патентов и авторских свидетельств и на изобретения.

Information about the author: Department of aviation and space thermal engineering, head of cryogenic systems SIC MAI, winner of the RF Government prize in science and technology, scientific experience over 40 years.

Participated in the development of a number of systems for missile and space programs "NL", "Proton", "Energy-Buran", "Angara", etc.

Education: MAI (1971).

Research area: research of processes of heat transfer and hydrodynamic in cryogenic systems DO RCT and a super-conductive cryogenic power plants.

Publications: more than 90, including 15 patents for inventions.

Сведения об авторе: научный сотрудник кафедры авиационной и космической теплотехники МАИ.

Образование: МАИ (1994).

Область научных интересов: исследования процессов теплообмена и гидродинамики в криогенных системах двигателей ЛА.

Публикации: более 20, в том числе 4 патента на изобретения.

Information about the author: researcher at the Department of aviation space thermotechnics, MAI.

Education: MAI (1994).

Research area: research of processes of heat transfer and hydrodynamic in cryogenic systems engines.

Publications: more than 20, including 4 patents for inventions.



Илья Владимирович
Антюхов
Ilya V. Antukhov



Антон Валерьевич
Галеев
Anton V. Galeev

Сведения об авторе: аспирант кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ.

Образование: Московский авиационный институт (2014).

Область научных интересов: теория и практика наземных испытаний ракетных двигателей и двигательных установок.

Публикации: 5.

Information about the author: graduate student Department of "Management of operation of rocket and space systems" Moscow Aviation Institute (National Research University).

Education: Moscow Aviation Institute (2014).

Research area: theory and practice ground tests of rocket engines and propulsion systems.

Publications: 5.

Введение

Двигательные установки, работающие на криогенных компонентах топлива, используются как для первых ступеней РН, так и для разгонных блоков (РБ), обеспечивающих вывод космических аппаратов (КА) на целевые орбиты. Криогенные ДУ создают высокий удельный импульс и являются экологически чистыми, что обеспечивает все возрастающий интерес к их применению. Низкая температура криогенных компонентов топлива создает значительные проблемы при заправке и опорожнении баков, захлаживании магистралей питания и запуске ДУ, особенно в условиях невесомости, хранении компонентов при длительных полетах. Для решения этих проблем создаются сложные экспериментальные установки (ЭУ) и методики испытаний, разрабатываются физические и математические модели расчета нестационарных многофазных процессов с интенсивными фазовыми превращениями. Наибольшие сложности возникают при создании криогенных РБ, поскольку в наземных условиях отсутствуют возможности имитации условий полета при проведении операций захлаживания и запуска ДУ [1, 2].

Одним из первых в мире (1962 г.) в США был создан и успешно эксплуатировался до настоящего времени кислородно-водородный РБ «Центавр» с двигателем RL-10 (тяга 66,7 кН).

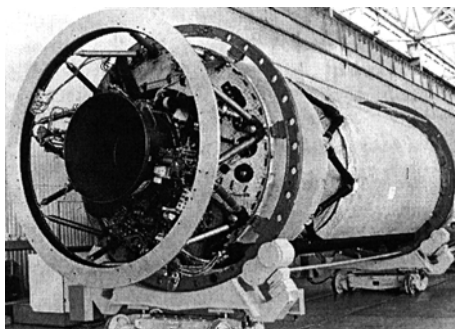
Одновременно в СССР, в 1962-1977 гг., на кислороде и углеводородном топливе был создан разгонный блок «Д» («ДМ») с двигателем РД-58 (тяга 70 кН), который обеспечил большинство космических полетов. Позднее для КА «Буран» была создана объединенная двигательная установка (ОДУ) на кислороде и углеводородном топливе с использованием модификации этого двигателя (17Д12).

Для разгонного блока «Р» ракеты «Н-1» в КБХМ им. А.М. Исаева был создан первый в мире кислородно-водородный двигатель РД-56 (тяга 73,5 кН) замкнутой схемы. В дальнейшем он был модифицирован (КВД1) и с 2001 г. используется в составе разгонного блока 12КРБ РН GSLV (Индия).

Кислородно-водородный двигатель КВД1, разгонный блок 12КРБ при подготовке в монтажно-испытательном корпусе (МИК) и старт РН GSLV представлены на рис. 1.



a



b



c

Рис. 1. Двигатель КВД1 (a), разгонный блок 12КРБ при подготовке к старту (b) и старт РН GSLV (c)

Fig. 1. Engine KVD1 (a), upper block 12KPB in preparation for launch (b) and launch LV GSLV (c)

Двигатель КВД1 – это уникальный однокамерный ЖРД многократного включения (до 3 включений) с турбонасосной подачей компонентов топлива и дожигом восстановительного (с избытком водорода) генераторного газа, удельный импульс тяги составляет 4532 м/с.

В перспективных разгонных блоках КВТК РН «Ангара-А5» тяжелого класса предусматривается использование кислородно-водородного двигателя РД0146Д (разработка КБХА). Схема запуска и захлаживания этого двигателя в составе РБ КВТК создана по аналогии с двигателем РБ 12КРБ.

В связи с вышеизложенным исследования процессов теплообмена при предстартовом захлаживании расходных магистралей ДУ разгонных блоков представляют интерес и являются актуальными.

– с большим расходом жидкости (рис. 2, а) (при этом возможны значительные пульсации давления);

– с уменьшенным расходом жидкости (рис. 2, б). Достоинства данного способа: отсутствие пульсации давлений и расхода в процессе захлаживания, небольшие затраты компонентов топлива на захлаживание. Среди недостатков этого способа следует выделить большое время захлаживания и необходимость использования дополнительного оборудования;

– газом (рис. 2, с). Используется переохлажденный газ, как правило, газообразный гелий. Способ применяется для предстартового захлаживания трактов РБ;

– парогазом (рис. 2, д). Этот вариант используется в полете для уменьшения времени захлаживания и затрат компонентов;

– с использованием циркуляционных систем (рис. 2, е), обеспечивающих захлаживание и криостатирование магистралей только при наличии массовой силы, например, в условиях предстартовой подготовки. К достоинствам этого способа следует отнести простоту, а к недостаткам – дополнительные потери компонентов топлива в баке, которые компенсируются дозаправкой бака. Применяются в условиях предстартовой подготовки для первой и второй ступеней ракет [2].

Исследование процессов теплообмена при предстартовом захлаживании расходных магистралей ДУ

Захлаживание систем ИС и двигателя может проводиться по различным схемам и режимам, которые представлены на рис. 2:

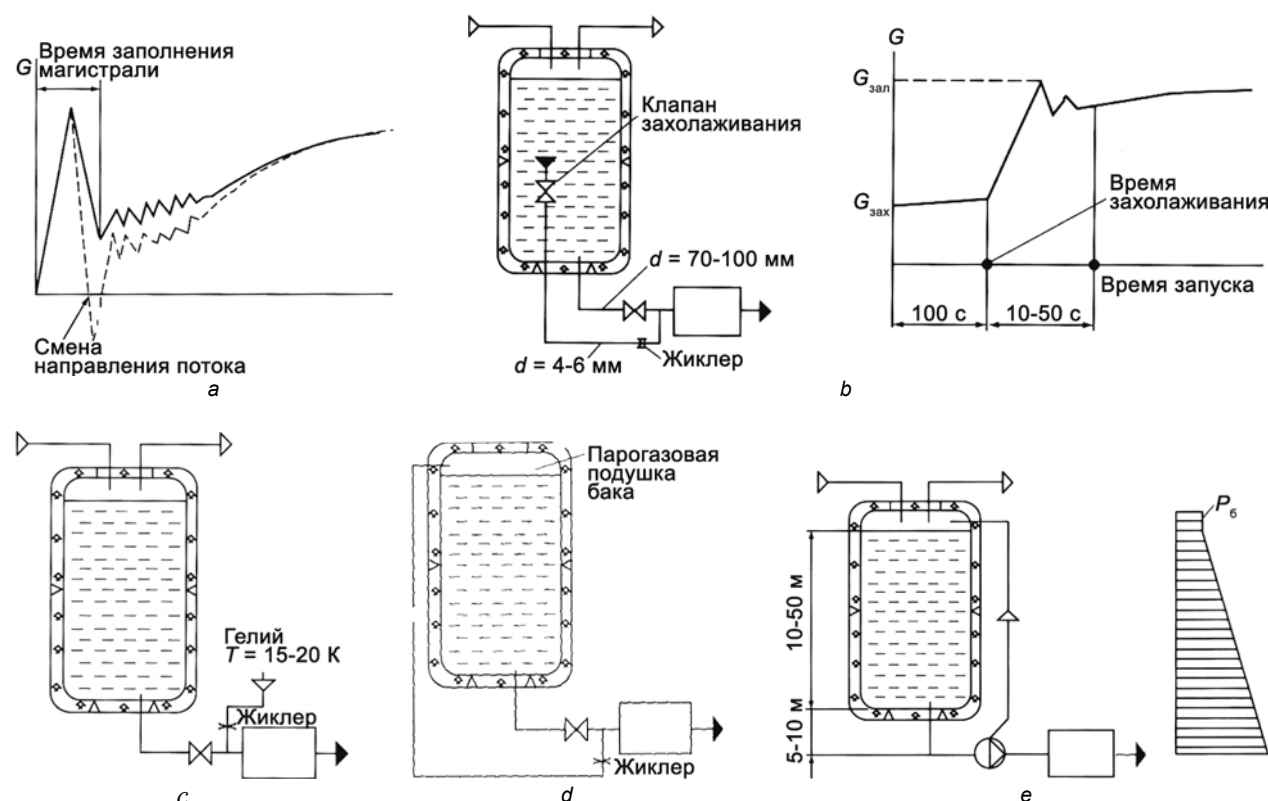


Рис. 2. Варианты проведения захлаживания магистралей ДУ и ИС: а – изменение массового расхода компонента при захлаживании жидкостью; б – захлаживание с уменьшенным расходом жидкости; с – захлаживание газом с низкой температурой; д – захлаживание парогазом; е – схема циркуляционного захлаживания и криостатирования

Fig. 2. Carrying options of cooling highways PU and TB: а – the change in mass flow of the component when the cooling down the liquid; б – cooling down with a reduced consumption of liquid; с – cooling gas with low temperature; д – cooling down steam-gas; е – diagram of the circulation of cooling and cryostatting

Анализ рассмотренных схем и режимов захлаживания показывает, что в криогенных системах в основном используются:

- схемы захлаживания паром, малым расходом и большим расходом жидкости в системах подачи ИС;
- холодным гелием, парожидкостным потоком и применением циркуляционной схемы при предстартовом захлаживании в системах ДУ.

Захлаживание горячих элементов криогенных систем происходит как в условиях интенсивного парообразования при кипении, так и при конвективном охлаждении однофазными газовыми или жидкостными средами [2].

Температура жидкости при кипении изменяется от температуры тройной точки до критической температуры ($T_{тр} < T < T_{кр}$).

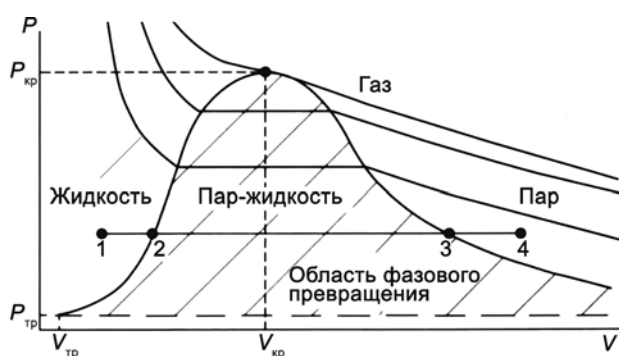


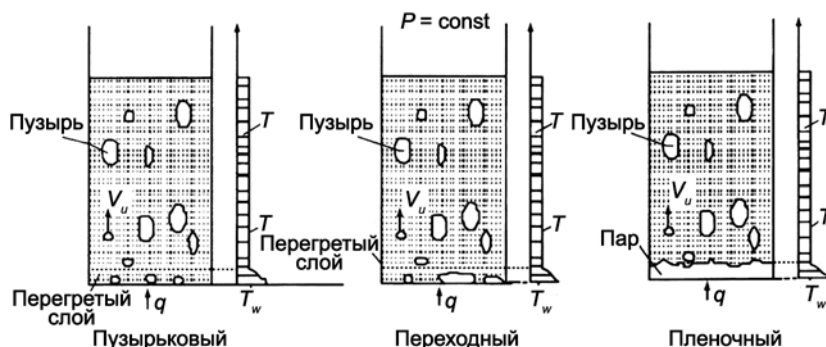
Рис. 3. P - V -диаграмма среды
Fig. 3. P - V -diagram environment



Рис. 4. Кривая насыщения:

$P_{тр}$, $T_{тр}$ – давление и температура в тройной точке;
 $P_{кр}$, $T_{кр}$ – давление и температура в критической точке
Fig. 4. Saturation curve:
 $P_{тр}$, $T_{тр}$ – pressure and temperature at the triple point;
 $P_{кр}$, $T_{кр}$ – pressure and temperature at the critical point

Рис. 6. Режимы кипения на теплоотдающей поверхности: q – плотность теплового потока; T_w – температура теплоотдающей поверхности; T – температура среды; V_u – скорость всплытия пузырей; P – давление
Fig. 6. Boiling regimes on heat-transfer surfaces: q – heat flux density; T_w – temperature heat-transfer surface; T – temperature of the medium; V_u – the speed of ascent of bubbles; P – pressure;



На рис. 3 и 4 показаны P - V -диаграмма среды и кривая насыщения.

Заштрихованная область на рис. 3 определяет термодинамические параметры, где возможны процессы фазового превращения, т.е. возможна реализация процессов кипения или конденсации.

Используются следующие виды кипения.

1. По типу конвекции. Кипение при свободной конвекции (при естественной конвекции, кипение в большом объеме) и кипение при вынужденной конвекции (при вынужденном течении жидкости).
2. По температуре жидкости (рис. 5)



Рис. 5. Кипение в большом объеме: а – кипение насыщенной жидкости; б – кипение недогретой жидкости
Fig. 5. Boiling in a large volume: а – boiling of saturated liquid; б – boiling of subcooled liquid

Кипение насыщенной жидкости – когда температура жидкости равна или незначительно превышает температуру насыщения (рис. 5, а). Кипение недогретой жидкости (местное или поверхностное кипение) – когда температура жидкости меньше температуры насыщения (рис. 5, б). Под недогревом жидкости понимают разность температуры насыщения ($T_{ж} - T_s$) и температуры жидкости. Величина недогрева жидкости определяет потенциальную способность конденсации пара на межфазной поверхности, которая определяется отводом тепла в толщу жидкости.

3. По условиям взаимодействия с теплоотдающей поверхностью. В зависимости от температуры и теплофизических свойств теплоотдающей поверхности могут реализовываться пузырьковое, переходное или пленочное кипение, как показано на рис. 6.

Указанные виды кипения встречаются как при естественной, так и при вынужденной конвекции жидкости. Пленочное кипение характеризуется образованием пленки пара, обладающей большим тепловым сопротивлением, которая препятствует контакту жидкости с поверхностью нагрева и передаче энергии к жидкости. При пленочном кипении в условиях вынужденной конвекции в трубе движение жидкости или парожидкостного потока происходит в центре, а на стенке существует кольцевой слой пара.

Пузырьковое кипение при вынужденной конвекции сопровождается движением жидкости вдоль горячей поверхности; при этом пузыри, отрываясь от теплоотдающей поверхности, увлекаются ядром потока.

При кипении с недогревом (рис. 7, а) возможна полная или частичная конденсация пузырей. Кипение насыщенной жидкости (рис. 7, б) при вынужденной конвекции сопровождается слиянием и дроблением пузырей.

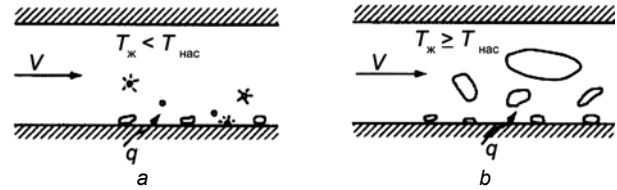


Рис. 7. Кипение при вынужденной конвекции: а – кипение при недогреве (местное или поверхностное кипение); б – кипение насыщенной жидкости (кипение с движением пара в ядре потока)
Fig. 7. Boiling with forced convection: а – boiling in the subcooling (local or surface boiling); б – boiling of saturated liquid (boiling with the movement of vapor in the flow core)

Термограмма захлаживания элемента конструкции магистрали I в виде конвекции – кривая захлаживания показана на рис. 8. Дальнейшее охлаждение элемента конструкции магистрали происходит при естественной или вынужденной конвекции жидкости.

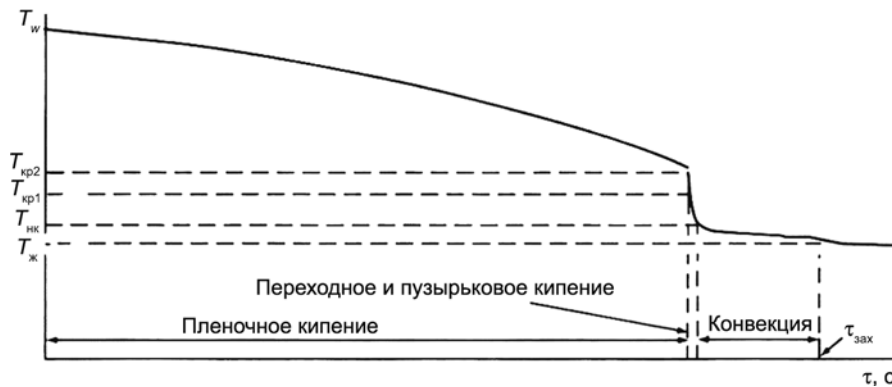


Рис. 8. Кривая захлаживания: $T_{\text{ж}}$ – температура жидкости на входе в систему; τ – время захлаживания
Fig. 8. The curve of cooling: $T_{\text{ж}}$ – temperature fluid at the inlet of the system; τ – the time of cooling

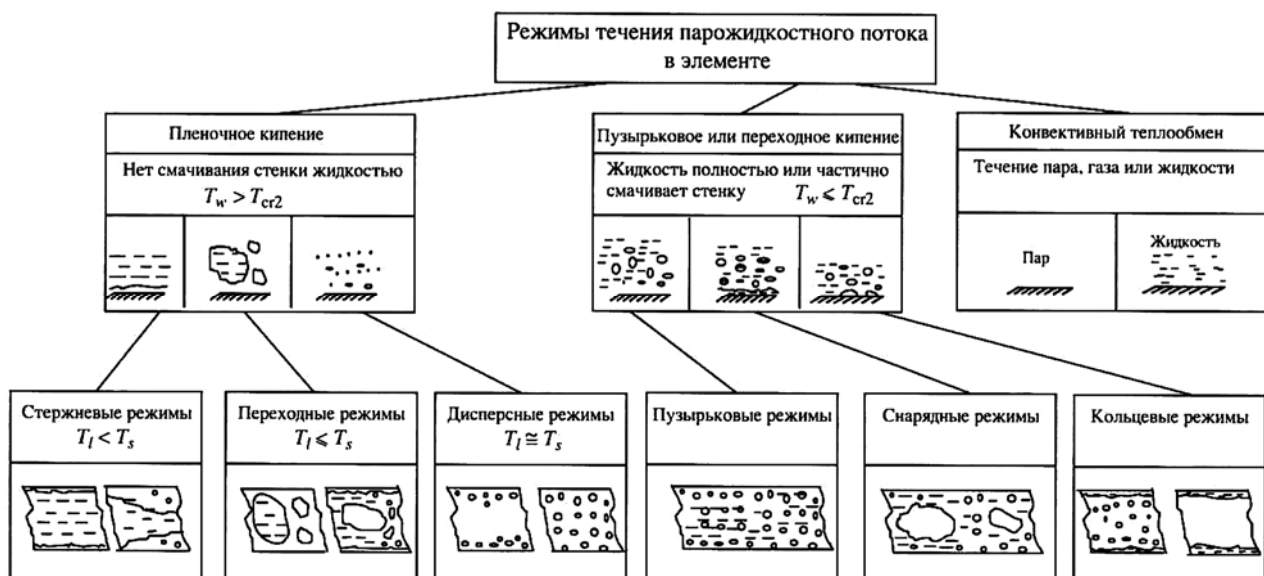


Рис. 9. Режимы течения парожидкостного потока в элементе магистрали при захлаживании
Fig. 9. Flow regimes of liquid-vapor flow in the element of the highway when cooling down

В зависимости от параметров процесса захлаживания (расхода G , давления подачи P , температуры жидкости T , температуры стенок магистрали T_w , ее геометрии) в магистрали возникают различные режимы течения парожидкостного потока, представленные на рис. 9.

При пленочном кипении можно выделить стержневые, переходные, дисперсно-кольцевые, дисперсные структуры потока. Они могут существовать как по всей длине магистрали, так и в отдельных элементах системы.

Результаты экспериментальных исследований процессов захлаживания и запуска ДУ РБ 12КРБ

Магистрали двигателя и расходные магистрали ДУ состоят из соединенных между собой прямых гладких труб, клапанов, насосов, фильтров, колен и т.п., произвольно ориентированных относительно вектора массовых сил, действующих на блок. Принципиальная схема водородной магистрали разгонного блока 12КРБ представлена на рис. 10 [3, 4].

Она состоит из бака, байпасной магистрали с клапаном 01 и жиклером 02, байпасной магистрали газового захлаживания 2.1-2.7, расходной магистрали ДУ 1.1-1.10 и расходной магистрали двигателя 1.11-1.17. Сечение «Д» определяет принадлежность участков магистрали между РБ и двигателем.

Диаметр расходной магистрали составляет 60-70 мм. Элемент 1.17 (см. рис. 10) является изолирующим соплом магистрали, обеспечивающим дренаж потока в космическое пространство. Бустерные насосы магистралей водорода и кислорода установлены в баках.

Большие проблемы возникают при стендовой отработке процессов захлаживания ДУ, так как при этом не удается полностью имитировать условия

полета. При стендовых испытаниях необходим обдув газообразным азотом двигательного отсека, что приводит к существенному прогреву магистралей и элементов двигателя, установленных за насосами, по сравнению с условиями полета. Значительно отличаются также стендовые и полетные перегрузки, температуры и давления компонентов в баках и т.п. Поэтому длительность предпусковых операций захлаживания в стендовых условиях может превышать полетные значения в 5-10 раз. Отработку предпусковых операций решают математическим моделированием процессов захлаживания с использованием верифицированных программных комплексов (ПК), разработанных в МАИ под руководством В.П. Фирсова [4, 5]. В расчетной модели рассматриваются основные уравнения сохранения массы и энергии применительно к магистралям питания, газовой подушке бака и объему бака, заполненного криогенной жидкостью. По результатам стендовых и летных испытаний ДУ уточняются коэффициенты замыкающих зависимостей по теплоотдаче и трению в теплоемких элементах (насосах, клапанах и т.п.).

Перед запуском двигателя происходит подготовка трактов РБ в три этапа: 1 – предстартовое захлаживание; 2 – предпусковое захлаживание; 3 – заливка магистралей.

На этапе 1 начинается процесс предстартового захлаживания двигателя и расходных магистралей. Для этого от наземных систем в магистраль подается газообразный гелий с температурой 50-75 К и массовым расходом 7-8 г/с. Гелий подается под давлением 4-6 бар через жиклеры диаметром 5 мм, а дренируется на входе в бустерные насосы, т.е. направление потока гелия противоположно направлению движения водорода и кислорода в двигатель. Через 30-45 минут температура конструкции трактов двигателя и расходных магистралей снижается ниже 100 К.

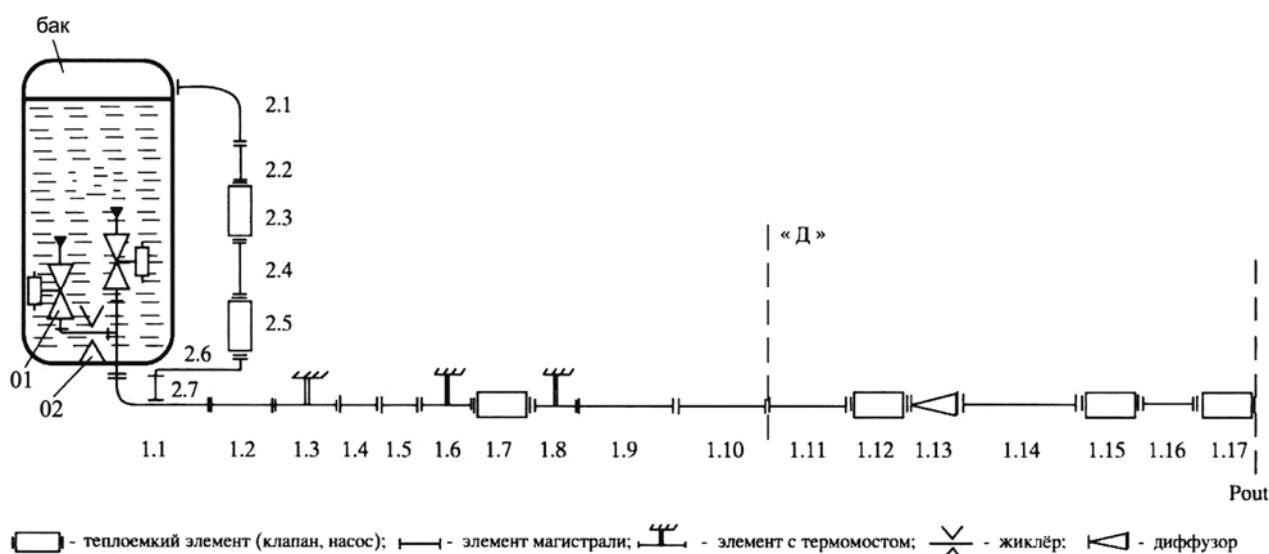


Рис. 10. Схема водородной магистрали блока 12КРБ
Fig. 10. The scheme of the hydrogen highway block 12 KRB

Этап 2 начинают через 90 с после старта РН. Для этого жидкие водород и кислород подаются через байпасные магистрали малого диаметра на вход в основные магистрали двигателя за бустерными насосами. Байпасные магистрали с клапанами и жиклерами располагаются в баках и погружены в жидкость. На выходе из дренажных магистралей РБ установлены изолирующие устройства, открывающиеся для сброса парового или парожидкостного потока в космическое пространство через специальные сопла. Массовый расход водорода не превышает 6-15 г/с, а кислорода 20-50 г/с. Снижение температуры конструкции от 100-120 К происходит за 120-500 с.

Технологии захлаживания трактов магистралей окислителя и горючего на втором этапе отличаются.

В магистраль горючего дополнительно к потоку жидкости, поступающей через байпасную магистраль, подается в течение 50-80 с водород из паровой подушки бака водорода (операция парожидкостного захлаживания). Газообразный водород поступает из бака с массовым расходом 8-20 г/с при температуре 25-50 К, образующийся при этом парожидкостный поток с массовым паросодержанием 0,3-0,8 обеспечивает захлаживание конструкции до температуры 40-60 К. Затем прекращается подача газообразного водорода и продолжается захлаживание только водородом через байпасную магистраль (этап жидкостного захлаживания малым расходом).

Захлаживание магистрали кислорода происходит синхронно с захлаживанием магистрали водорода.

При захлаживании с момента подачи жидкости или парожидкостного потока в магистраль происходит интенсивное испарение жидкости в условиях пленочного кипения, которое реализуется при температуре ее конструктивных элементов выше 25-50 К. Поэтому до 90% времени (при исходной температуре магистрали 100 К) захлаживание на водороде происходит при пленочном режиме кипения, а 10% – при переходном или пузырьковом кипении и конвективном охлаждении однофазной средой.

Пленочное кипение кислорода в магистрали поддерживается при температуре ее конструктивных элементов выше 110-130 К. Поэтому не более 10% времени (при исходной температуре магистрали, не превышающей 130 К) захлаживание кислородом происходит при пленочном режиме кипения, а 90% – при переходном или пузырьковом кипении и конвективном охлаждении однофазной средой.

По длине магистрали в процессе захлаживания из-за различия в массах элементов и коэффициентов теплоотдачи, а следовательно, скоростей захлаживания, возможно сочетание различных условий теплового взаимодействия потока со стенкой (пленочное, переходное, пузырьковое кипение). Одновременно по длине магистрали могут существовать пленочное кипение в теплоемких элементах магистралей, переходное или течение однофазной жидкости в трубах.

Образующийся парожидкостный поток за счет испарения на стенке канала и «самоиспарения» (кипение за счет падения давления) после открытия клапана подачи жидкости перемещается к выходу из магистрали с постоянным ускорением. «Самоиспарение» жидкости возникает, если температура жидкости из-за падения давления по длине магистрали может оказаться выше температуры насыщения. В процессе заполнения магистралей изменение расхода определяется потерями на ускорение потока, потерями на преодоление сил трения на стенке канала, гидравлическими потерями в местных сопротивлениях, а также преодолением инерционных сил, возникающих за счет присоединенной массы жидкости от емкости хранения до клапана подачи жидкости в магистраль.

Давление в магистралях меняется незначительно при проведении операции их заполнения (менее 10-20% от абсолютной величины начального значения) до момента прохождения парожидкостным фронтом первого определяющего местного сопротивления (обычно диффузора насоса, клапана, форсунки или изолирующего устройства – сопла). С этого момента начинается интенсивный рост давления в магистрали и происходит резкое повышение давления (гидроудар при малых величинах объемного паросодержания). Если в этот момент давление в магистрали превышает давления подачи, то возможен обратный выброс парожидкостного потока из магистрали («гейзерный» эффект). После выброса процесс заполнения повторяется. Поскольку на стадии «заливки» расходных магистралей блока температура элементов конструкций незначительно превышает температуру жидкостей в баках, то обратного выброса не происходит.

В местных сопротивлениях (клапан подачи, диффузор насоса, клапаны за насосом ТНА, диафрагмы, сопла) возможна реализация критического и докритического режимов течения потока.

По мере охлаждения магистрали увеличивается расход (снижаются гидравлические потери в «горячей» части магистрали), уменьшается амплитуда пульсаций давления и расхода.

Тепловое состояние магистрали и ее гидравлические характеристики взаимосвязаны. Только в ограниченных случаях расход можно считать независимым от процесса захлаживания (организация критического истечения через форсунки, клапаны и т.п. на входе в магистраль).

На заключительном этапе 3 за 5-20 секунд до запуска двигателя закрываются клапаны подачи жидкого водорода и кислорода через байпасные магистрали и открываются расходные клапаны магистралей. С этого момента начинается операция заполнения магистралей компонентом (операция «заливка»). Массовый расход достигает максимального значения, и происходит дозахлаживание всех элементов расходных магистралей, насосов ТНА и агрегатов. Дозахлаживание магистралей и их заполнение со-



проводится снижением объемного паросодержания на входе в насосы ТНА от 0,7 до 0. При этом к 280-й секунде на входе и в полости основного насоса горючего находится жидкость с минимальными паровыми включениями (менее 3%).

Результаты изменения основных параметров предпускового захлаживания магистралей блока 12КРБ представлены на рис. 11.

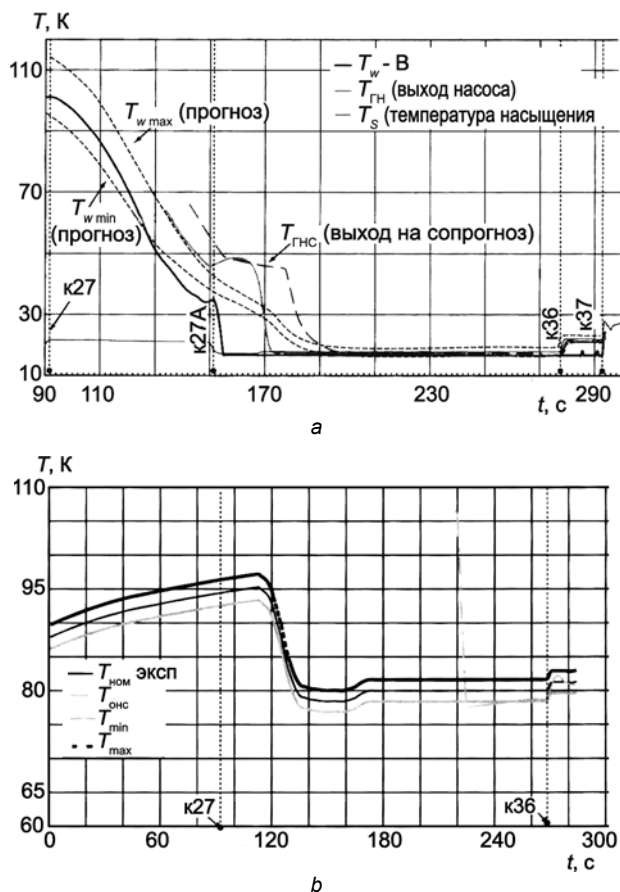


Рис. 11. Захлаживание расходных магистралей блока: а – водородной магистрали; б – кислородной магистрали: T_w – температура стенки магистрали; $T_{ГН}$ и $T_{ОН}$ – температура среды на выходе из насоса

Fig. 11. The cooling down of expenditure highways unit: а – the hydrogen highway; б – oxygen backbone:

T_w – temperature wall of the trunk; $T_{ГН}$ and $T_{ОН}$ – medium temperature at the outlet of the pump

На рис. 12 представлена сравнительная оценка захлаживания таких элементов магистрали, как насос, расходомер, клапан и изолирующий элемент.

Видно, что максимальное время захлаживания приходится на насос, в то время как изолирующий элемент и клапан, установленные за насосом, захлаживаются раньше, чем насос.

С 90-й по 268-ю секунды (команда “36”) происходит захлаживание жидкостью, поступающей через байпасную магистраль с массовым расходом 35–45 г/с. К 140-й секунде полета температура магистрали близка к температуре насыщения кислорода.

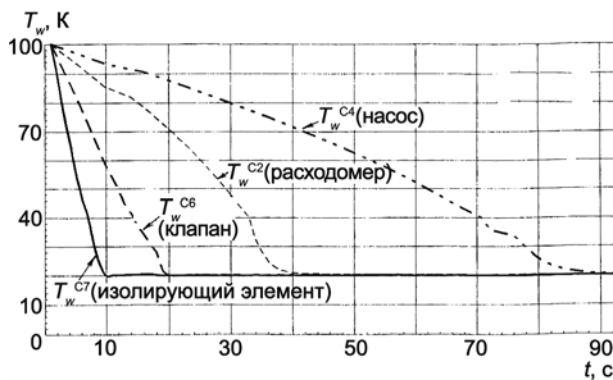


Рис. 12. Результаты расчета захлаживания различных элементов водородной магистрали в полете через байпасную магистраль

Fig. 12. The results of the calculation of cooling of the various elements of the hydrogen highway in flight through the bypass line

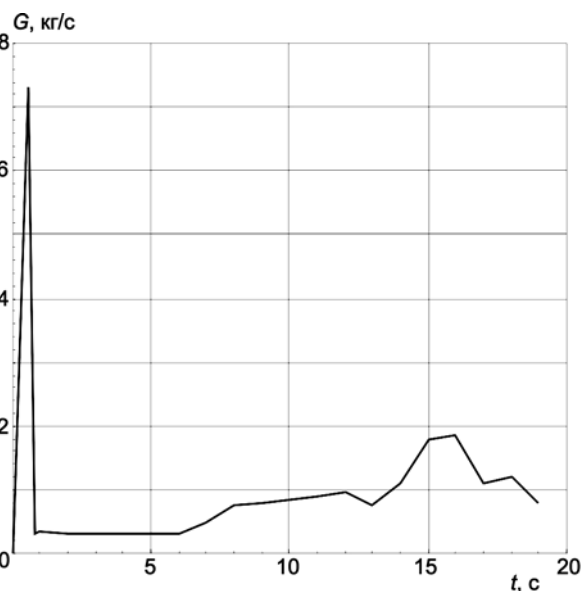


Рис. 13. Результаты расчета изменения массового расхода кислорода при «заливке» магистрали

Fig. 13. The results of the calculation of the change of mass flow of oxygen when the “filling” of the highway

После подачи команды “36” на выполнение операции заливки магистрали (открывается расходный клапан окислителя) происходит заполнение магистрали в течение 15 секунд. При этом происходит дозахлаживание стенок магистрали до температуры жидкости в баке. На рис. 13 показано, как изменяется массовый расход кислорода после открытия расходного клапана кислорода. Видно, что в первые полсекунды происходит резкое увеличение расхода до момента достижения жидкостным фронтом сечения выходного диффузора сопла. Процесс заполнения является нестационарным по расходу и стабилизируется через 7-10 секунд, т.е. после дозахлаживания насоса и тепломеханических элементов за насосом.

Таблица 1
Показатели захлаживания водородных магистралей
Table 1
Indicators of cooling hydrogen highways

Параметр	Значение
Продолжительность жидкостного захлаживания магистрали водорода, с	127
Температура стенки расходной магистрали перед насосом, К	18
Температура среды на выходе из основного насоса «Г» ($T_{гн}$), К	17
Давление в расходной магистрали водорода, бар	0,38-0,46
Затраты жидкого водорода на захлаживание, кг	1,3

Таблица 2
Показатели захлаживания кислородных магистралей
Table 2
Indicators of cooling oxygen highways

Параметр	Значение
Продолжительность жидкостного захлаживания магистрали кислорода, с	187
Температура стенки расходной магистрали перед насосом, К	79
Температура среды на выходе из основного насоса «О» ($T_{он}$), К	79
Давление в расходной магистрали кислорода, бар	0,5
Затраты жидкого кислорода на захлаживание, кг	8,4

В табл. 1 и 2 представлены результаты испытаний РБ 12КРБ в полете при захлаживании расходных водородных и кислородных магистралей.

Выводы

Таким образом, по результатам расчетно-экспериментальных исследований процессов теплообмена и захлаживания криогенных систем можно сделать следующие выводы:

1. В криогенных системах в основном используются:

– схемы захлаживания паром, малым расходом и большим расходом жидкости в системах подачи ИС;

– холодным гелием, парожидкостным потоком и применением циркуляционной схемы при предстартовом захлаживании в системах ДУ.

2. Для сокращения расхода криогенного компонента – водорода на захлаживание расходных магистралей ДУ и продолжительности процесса целесообразно при предстартовом захлаживании использовать газообразный гелий, охлажденный до температуры 20-21 К.

3. В процессе проведения захлаживания необходимо контролировать температуры среды на входе в насос и температуру стенки магистрали питания.

4. Результаты исследований процессов захлаживания расходных водородных и кислородных магистралей, полученные при стендовых и летных испытаниях РБ 12КРБ, могут быть использованы для верификации компьютерных моделей расчета криогенных систем ИС и ДУ.

Список литературы

1. Галеев А.Г., Денисов К.П., Ищенко В.И., Лисейкин В.А., Сайдов Г.Г., Черкашин А.Ю. Испытательные комплексы и экспериментальная отработка жидкостных ракетных двигателей / под ред. Н.Ф. Моисеева. М.: Машиностроение/Машиностроение-Полет, 2012.
2. Костюк В.В., Фирсов В.П. Теплообмен и гидродинамика в криогенных двигательных установках. М.: Наука, 2015.
3. Гордеев В.А., Партола И.С., Фирсов В.П., Иванов В.П. Оптимизация процесса отработки ПГСР ракет и разгонных блоков / Научно-технические разработки КБ «Салют», 2006-2008. М.: Машиностроение, 2010. С. 284-291.

References

1. Galeev A.G., Denisov K.P., Işenko V.I., Lisejkin V.A., Sajdov G.G., Čerkašin A.Ů. Ispytatel'nye komplekсы i èksperimental'naà otrabotka židkostnyh raketnyh dvigatelej / pod red. N.F. Moiseeva. M.: Maşinostroenie/Maşinostroenie-Polet, 2012.
2. Kostûk V.V., Firsov V.P. Teploobmen i gidrodinamika v kriogennyh dvigatel'nyh ustanovkah. M.: Nauka, 2015.
3. Gordeev V.A., Partola I.S., Firsov V.P., Ivanov V.P. Optimizaciâ processa otrabotki PGSP raket i razgonnyh blokov / Naučno-tehničeskie razrabotki KB «Salût», 2006-2008. M.: Maşinostroenie, 2010. S. 284-291.

4. Гордеев В.А., Фирсов В.П. Комплект математических моделей ПГСР криогенного разгонного блока / Научно-технические разработки ОКБ-23 – КБ «Салют». М.: Воздушный транспорт, 2006. С. 320-333.

5. <http://www.flowvision.ru>.

6. Пригожин В.И., Коваль А.И., Савич А.Р. Опыт применения водорода в ОАО КБХА при проведении испытаний жидкостных ракетных двигателей, их агрегатов и энергоустановок // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2008. № 3. С. 87-94.

7. Техника низких температур. Под ред. Е.И. Микулина, И.В. Марфениной, А.М. Архарова. М.: «Энергия», 1975.

8. Fredrik Hellström. Numerical computations of the unsteady flow in a radial turbine. March 2008 Technical Reports from Royal Institute of Technology KTH Mechanics. SE-100 44 Stockholm, Sweden.

4. Gordeev V.A., Firsov V.P. Komplekt matematičeskikh modelej PGSP kriogennogo razgonnogo bloka / Naučno-tehničeskije razrabotki OKB-23 – KB «Saljut». M.: Vozdušnyj transport, 2006. S. 320-333.

5. <http://www.flowvision.ru>.

6. Prigožin V.I., Koval' A.I., Savič A.R. Opyt primeneniâ vodoroda v OAO KBHA pri provedenii ispytanij židkostnyh raketnyh dvigatelej, ih agregatov i ènergoustanovok // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEЕ. 2008. № 3. С. 87-94.

7. Tehnika nizkih temperatur. Pod red. E.I. Mikulina, I.V. Marfeninoy, A.M. Arharova. M.: «Ènergiâ», 1975.

8. Fredrik Hellström. Numerical computations of the unsteady flow in a radial turbine. March 2008 Technical Reports from Royal Institute of Technology KTH Mechanics. SE-100 44 Stockholm, Sweden.

Транслитерация по ISO 9:1995



ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ДЛЯ УСТАНОВКИ СВАЙ В ГРУНТЫ

*В.В. Родченко¹, А.Г. Галеев², В.А. Заговорчев¹,
Э.Р. Садретдинова¹, М.Я. Кыласов¹*

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)
125993 Москва, ГСП-3, А-80, Волоколамское ш., д. 4

Тел.: (8-499) 158-91-36

²Научно-испытательный центр ракетно-космической промышленности
141320 Пересвет, Московская область, ул. Бабушкина, д. 9

Тел.: (8-496) 546-34-75

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В статье рассмотрены вопросы использования твердотопливных и пароводяных реактивных двигателей для установки свай в грунты при возведении фундаментов различных сооружений. Использование подобных двигателей позволяет принципиально изменить технологию проведения работ, что в условиях труднодоступной местности может привести к экономии времени и средств. Существенным недостатком всех современных средств установки свай является их большая масса, составляющая десятки и сотни тонн. Предлагаемый способ способен ускорить процесс и имеет существенно меньшую массу оборудования. Авторами определены удельный импульс двигателя и потребный запас топлива в зависимости от поперечного сечения сваи. Предоставлена принципиальная конструкционная схема установки и даны рекомендации по возможности ее использования в городах и удаленной местности.

Ключевые слова: свая, фундамент, твердотопливный ракетный двигатель, пароводяной ракетный двигатель, тяга двигателя.

PARAMETERS ESTIMATION AND POSSIBILITY OF USING ROCKET ENGINES FOR PILE PLACING IN THE SOILS

V.V. Rodchenko¹, A.G. Galeev², V.A. Zagovorchev¹, E.R. Sadretdinova¹, M.Ya. Kylasov¹

¹Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe sh., GSP-3, A-80, Moscow, 125993, Russia
Tel.: (8-499) 195-91-36

²Research and Test Center of Rocket and Space Industry
9 Babushkin str., Peresvet, Moscow reg., 141320, Russia
Tel.: (8-496) 546-34-75

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The article discusses the solid-fuel and water-steam rocket engine use for pile installation into the soils during the basement construction of different buildings. Use of such engine allows fundamentally change the technology of pile installation, that result in time and resources saving especially in hard-to-reach places. Important disadvantage of all modern pile-driving equipment is their large mass of tens and hundreds tons. The proposed method is able to speed up the process and has significantly less weight equipment. The authors defined a specific impulse of the engine and required fuel supply depending on the cross-section of the pile. Fundamental constructive sketch of the unit and recommendation of the possibility of its use in cities and remote areas are presented.

Keywords: pile, basement, solid-fuel rocket engine, water-steam rocket engine, jet thrust.



Владимир
Викторович
Родченко
Vladimir V.
Rodchenko

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, почетный работник высшей школы, действительный член Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского, профессор кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ; научно-педагогический стаж более 40 лет.

Был руководителем и участвовал в выполнении ряда работ по заказам промышленности, в том числе по программам «Энергия-Буря», «Магистраль», «Синева» и др.

Образование: Московский авиационный институт (1970).

Область научных интересов: теория и практика создания реактивных устройств, способных двигаться в грунтах с высокими скоростями; отработка сложных технических систем.

Публикации: более 180, в том числе 8 монографий, 9 учебных пособий, 4 авторских свидетельства и патента на изобретения.

Information about the author: Doctor of Science, Professor, Honorary Worker of Higher School, member of the K.E. Tsiolkovsky Russian Academy of Cosmonautics, the Deputy Head of the department "Management of operation of rocket and space systems" of Moscow Aviation Institute (National Research University); scientific and pedagogical experience more than 40 years. He was a leader and participated in the implementation of a number of contractual works on the orders of the industry, including the following programs: "Energia-Buran", "Highway", "The blue", etc.

Education: Moscow Aviation Institute (1970).

Research area: Theory and practice of jet devices that can move in the ground at high speeds; testing of complex technical systems.

Publications: more than 180, including 8 monographs, 9 textbooks, 4 patents for inventions.

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, лауреат премии Совета Министров СССР в области науки и техники, действительный член Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского, главный научный сотрудник ФКП «НИЦ РКП», профессор МАИ; научно-педагогический стаж более 40 лет.

Участвовал в отработке ряда систем по ракетно-космическим программам «Космос-1», «Космос-3», «Н1Л3», «Энергия-Буря», «GSLV», «Ангара» и др.

Образование: Казанский авиационный институт (1961).

Область научных интересов: теория и практика наземных испытаний ракетных двигателей и двигательных установок, гидро- и газодинамика процессов в энергоустановках, исследования в области водородной технологии.

Публикации: более 190, в том числе 7 монографий, 6 учебных пособий, 44 авторских свидетельства и патента на изобретения.

Information about the author: Doctor of Science (Engineering Science), Professor, Laureate of USSR Council of Ministers in the field of science and technology, member of the K.E. Tsiolkovsky Russian Academy of Cosmonautics, Chief Researcher of the PCF "SIC RSI", professor of "Management of operation of rocket and space systems" of Moscow Aviation Institute (National Research University); scientific and pedagogical experience of 40 years.

Participated in working out a number of systems for missile and space programs "Space-1", "Space-3", "N1L3", "Energia-Buran", "GSLV", "Angara" and others.

Education: Kazan Aviation Institute (1961).

Research area: theory and practice ground tests of rocket engines and moving-enforcement units, hydro and gas dynamics processes in power plants, research in the field of water-native technology.

Publications: more than 190, including 7 monographs, 6 textbooks, 44 patents for inventions.

Сведения об авторе: старший преподаватель кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ, научно-педагогический стаж 4 года.

Образование: МАИ (2011).

Область научных интересов: теория создания и испытания реактивных устройств, способных двигаться в грунтах с высокими скоростями, системы автоматизированного проектирования.

Публикации: 11.

Information about the author: Senior lecturer of "Management of exploitation in rocket and space systems" department in MAI; scientific and pedagogical experience 4 years.

Education: MAI (2011).

Research area: theory of jet devices designing and testing that can move in the soil with the high speed; computer-aided designing.

Publications: 11.



Владимир
Александрович
Заговорчев
Vladimir A.
Zagovorchev





Эльнора Рамилевна
Садретдинова
Elnara R. Sadretdinova

Сведения об авторе: старший преподаватель кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ, научно-педагогический стаж 7 лет.

Образование: МАИ (2008).

Область научных интересов: теория создания реактивных устройств, способных двигаться в грунтах; управление эксплуатацией ракетно-космической техники.

Публикации: 34.

Information about the author: Senior lecturer of "Management of exploitation in rocket and space systems" department in MAI; scientific and pedagogical experience 7 years.

Education: MAI (2008).

Research area: theory of jet devices designing that can move in the ground; management of exploitation in rocket and space systems.

Publications: 34.



Михаил Ярославович
Кыласов
Mikhail Ya. Kylasov

Сведения об авторе: студент кафедры «Управление эксплуатацией ракетно-космических систем» МАИ.

Образование: неоконченное высшее, МАИ.

Область научных интересов: эксплуатация ракетно-космических систем, теория движения в грунте.

Публикации: 3.

Information about the author: Student of "Management of exploitation in rocket and space systems" department in MAI.

Education: MAI.

Research area: exploitation of rocket and space systems; theory of movement in the soil.

Publications: 3.

Сваи используют как элемент при возведении фундаментов, для упрочнения и повышения устойчивости оснований и массивов грунта. Свайные фундаменты применяют при строительстве зданий и сооружений различной степени сложности от простых бытовых и вспомогательных помещений до крупных объектов уровня космодрома. К свайным фундаментам прибегают в тех случаях, когда в основании залегают слабые или неустойчивые грунты, а также при строительстве в зимнее время, когда промерзание грунта не дает возможности применять другие виды фундамента.

В частности, при возведении монтажно-испытательного комплекса космодрома «Восточный» (Амурская область) было установлено около 360 свай, которые забивались на глубину до 8 метров. Высокие темпы стройки данного проекта подразумевают круглогодичную работу, в том числе и зимой, когда из-за низких температур воздуха и маломощного снежного покрова почвы промерзают на глубину до 3 метров и окончательно оттаивают только в июле.

В производстве свай классифицируются по различным принципам, в частности, по способу устройства они разделяются на готовые, изготавливаемые на заводе и погружаемые в грунт различными способами, а также на набивные, устраиваемые непосредственно в грунте.

Забивные железобетонные, деревянные и стальные сваи погружают в грунт без его выемки с помо-

щью молотов, вибронагружателей, вибровдавляющих и вдавливающих устройств.

В качестве забивных свай на практике чаще всего применяются железобетонные призматические сваи сплошного квадратного сечения размером от 0,2×0,2 м до 0,4×0,4 м и длиной от 3 до 20 м.

Производительность современных машин со сваебойным оборудованием, имеющим гидравлическую систему наведения на точку погружения, достигает достаточно высоких значений (до 60 свай в смену). Однако с целью исключения воздействия шума, ударных волн и вибраций на окружающие здания, что особенно важно в условиях плотной городской застройки, наличие неподалеку исторических памятников и ветхих домов, целесообразно применять сваевдавляющие машины.

Такие установки представляют собой гидравлическую сваевдавляющую машину, которая установлена на устройстве ее перемещения. Сваевдавляющая машина содержит в своей конструкции раму, направляющие колонны с размещенными на них вдавливающим и зажимным механизмами, гидроцилиндры рабочего и обратного хода, а также средства управления. Скорость погружения свай с помощью таких машин достигает высоких показателей и составляет порядка одного метра в минуту.

Существенным недостатком всех современных средств установки свай как методом забивки, так и вдавливания является их большая масса, составляющая десятки и сотни тонн.



Настоящая статья посвящена расчету параметров устройств, способных производить установку свай с высокой скоростью и имеющих существенно меньшую массу оборудования.

С этой целью предполагается в качестве вдавливающего механизма использовать либо ракетный двигатель твердого топлива (РДТТ), либо пароводяной ракетный двигатель (ПВРД).

Использование подобных двигателей позволяет принципиально изменить технологию проведения работ по установке свай, что в условиях труднодоступной местности может привести к экономии времени и средств.

Одним из существенных факторов, влияющих на выбор в качестве вдавливающего устройства ракетного двигателя твердого топлива, является то обстоятельство, что в настоящее время в стране накоплен большой энергетический потенциал в виде зарядов твердого топлива, подлежащего утилизации по истечении гарантийного срока хранения.

На рис. 1 представлена схема машины, использующей реактивный двигатель для вдавливания свай в грунт.

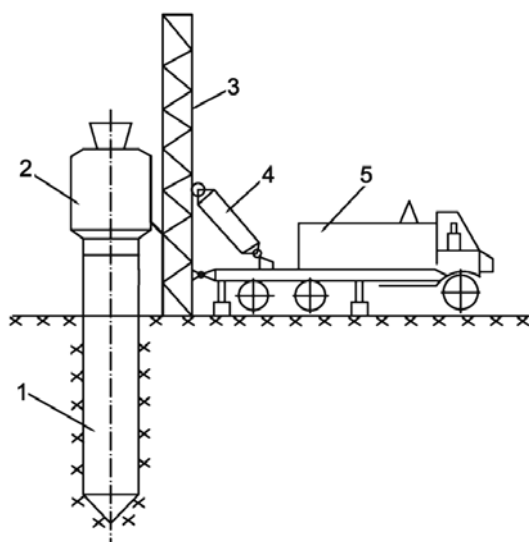


Рис. 1. Общая схема сваевдавливающей машины:

1 – свая с оголовком; 2 – реактивный двигатель; 3 – направляющее устройство; 4 – гидродомкрат; 5 – транспортный аппарат с проверочно-пусковым оборудованием

Fig. 1. General scheme of pile-driving unit: 1 – pile with headroom; 2 – jet engine; 3 – guiding device; 4 – hydraulic jack; 5 – transport unit with check-starting equipment

Для определения основных технических характеристик двигательной установки запишем уравнение движения системы «свая-двигатель» (вертикальное движение):

$$M_{\text{сд}} \frac{dV}{dt} = M_{\text{сд}} g + R - F, \quad (1)$$

где $M_{\text{сд}} = M_{\text{с}} + M_{\text{д}}$ – суммарная масса, включающая в себя массу свай ($M_{\text{с}}$) и двигателя ($M_{\text{д}}$); g – ускорение

силы тяжести; R – тяга двигателя; F – сила сопротивления грунта при движении системы «свая-двигатель» со скоростью V .

С целью организации оптимального процесса вдавливания сваи тяга двигателя должна в два раза превышать уровень статического сопротивления грунта свае F_0 [1]. При этом скорость движения системы «свая-двигатель» будет определяться по формуле

$$V_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{2F_{0\text{уд}}}{C_X \rho_{\text{гр}}}}, \quad (2)$$

где $F_{0\text{уд}}$ – удельное статическое сопротивление грунта свае; C_X – коэффициент сопротивления грунта; $\rho_{\text{гр}}$ – плотность грунта.

На основании многочисленных экспериментальных данных (выборка составляет 340 случаев по статическому зондированию грунтов в Московской области на глубину до 100 м) построена гистограмма и кривая выравнивающих частот распределения удельного лобового сопротивления (рис. 2), которая позволила найти математическое ожидание $m_{F_{0\text{уд}}} = 6,91$ МПа удельного лобового сопротивления грунта в Московской области [2]. Дисперсия случайной величины $D = 2,43$.

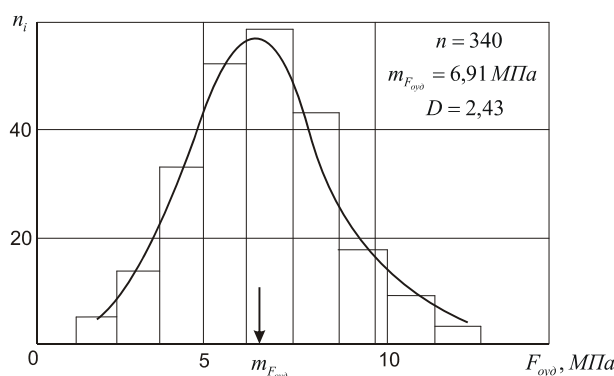


Рис. 2. Гистограмма и кривая выравнивающих частот распределения удельного лобового сопротивления

Fig. 2. Bar chart and leveling frequency curve of specific frontal resistance partitioning

Плотность некоторых грунтов приведена в таблице.

Плотность грунтов
Soil density

Виды грунтов	Плотность $\rho_{\text{гр}}$, кг/м ³
Насыпь	1300-1500
Песок	1450-1700
Суглинок	1350-1650
Супесь	1350-1700
Глина	1750-2300

Коэффициент сопротивления грунта зависит от параметра θ , который определяется по формуле

$$\theta = V \sqrt{\rho_{\text{гр}} / \tau_s}, \quad (3)$$

где $\tau = (0,2-0,8)$ МПа – прочность грунта на сдвиг.

При малых значениях скорости проникновения коэффициент сопротивления грунта сильно зависит от скорости движения и значительно превышает $C_X = 1$, а при больших скоростях проникновения практически не зависит от скорости и приближается к постоянному значению $C_X = 0,85$. Ряд исследователей отмечает, что и при скоростях проникновения тела, меньших скорости звука в грунте, величина коэффициента сопротивления C_X может считаться постоянной величиной при изменении скорости проникновения V в небольших по сравнению со скоростью звука интервалах.

Из (2) следует, что для грунта, характеризуемого удельным статическим сопротивлением $F_{0\text{уд}} = 6,91$ МПа, плотностью $\rho_{\text{гр}} = 1800$ кг/м³, значением коэффициента сопротивления грунта $C_X = 0,85$, система «свая-двигатель» будет двигаться в грунте со скоростью $V = 95,04$ м/с. При этом тяга двигателя должна быть равна удвоенному значению статического сопротивления свай.

Для случая движения системы «свая-двигатель» в грунте со скоростью порядка сотни метров в секунду полную силу сопротивления F можно определить по формуле [3]

$$F = \left(F_{0\text{уд}} + C_X \frac{\rho_{\text{гр}}}{2} V^2 \right) S_M, \quad (4)$$

где S_M – площадь поперечного сечения свай.

Анализ зависимостей (2) и (4) показывает, что полное сопротивление движению свай состоит из статического и динамического сопротивлений, которые при скорости погружения $V_{\text{опт}}$ равны между собой; при этом тяга двигателя должна быть равна этому полному сопротивлению грунта.

В первом приближении, предполагая, что свая будет двигаться с постоянной скоростью, равной $V_{\text{опт}}$, для вдавливания свай длиной L необходимо, чтобы двигатель работал время T , равное

$$T = L / V_{\text{опт}}. \quad (5)$$

В свою очередь, из теории ракетных двигателей известно, что масса потребного топлива M_T , необходимого для работы двигателя тягой R в течение времени T , определяется зависимостью

$$M_T = RT / I_{\text{ед}}, \quad (6)$$

где $I_{\text{ед}}$ – единичный импульс топлива или удельная тяга двигателя, являющиеся характеристиками двигателей, использующих различные топлива.

Подставляя в (6) время T , определяемое по (5), получим выражение, определяющее глубину погру-

жения свай L с потребным запасом топлива ракетного двигателя M_T :

$$M_T = \frac{RL}{I_{\text{ед}} V_{\text{опт}}}. \quad (7)$$

Учитывая, что $R = 2F_0 = 2F_{0\text{уд}} S_M$ и подставляя в (7) $V_{\text{опт}}$ из (2), будем иметь

$$M_T = \frac{LS_M \sqrt{2F_{0\text{уд}} C_X \rho_{\text{гр}}}}{I_{\text{ед}}}. \quad (8)$$

На рис. 3 представлены зависимости массы топлива ракетного двигателя твердого топлива в зависимости от размера поперечного сечения a квадратной свай высотой $L = 10$ м, устанавливаемой в грунт, имеющий значение удельного сопротивления $C_X = 0,85$, удельного статического сопротивления $F_{0\text{уд}} = 6,91$ МПа и плотность 1800 кг/м³, для различных значений единичного импульса топлива.

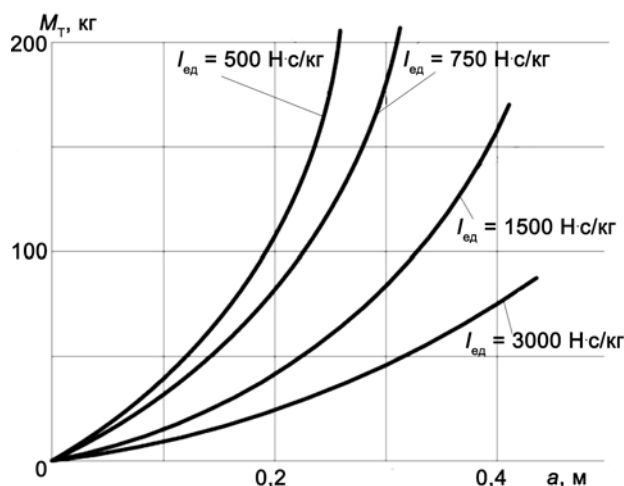


Рис. 3. Зависимость массы топлива РДТТ от размера поперечного сечения свай
Fig. 3. Solid-fuel mass dependence on pile cross-section dimension

Из графика видно, что для вдавливания свай с квадратным сечением размером 20×20 см и длиной 10 м в грунты, характерные для Московской области, необходимо иметь запас твердого топлива с удельным импульсом $I_{\text{ед}} = 2500$ Н·с/кг порядка $M_T = 25,23$ кг.

Проведенные в последние годы исследования [4] позволяют предложить концепцию нового экологически чистого пароводяного двигателя, использующего в качестве рабочего тела предварительно нагретую от постороннего источника воду.

Перегретая вода, находящаяся в жидком состоянии под давлением и при температуре, близкой к состоянию насыщения, закачивается в замкнутую полость камеры двигателя. При разгерметизации камеры двигателя вода испаряется и образующийся пар выбрасывается через сопловое устройство, создавая реактивную тягу.

Для обеспечения высокой плотности заполнения рабочим телом камеры двигателя температура и давление перегретой воды не должны превышать состояния насыщения. Поэтому предельные параметры нагрева воды не могут превышать критической температуры, равной 647,3 К, и соответствующего критического давления, равного 22,6 МПа; при этом скорость истечения (единичный импульс) может достигать уровня $W_a = 750-1000$ м/с.

Следует иметь в виду то обстоятельство, что чем выше температура нагрева воды, тем выше запасаемая тепловая энергия и, следовательно, больше удельная тяга двигателя, но при этом растет уровень пускового давления. Поэтому приемлемый уровень пускового давления и температуры лежит обычно в диапазоне 8-15 МПа и 200-350 °С.

Пароводяные ракетные двигатели имеют более низкую тягу в сравнении с твердотопливными ракетными двигателями. Однако простота их конструкции и относительная дешевизна делают их конкурентоспособными с другими типами двигателей.

В связи с тем, что основным рабочим телом пароводяных ракетных двигателей служит вода, они являются одними из самых экологически чистых видов двигателей. Тем не менее, необходимо также оценивать экологическую безопасность источников получения энергии, идущей на нагрев воды. Наименьший экологический вред следует ожидать при использовании электрической энергии, получаемой на гидроэлектростанциях, солнечной и тепловой энергии Земли.

Из графика на рис. 3 видно, что при вдавливании сваи с помощью пароводяного двигателя, имеющего удельную тягу $I_{ед} = 1000$ Н·с/кг, понадобится в три

раза больше воды, чем твердого топлива в случае вдавливания такой же сваи в аналогичный грунт с помощью ракетного двигателя твердого топлива, имеющего единичный импульс $I_{ед} = 3000$ Н·с/кг.

Следует отметить, что величина нагрузки, которую может воспринимать свая, принимая во внимание допустимые деформации грунта (несущую способность), обычно определяется в зависимости от особенностей грунта, в который она погружается.

Для расчетов обычно используется формула [5]

$$F_{уд} = F_{0уд}S_m + \Pi L f_{бок}, \quad (9)$$

где F_0 – удельное статическое лобовое сопротивление грунта под подошвой сваи; S_m – площадь миделевого сечения; Π – периметр сечения сваи; L – длина сваи; $f_{бок}$ – удельное значение сопротивления боковой поверхности сваи (для глинистых грунтов $f_{бок} = 60-120$ кПа).

Расчеты несущей способности сваи, установленной в глинистый грунт, показывают, что ее величина в 3-3,5 раза может превышать уровень лобового статического сопротивления и в 1,5-1,75 раза быть больше оптимального уровня тяги ракетного двигателя, используемого для ее погружения.

Таким образом, в целом ряде случаев, связанных с необходимостью быстрого устройства опор, особенно в удаленных и труднодоступных местах, целесообразно в качестве силового агрегата для вдавливания сваи использовать ракетные двигатели твердого топлива. В населенных пунктах и местах с повышенными требованиями к безопасности возможно применять в этом качестве экологически чистые пароводяные ракетные двигатели.

Список литературы

1. Родченко В.В., Гусев Е.В., Галеев А.Г., Садретдинова Э.Р. Выбор параметров пенетратора, входящего в лунный грунт с нулевой скоростью // Электронный журнал «Труды МАИ». 2013. № 64.
2. Родченко В.В. Основы проектирования реактивных аппаратов для движения в грунте. М.: МАИ-ПРИНТ, 2007.
3. Галеев А.Г., Захаров Ю.В., Родченко В.В., Заговорчев В.А., Садретдинова Э.Р. Экспериментальная проверка метода выбора проектных параметров реактивных пенетраторов для движения в лунном грунте // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 16 (156). С. 44-50.
4. Мосесов С.К. Пароводяные ракетные двигатели. М., 1996.
5. Гинсбург Л.Я. Исследование несущей способности свай. Дис. ... канд. техн. наук, 1972.

References

1. Rodchenko V.V., Gusev E.V., Galeev A.G., Sadretdinova È.R. Vybór parametrov penetratora, vhodâšego v lunnyj grunt s nulevoj skorost'û // Èlektronnyj žurnal «Trudy MAI». 2013. № 64.
2. Rodchenko V.V. Osnovy proektirovaniâ reaktivnyh apparatov dlâ dvîženiâ v grunte. M.: MAI-PRINT, 2007.
3. Galeev A.G., Zaharov Û.V., Rodchenko V.V., Zagovorčev V.A., Sadretdinova È.R. Èksperimental'naâ proverka metoda vybora proektnykh parametrov reaktivnyh penetratorov dlâ dvîženiâ v lunnom grunte // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 16 (156). С. 44-50.
4. Mosesov S.K. Parovodânye raketnye dvigateli. M., 1996.
5. Ginsburg L.Â. Issledovanie nesušej sposobnosti svaj. Dis. ... kand. tehn. nauk, 1972.

Транслитерация по ISO 9:1995



ЭНЕРГОАГРЕГАТ БЕЗ ВНЕШНИХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ**В.М. Лятхер**

ООО «Новая Энергетика»
 125363 Москва, ул. Штурвальная, д. 5, корп. 1, кв. 129
 Тел./факс: 7(499)492-53-84
 New Energetics Inc.
 563 Bartow La., Richmond Hts., OH 44143 USA
 Тел.: 1(216)272-6765; e-mail: vlyatkher@sbcglobal.net; lyatkhervm@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Предлагается усовершенствованная конструкция известной системы закручивания потока в вихрь (Торнадо) с глубоким понижением давления в центре вращения. Высокооборотная турбина с генератором размещается в трубе, подающей воздух в центр вращения. Описывается новая конструкция такой турбины и схема подводящих труб, обеспечивающая устойчивость вихря и повышенную эффективность системы.

Ключевые слова: ветроагрегаты, аэроудар, гидростанции без плотин.

ENERGOAGREGAT WITHOUT EXTERNAL ROTATING ELEMENTS**V.M. Lyatkher**

New Energetics
 129 Shturvalnaya str., 5, corp.1, Moscow, 123363, Russia
 Tel./fax: 7(499)492-53-84
 New Energetics Inc.
 563 Bartow La., Richmond Hts., OH 44143 USA
 Tel.: 1(216)272-67-65; e-mail: vlyatkher@sbcglobal.net; lyatkhervm@yandex.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

It offers advanced design known system of twisting flow in the vortex (tornado) with deep pressure reduction at the center of rotation. High-speed turbine with generator are located in the pipe feeding air to the center of rotation. Describes a new design of the turbine and the circuit feed pipes providing stability of the vortex and increased efficiency of the system.

Keywords: wind generators, aero impact, hydroplants without dams.



Виктор Михайлович
Лятхер
Viktor M. Lyatkher

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор; член Академии водных проблем (Россия); инженер, президент компании «New Energetics» (США); генеральный директор ООО «Новая энергетика» (Россия).

Награды: Первая премия Правительства СССР (1984); премия индийского общества сейсмических технологий, Рурки, Индия (1974); пять медалей Всесоюзной выставки СССР (золото, серебро, бронза) (1958-1988).

Образование: МЭИ (1955); мехмат МГУ (1962).

Область научных интересов: гидравлическое моделирование, гидроэнергетика, гидрология, сейсмология, механика сплошных сред, приливная энергия, ветроэнергетика.

Публикации: 15 книг, больше 200 статей и 70 патентов.

Information about the author: D.Sc. (Engineering); Professor of Moscow University of Environmental Protection; member of Academy of Water Researches, Russia; Project Engineer and Researcher, President of Clean Energy Co.,(USA); General Director of New Energetic Ltd. (Russia).

Awards: First Prize of USSR Government (1984); Award of the Indian Society of Earthquake Technology, Roorkee, India (1974); Five medals of All-Union USSR Exhibition (gold, silver, bronze) (1958-1988).

Education: Moscow Power Engineering Institute (1955); Moscow State University, Department of Mathematician and Mechanics (1962).

Research area: hydraulic modeling, hydraulics of the rivers, lakes and ocean flow; hydrology, water resources management, seismology and earthquake engineering, hydropower, tidal power and wind power construction and equipment.

Publications: 15 books, more than 200 articles and over 70 patents.

Ветроэлектростанции типа «Торнадо», предложенные J.T. Yen в 1976 г. [1], отличаются тем, что концентрация энергии осуществляется неподвижной системой воздухонаправляющих конструкций (проницаемой башней агрегата), обеспечивающих глубокое понижение давление в центре системы. В известных многочисленных решениях, реализующих идею J.T. Yen, в зоне пониженного давления устанавливается традиционный ветряк, но с вертикальной осью вращения, к которому по специальным воздуховодам подается воздух, взятый за пределами башни (рис. 1).

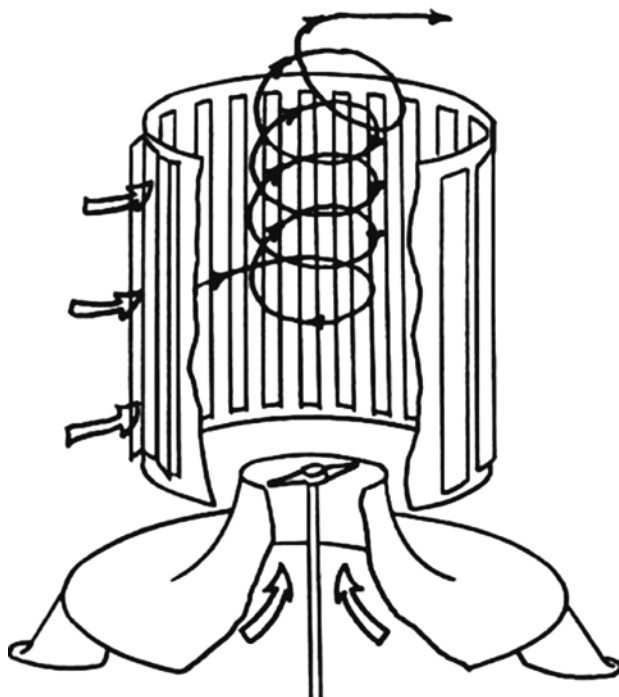


Рис. 1. Схема «Торнадо» в исходном варианте
Fig. 1. Driving "Tornado" in the original version

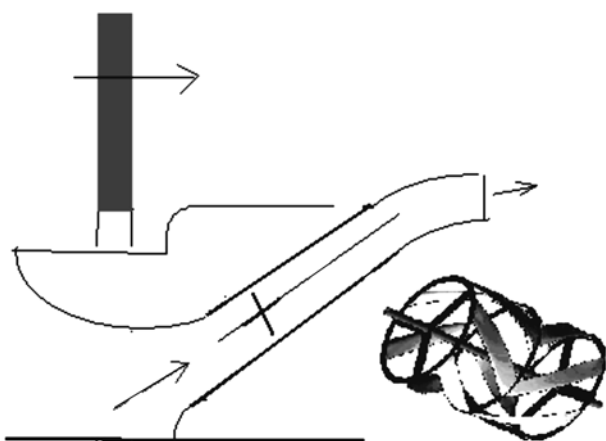


Рис. 2. План (слева) и разрез по одному из воздухопроводов с турбиной (вынесена)
Fig. 2. The plan (left) and section through one of the ducts with a turbine (taken out)

Эта схема имеет ряд недостатков, главным из которых является резкий изгиб и расширение потока, проходящего через рабочий орган, что снижает эффективность системы. Предлагается повысить эффективность системы за счет использования напорных воздухопроводов, выпускающих воздух в центральную зону пониженного давления в тангенциальном направлении (по касательной) к основному вихрю, действующему внутри башни (рис. 2). Эта система названа Торнадо-Модифицированный (ТОРМОД) [2].

Направляющие стенки снабжаются поперечными закрывками, способствующими концентрации потока. Для дополнительного понижения давления башня снабжается крышей в форме эллипсоида, обеспечивающего эжектирующее действие высокоскоростного потока на верхних уровнях башни, защищающей внутреннюю часть башни от осадков (рис. 3).

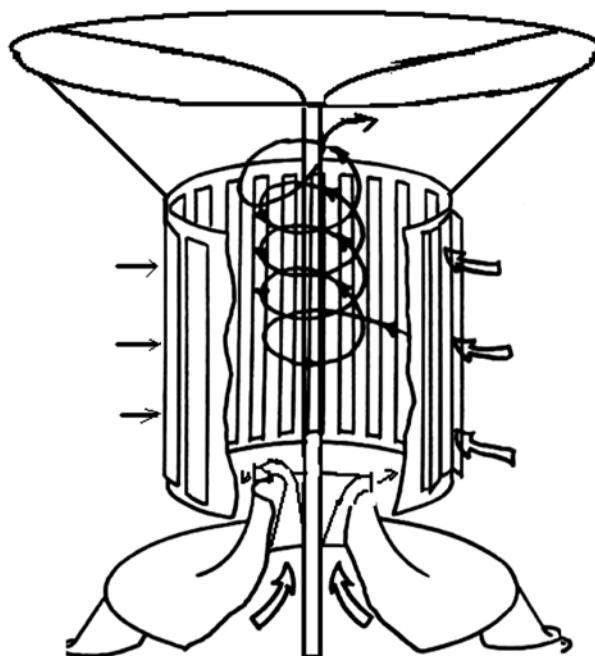


Рис. 3. Модифицированная схема ветроэлектростанции «Торнадо» с эллипсоидальной эжектирующей крышей и супергеликоидными турбинами в воздухопроводах, направляющих поток по касательной к вихрю в системе
Fig. 3. The modified scheme wind farm "Tornado" with an ellipsoidal roof and ejecting superhelicoid turbines duct guiding the flow tangentially to the vortex system

Напорные воздухопроводы выполняются прямоугольного сечения. В них размещаются сбалансированные высокоскоростные ортогональные турбины (рис. 4).

Такая турбина в любой момент времени оказывает одинаковое суммарное аэродинамическое сопротивление потоку. Это устраняет главный недостаток ортогональных турбин с прямыми лопастями в на-

порном потоке – высокую турбулизацию (нестационарность) потока и связанные с этим большие потери энергии. Аэродинамическая балансировка турбины достигается использованием стреловидных лопастей, что обеспечивает не только постоянство общего сопротивления и крутящего момента, но и постоянство сил опорных реакций (рис. 5) [3].

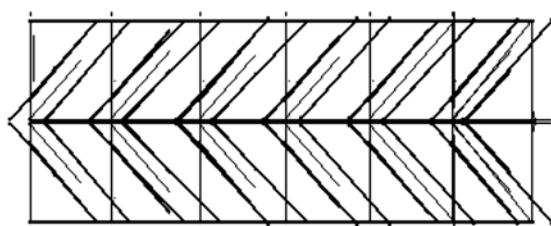
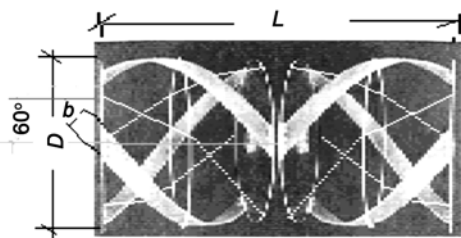


Рис. 4. Общий вид сбалансированной турбины (супергеликоид) и ее развертка (нижний рисунок). Рекомендуется 3 или даже одна лопасть, но в трех ярусах с наклоном винтовой линии оси лопастей в $60-70^\circ$
Fig. 4. General view of the balanced turbine (superhelicoid) and its sweep (bottom figure). Recommended 3 or even a single blade, but in three tiers with the helix axis tilting blades $60-70^\circ$

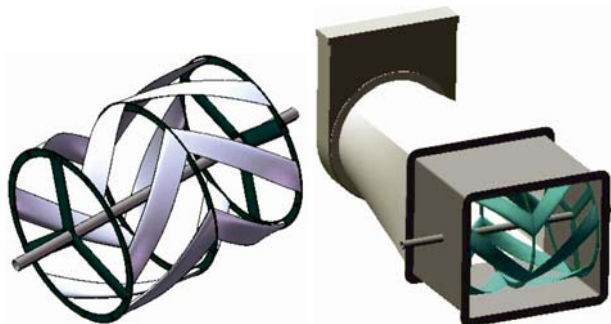


Рис. 5. Уравновешенная турбина с 6 стреловидными лопастями
Fig. 5. Balanced turbine with 6 blades swept

Криволинейные лопасти могут быть аппроксимированы отрезками прямых лопастей (рис. 6).

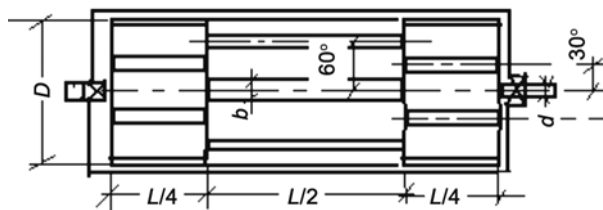
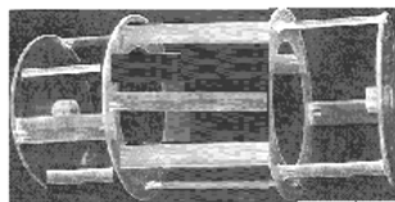


Рис. 6. Аппроксимация кривых лопастей отрезками прямых
Fig. 6. The blades curve fitting line segments

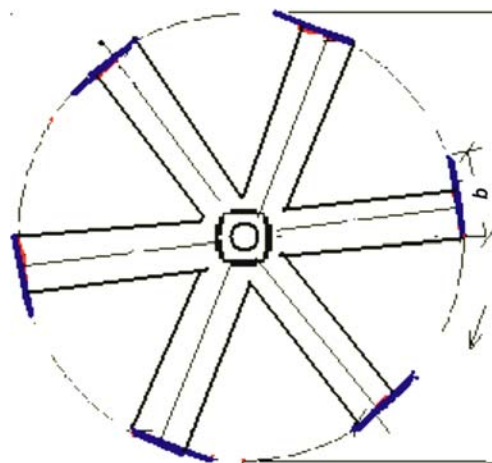


Рис. 7. Вариант торца турбины
Fig. 7. Option end turbine

Торцы турбины выполнены в виде плоских колец, объединяющих лопасти и соединенных с валами тремя хорошо обтекаемыми спицами (траверсами). В средней части турбины соединение лопастей, направленных навстречу друг другу, также осуществляется через плоское кольцо. Возможно выполнение торцов турбин на индивидуальных спицах без объединяющего кольца (рис. 7). Турбины были испытаны на малой ГЭС в Кузнецком районе Пензенской области (рис. 8).



Рис. 8. Ортогональные турбины в напорном потоке
Fig. 8. Orthogonal turbine in the pressure stream

Систематические опыты с одноярусными ортогональными турбинами с прямыми лопастями были проведены на гидравлическом стенде АО НИИЭС (Москва) [4] с моделью турбины диаметром 250 мм, длиной лопастей 200 мм и хордой 50 мм.

Профиль лопастей был близок к симметричному профилю NACA 0024, хорда которого была изогнута по окружности, соответствующей трассе лопастей, траверсы того же профиля имели хорду, в 2 раза меньшую хорды лопастей.

По результатам этих опытов построены универсальные характеристики, связывающие относительную удельную мощность турбины $Y = P/\rho(\Delta p/\rho)^{3/2}$ и относительную скорость ее лопастей $X = V/(\Delta p/\rho)^{1/2}$. Здесь P (кВт/м²) – мощность турбины, отнесенная к единице площади поперечного сечения турбины; V – линейная скорость лопастей турбины; ρ – плотность среды, Δp – перепад давления на турбине (напор на турбине).

Изменение относительной удельной мощности в функции относительной скорости лопастей турбины при различном затенении $\sigma = ib/D$ показано на рис. 9. Здесь i – количество лопастей в одном ярусе; b – хорда лопасти; D – диаметр турбины.

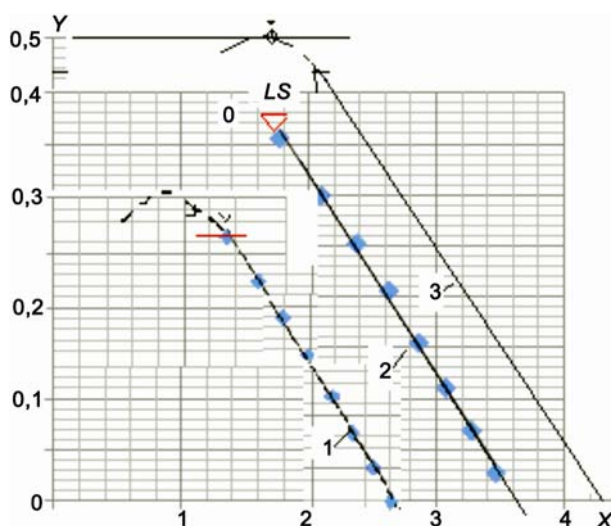


Рис. 9. Универсальные характеристики турбин.

Затенение 1,2; 0,6 и 0,4 – линии 1, 2, 3

Fig. 9. The universal characteristics of the turbines.
Solidity 1.2, 0.6 and 0.4 - lines 1, 2, 3

Уравнения прямых на рис. 9, связывающих относительную удельную мощность турбины $Y = P/\rho(\Delta p/\rho)^{3/2}$ и относительную скорость ее лопастей $X = V/(\Delta p/\rho)^{1/2}$ имеют вид:

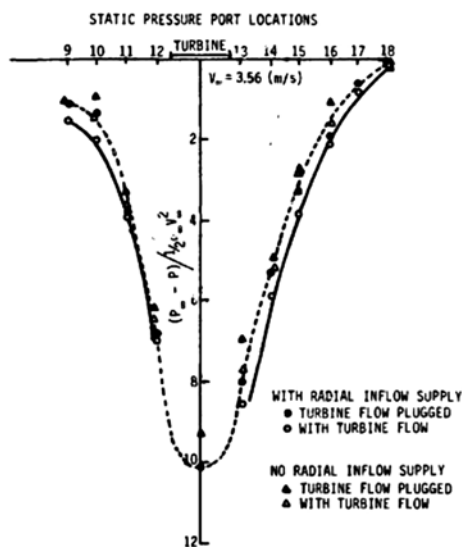
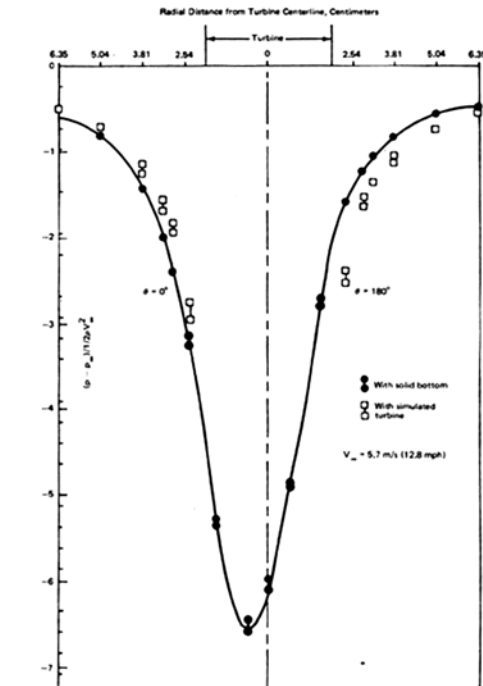
при затенении 1,2: $Y = 0,526 - 0,192X$;

при затенении 0,6: $Y = 0,709 - 0,195X$;

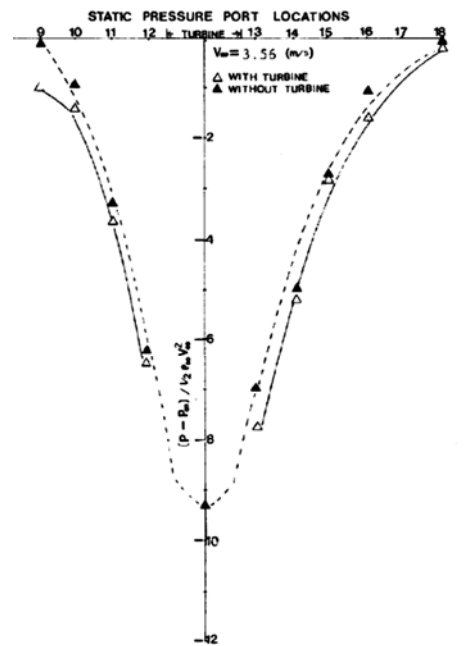
при затенении 0,4: $Y = 0,835 - 0,195X$.

Очевидно, имеет смысл уменьшать затенение и увеличивать скорость вращения турбины.

Согласно современным опытам с обычными системами типа «Торнадо» понижение давления в центре башни (на выходе из воздухопроводов) может достигать 9 скоростных напоров ветра на подходе к башне (рис. 10) [5].



Static pressure drop measured on the tower floor with and without the turbine flow plugged for the spiral TTWT model tested at a wind speed of 3.56 m/s in the wind tunnel.



Static pressure measurements on the tower floor of 0.48(19'') mean diameter spiral model with 10cm(4'') D turbine and 3 screens loading without radial inflow supply at $V_{\infty} = 3.56$ m/s

Рис. 10. Распределение относительного вакуума внутри направляющей системы ТОРНАДО
Fig. 10. Distribution of the relative vacuum within the guide system TORNADO

При скорости ветра на подходе к электростанции 12 м/с величина $\Delta p/\rho$ на каждой из турбин в воздуховодах (3) на рис. 2 составит примерно $9 \times 72 = 648$ (м/с)², а максимальная снимаемая удельная мощность турбины с затенением 0,4 составит около $0,5 \cdot 1,25 \cdot (648)^{3/2} = 10,4$ кВт/м² при скорости лопастей $1,8 \cdot (648)^{1/2} = 45,8$ м/с. Частота вращения турбины $n = 60V/\pi D = 930,4/D$. При диаметре турбины 1 м частота вращения мотор-генератора может быть выбрана 1000 об/мин, а мощность, снимаемая с одной машины диаметром 1 м и длиной, например 2,4 м,

около 25 кВт. Центробежное ускорение, действующее на лопасти турбины, составит 428g. Можно кривые лопасти заменить участками прямых по схеме рис. 6 с длиной пролета лопасти между опорами 0,6 м и применить наши стандартные алюминиевые лопасти с хордой 160 мм, погонной массой 1,65 кг/м и допустимым изгибающим моментом 780 Нм. Скорость потока около лопастей при работе турбины в зоне максимума КПД не превышает 0,4 от скорости лопасти. Таким образом, относительная скорость воздуха равна 1,08 скорости лопасти, и аэродинами-

ческая погонная нагрузка на лопасть не превысит $0,16 \cdot 2 \cdot 1,25 \cdot (1,08 \cdot 45,8)^2 / 2 = 489$ Н/м. При центробежной нагрузке 6928 Н/м максимальный изгибающий момент в пролете составит $(6928 + 489)0,6^2 / 8 = 334$ Нм. Очевидно, турбина с нашими лопастями может быть использована.

Для того чтобы получить мощность 50 кВт при скорости ветра 12 м/с и коэффициенте мощности $C_p = 0,15$, отнесенным к площади поперечника башни, надо иметь башню диаметром 13 м и такой же высоты.

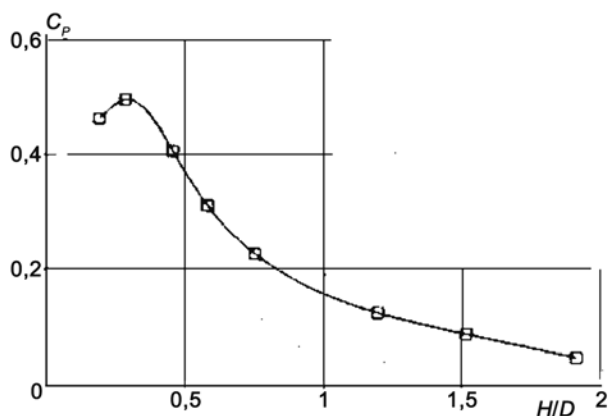


Рис. 11. Коэффициент энергетической эффективности системы в зависимости от формы (высоты) башни
Fig. 11. The energy efficiency ratio of the system depending on the shape (height) of the tower

В результате исследований предполагается повысить эффективность системы и снизить оптимальную высоту башни примерно в 3 раза (рис. 11) [6].

По периметру башни можно расположить 2 воздуховода с турбинами и генераторами мощностью 25 кВт каждый. Для этого площадь поперечного сечения каналов должна быть $2,4 \text{ м}^2$. При диаметре турбины 1 м частота вращения генератора может быть 1000 об/мин при номинальной скорости ветра и 750 или 500 об/мин при обычных малых скоростях ветра. Такие стандартные генераторы существуют.

Требуемым условиям отвечает, например, двигатель 5A225M12/6CH со скоростями полей 1000/500 об/мин, мощностью 25/15 кВт, массой 335 кг. При меньших мощностях ветростанции можно будет применить более высокооборотные (и более дешевые генераторы). При оптимальной высоте системы $H = 0,3D$ возможная мощность станции $P = 9,4D^2U^3 \cdot 10^{-5}$, кВт.

Главная особенность данного предложения состоит в возможности создания безвибрационных и бесшумных ветряков большой мощности без мультипликаторов со стандартным электротехническим оборудованием, что обещает низкую стоимость систем.

Подобное решение может быть использовано и для преобразования энергии течений воды.

Список литературы

1. Yen J.T. Tornado-Type Wind Energy System: Basic Consideration, 1976, BHRA, Cambridge, E4-47 – E4-64.
2. Лятхер В.М. Ортогональный энергетический агрегат для преобразования энергии потоков воды или воздуха. Патент РФ № 2462612, приоритет 04.07.2011, публикация 27.09.2012; Lyatkher V. Power Generating System, Patent US 8,461,712 B1, Jun.4, 2012.
3. Lyatkher V.M. Non-vibrating units for conversion of fluid stream energy, Patent US 7741729 B2, June 22, 2010.
4. Историк Б.Л. и др. // Гидротехническое строительство. 1998. № 12. С. 35-44.
5. DARPA Conference Call, Dr. Deborah Furey, Barbara K. McQuiston & Ray Ellis, January 7, 2010 @ 3 PM Eastern Time (2 PM Central Time), The TWECS Project's New Approach to the Tornado Wind Energy System (TWECS).
6. Ayad S.S. Numerical Study of the Performance of Tornado-Type Wind Energy Systems // J. Energy. 1983. Vol. 7, No. 2. P. 134-140.

References

1. Yen J.T. Tornado-Type Wind Energy System: Basic Consideration, 1976, BHRA, Cambridge, E4-47 – E4-64.
2. Lâther V.M. Ortogonal'nyj ènergetičeskij agregat dlâ preobrazovaniâ ènergii potokov vody ili vozduha. Patent RF № 2462612, prioritet 04.07.2011, publikaciâ 27.09.2012; Lyatkher V. Power Generating System, Patent US 8,461,712 B1, Jun.4, 2012.
3. Lyatkher V.M. Non-vibrating units for conversion of fluid stream energy, Patent US 7741729 B2, June 22, 2010.
4. Istorik B.L. i dr. // Gidrotehničeskoe stroitel'stvo. 1998. № 12. S. 35-44.
5. DARPA Conference Call, Dr. Deborah Furey, Barbara K. McQuiston & Ray Ellis, January 7, 2010 @ 3 PM Eastern Time (2 PM Central Time), The TWECS Project's New Approach to the Tornado Wind Energy System (TWECS).
6. Ayad S.S. Numerical Study of the Performance of Tornado-Type Wind Energy Systems // J. Energy. 1983. Vol. 7, No. 2. P. 134-140.

Транслитерация по ISO 9:1995

АЭРОУДАРНАЯ ВЕТРОСИСТЕМА**В.М. Лятхер**

ООО «Новая Энергетика»
 125363 Москва, ул. Штурвальная, д. 5, корп. 1, кв. 129
 Тел./факс: 7(499)492-53-84
 New Energetics Inc.
 563 Bartow La., Richmond Hts., OH 44143 USA
 Тел.: 1(216)272-6765; e-mail: vlyatkher@sbcglobal.net; lyatkhervm@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Предлагается схема ветроэнергетической установки, в которой формируется перепад давления на рабочем органе, пропорциональный не скоростному напору, как в обычных ветротурбинах, а первой степени скорости потока. Это позволяет ожидать более высокую энергетическую эффективность системы.

Ключевые слова: ветровые электростанции, концентраторы потока, аэроудар.

**AERO-IMPACT WIND POWER UNIT****V.M. Lyatkher**

New Energetics
 129 Shturvalnaya str., 5, corp.1, Moscow, 123363, Russia
 Tel./fax: 7(499)492-53-84
 New Energetics Inc.
 563 Bartow La., Richmond Hts., OH 44143 USA
 Tel.: 1(216)272-67-65; e-mail: vlyatkher@sbcglobal.net; lyatkhervm@yandex.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

A scheme of a wind power plant, wherein the pressure differential is formed on the working body (turbine), not proportional velocity head of wind, as in conventional wind turbines, but to the velocity of flow. This allows us to expect a high level of energy efficiency.

Keywords: wind power plants, flow concentrators, aero-impact.



Виктор Михайлович
Лятхер
Viktor M. Lyatkher

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор; член Академии водных проблем (Россия); инженер, президент компании «New Energetics» (США); генеральный директор ООО «Новая энергетика» (Россия).

Награды: Первая премия Правительства СССР (1984); премия индийского общества сейсмических технологий, Рурки, Индия (1974); пять медалей Всесоюзной выставки СССР (золото, серебро, бронза) (1958-1988).

Образование: МЭИ (1955); мехмат МГУ (1962).

Область научных интересов: гидравлическое моделирование, гидроэнергетика, гидрология, сейсмология, механика сплошных сред, приливная энергия, ветроэнергетика.

Публикации: 15 книг, больше 200 статей и 70 патентов.

Information about the author: D.Sc. (Engineering); Professor of Moscow University of Environmental Protection; member of Academy of Water Researches, Russia; Project Engineer and Researcher, President of Clean Energy Co.,(USA); General Director of New Energetic Ltd. (Russia).

Awards: First Prize of USSR Government (1984); Award of the Indian Society of Earthquake Technology, Roorkee, India (1974); Five medals of All-Union USSR Exhibition (gold, silver, bronze) (1958-1988).

Education: Moscow Power Engineering Institute (1955); Moscow State University, Department of Mathematician and Mechanics (1962).

Research area: hydraulic modeling, hydraulics of the rivers, lakes and ocean flow; hydrology, water resources management, seismology and earthquake engineering, hydropower, tidal power and wind power construction and equipment.

Publications: 15 books, more than 200 articles and over 70 patents.



При малых скоростях ветра крутящий момент и скорости вращения малы – любые традиционные схемы ветряков работают плохо. Эффективными могут быть эжекторные системы, понижающие давление воздуха за ветряком. Такие системы могут располагаться сразу за рабочим колесом или в удалении от рабочего колеса. Например, на рис. 1 показана схема комбинированной эжекторной ВЭУ с нисходящим и восходящим воздушными потоками.

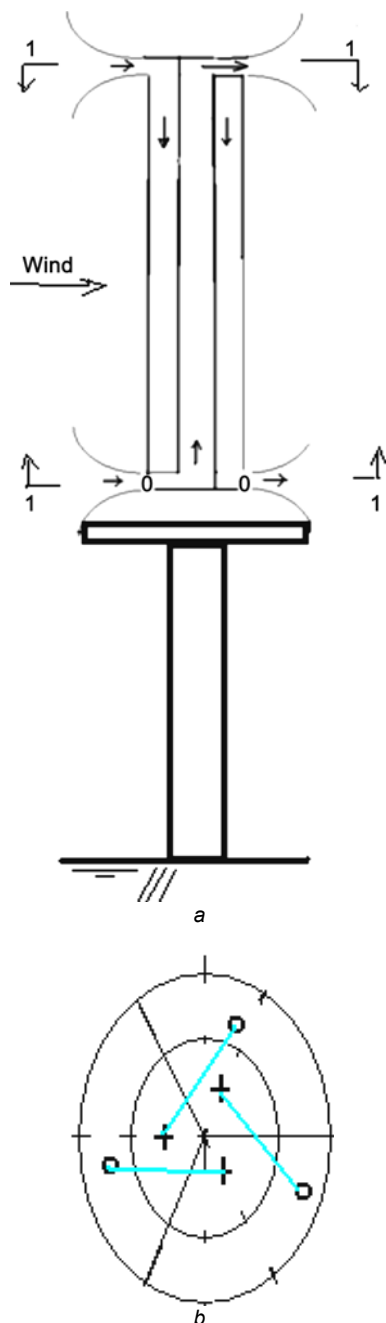


Рис. 1. Эжекторная энергоустановка с восходящими и нисходящими потоками (а); схема воздухоприемных и воздухоотводных каналов (b)
Fig. 1. Aero-impact wind power system: ejector power plant with upstream and downstream driving air intake and air discharge channel (b)

В этой схеме неподвижная цилиндрическая башня, опирающаяся колоннами на фундамент, формирует несущий каркас установки. Внутри башни размещена вертикальная труба, опирающаяся на фундамент вертикальными колоннами, несущими жалюзи аэродинамического профиля, выполняющие функции направляющего аппарата для агрегата, работающего на восходящем потоке воздуха. Неподвижная, многосекторная, схватывающая ветра всех направлений, верхняя насадка (для создания восходящего воздушного потока во внутренней трубе и нисходящего – в кольцевом пространстве между трубой и башней) включает в себя конфузную и диффузорную части. Конфузная часть, улавливая встречный ветер, создает напор в верхнем сечении входящего потока, а диффузорная часть обеспечивает плавное расширение исходящего потока и сопряжение его с зоной разрежения за диффузором. Неподвижная система конфузор-диффузор у основания башни, самостоятельно схватывающая ветровой поток в приземном слое, служит для создания подпора в нижнем сечении восходящего потока. Неподвижная система диффузоров у основания башни самостоятельно создает разрежение в нижнем сечении нисходящего потока. Одновременный выбор работающих конфузоров и диффузоров осуществляется системой клапанов, реагирующих на повышение давления (кресты на рис. 1, b) для приема воздуха или на понижение давления (круги на рис. 1, b) для выпуска воздуха.

Идея концентраторов в последнее время приобрела особую актуальность благодаря систематическим работам компании Lunar Power по созданию гидротурбин с короткими диффузорами и конфузорами (рис. 2).

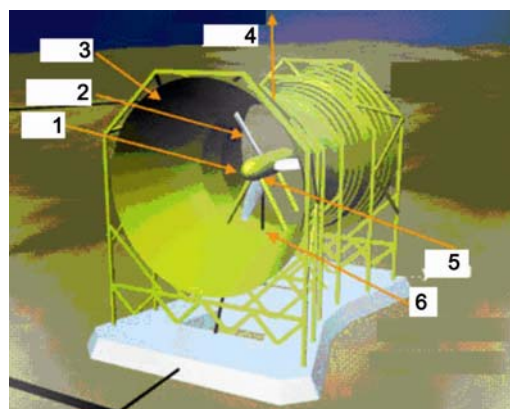


Рис. 2. Гидротурбина с концентратором системы Lunar Power. Мощность 1,5 МВт при скорости потока 3 м/с. Диаметры: на входе 21 м, турбины 16 м, длина 27 м. Необходимая глубина 35 м. Масса 1200 т. 1 – обтекатель; 2 – лопасти турбины; 3 – концентратор; 4 – съемная часть блока; 5 – насос; 6 – гидромотор с генератором
Fig. 2. The water wheel with the Lunar Power System Concentrator. Power is 1.5 MW at a speed of stream of 3 m/s, Diameters: on an entrance 21 m, turbines 16 m, length 27 m. Necessary depth is 35 m. Weight is 1200 t. 1 – fairing, 2 – turbine blades; 3 – the concentrator; 4 – removable part of the block; 5 – the pump; 6 – the hydromotor with the generator

Испытания разработчиками гидротурбины в косом потоке показали систематическое увеличение (!) мощности при некоторых углах (рис. 3) и подтвердили общую эффективность использования концентраторов.

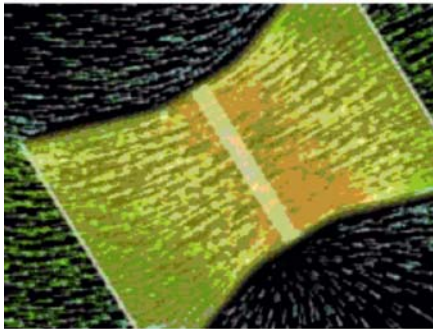
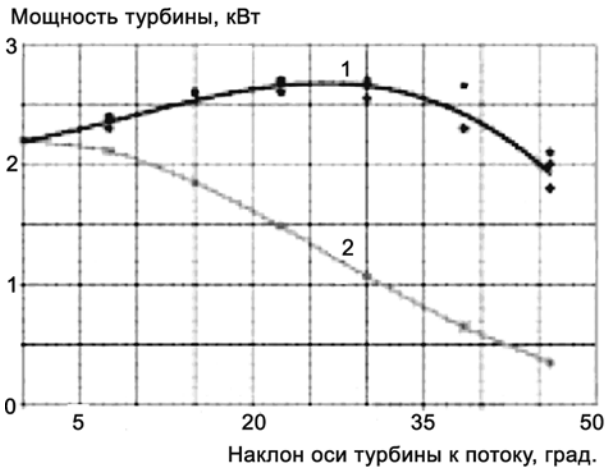


Рис. 3. Результаты испытаний турбины в косом потоке при наличии концентратора (1) и в его отсутствие (2)
Fig. 3. Results of tests of the turbine in a slanting stream in the presence of the concentrator (1) and in its absence (2)

Такие концентраторы можно расположить в одной или в двух плоскостях так, чтобы их работа не зависела от направления ветра (рис. 1). При любом направлении ветра в некоторых секторах, расположенных со стороны набегания ветра, формируется повышенное давление, открывается клапан (знак +) и в него устремляется воздух, выходящий в дугом секторе, где действует пониженное давление и открыт клапан на выход (знак -). Вход и выход соединены трубами (синие линии на рис. 1). В этих трубах реализуются описанные ниже аэроударные явления.

Воздушные турбины могут располагаться горизонтально, как показано на рисунке, или вертикально, но на нижних отметках.

Ясно, что наружная несущая башня этой сложной конструкции может выполнять несколько функций: нести телевизионные антенны, водогрейный котел солнечной электростанции и др. Одним из преимуществ описанной довольно сложной схемы ВЭУ является малая удельная материалоемкость машиностроительных элементов.

Механическое и электрооборудование ветроагрегата можно сделать более компактным, если повысить рабочее давление воздуха, действующего на турбину. Повышение давления на напорной стороне турбины и понижение его на низовой стороне турбины может осуществляться за счет нестационарных, ударных явлений. Принцип использования таких явлений состоит в следующем [1]. На начальном этапе работы воздух свободно движется по трубе 1 со скоростью U (рис. 4).

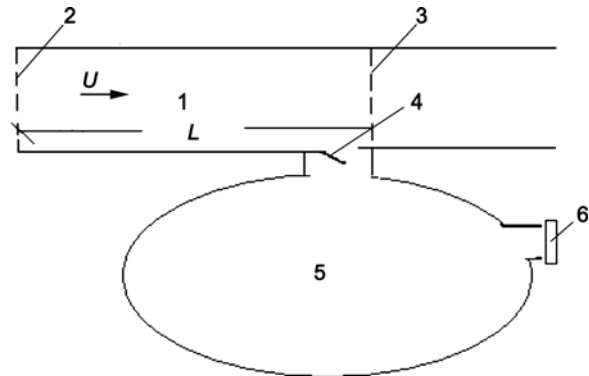


Рис. 4. Схема аэроударной установки
Fig. 4. Driving aero-impact installation

В некоторый момент закрывается затвор 3, вызывая ударную волну, бегущую справа налево (навстречу течению), за фронтом которой давление составляет $p_3 = \rho UC$, а скорость равна нулю. После достижения ударной волной затвора 2 он закрывается. В результате в трубе сосредоточилась энергия $\rho U^2 L \Omega / 2$, где L – длина трубы; Ω – площадь ее поперечного сечения. Далее открывается затвор 4, и часть этой энергии переходит в емкость 5 – эта часть зависит от давления, которое поддерживается в емкости 5. После этого затвор 4 закрывается, а затворы 2 и 3 открываются и в трубе восстанавливается свободное движение воздуха. На выходе из емкости 5 стоит турбина 6, которая вырабатывает мощность

$$P = \Delta p Q_T, \quad (1)$$

где Δp – разность давлений между емкостью 5 и атмосферой; Q_T – расход воздуха через турбину.

Оценим возможную мощность турбины 6. После закрытия затворов 2 и 3 плотность воздуха в трубе увеличится на величину

$$\Delta \rho = \rho U / C. \quad (2)$$

Если в емкости 5 поддерживается давление

$$p_5 = \alpha \rho UC, \quad \alpha < 1, \quad (3)$$

то после открытия затвора 4 в емкость поступит масса

$$\Delta M = (1 - \alpha) \rho U L \Omega / C. \quad (4)$$

Время затекания этой массы мало – порядка

$$t_{in} = \alpha_{in} L / C \sim L / C. \quad (5)$$

Время восстановления течения в трубе 1 после открытия затворов 2 и 3, согласно опытам У.Р. Лийва, имеет величину порядка

$$t_{out} = \alpha_{out} L/U \sim 0,5L/U \gg t_{in}. \quad (6)$$

Средний объемный расход через турбину 6 составляет

$$Q_T = (1 - \alpha)(UL\Omega/C)/(t_{in} + t_{out}). \quad (7)$$

Мощность турбины, рассчитываемая по (1) – (7), записывается в виде

$$P = \alpha \rho U C (1 - \alpha)(UL\Omega/C)/(t_{in} + t_{out}) = \alpha(1 - \alpha)\rho U(UL\Omega)/(t_{in} + t_{out}), \quad (8)$$

будет максимальной при $\alpha = 0,5$:

$$P = 0,25\rho U^2\Omega/(\alpha_{in}/C + \alpha_{out}/U) \sim \rho U^3\Omega/2. \quad (9)$$

Таким образом, аэроударная ВЭС оказалась примерно в 2-3 раза более эффективной, чем свободный ветряк с ометаемой поверхностью, равной площади сечения трубы Ω .

Строительная конструкция ВЭУ может выполняться по типу строительной конструкции ВЭУ со встречными нисходящим и восходящим потоками (рис. 1). Вместо воздушных турбин в проточной части ВЭУ аэроударного типа имеет затворы для перекрытия каналов воздушного потока. Затворы должны иметь специальный автоматический привод дистанционного программного управления для периодического открытия и закрытия каналов воздушного потока с целью образования в этих каналах ударных аэродинамических волн.

Аэроударная схема может быть построена так, чтобы использовать и фазу сжатия, и фазу разрежения. Для этого создаются две емкости, между которыми ставится турбина. Воздух в фазе сжатия нагнетается в емкости повышенного давления, а в те же периоды отсасывается из емкости пониженного давления. Агрегаты ВЭС, содержащие воздушную турбину и генератор, работают на перепаде давлений емкостей повышенного и пониженного давления.

Аэроударная схема способна сглаживать пульсации скорости ветра, выполняя функции небольшого аккумулятора. Перепад давлений на турбине в этой схеме может быть порядка

$$\Delta p = 4\rho C U_0, \quad (10)$$

где C – скорость звука в воздухе; U_0 – скорость ветра на подходе к ВЭУ.

Материалоемкость турбины и генератора, очевидно, здесь должна быть примерно на порядок меньше, чем в других схемах. Расчеты показывают, что площадь проточной части аэроударной установки Ω может быть примерно 0,2 от площади сечения концентратора Ω_0 , а максимальная мощность оптимальной системы с концентратором, диффузором и затворами на нагнетательной и отсасывающей линиях составит

$$P = 3,4\rho U_0^3\Omega_0. \quad (11)$$

Оценка (11) на порядок превышает предел Бетца – Жуковского. Что это – новое качество существенно нестационарной системы или следствие неточных промежуточных гипотез? Этот вопрос в конечном итоге должен быть решен практическим экспериментом с реальным изделием.

Аэроударная система имеет ту особенность, что она может работать при любых скоростях ветра. Ее компактное энергетическое и электротехническое оборудование располагается на земле и может состоять из нескольких групп турбин-генераторов, рассчитанных на 2-3 диапазона давлений.

Так как давление в резервуарах пропорционально первой степени скорости потока (а не скоростному напору), то при изменении скорости ветра на порядок, что перекрывает энергетически значимый диапазон, перепад давления на турбинах тоже изменится только на порядок, что существенно расширяет возможности энергетического регулирования и заметно увеличивает выработку и время использования установленной мощности.

Важно, что аэроударная установка в принципе позволяет эффективно использовать глубокие низкочастотные колебания давления, возникающие за концентраторами, усиливать эти колебания путем выбора соответствующего ритма маневрирования рабочими затворами, использовать эти колебания для привлечения энергии потоков, проходящих мимо конструкций ВЭС, увеличивая мощность и выработку системы.

Список литературы/References

1. Lyatkher V. Dam-Free Hydro-Power Plant, Patent US 8177477 B2, May 15, 2012.





ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЕРЕВА ОТ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ

А.С. Холманский, Ю.М. Кожевников

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)
109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2
Тел.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 05.09.15 Заключение совета экспертов: 10.09.15 Принято к публикации: 15.09.15

В работе изучено влияние внешних условий (света, температуры) на эффективность генерации электрической энергии гальваническим элементом, образованным из пары металлических электродов, размещенных в дереве и почве. Использовали электроды из железа, нержавеющей стали и меди. Изучили деревья разного возраста Московской и Калужской областей: березу, липу, дуб, лиственницу, сосну, ель. Разность потенциалов между деревом и почвой менялась в диапазоне от 0,1 до 0,7 В в зависимости от вида дерева и материала электрода. Максимальная эффективность генерации электричества в летнее время достигалась в полуденные часы на лиственных деревьях с применением электродов из железа (дерево) и меди (почва). Сделали заключение об ускорении солнечным светом кинетики окислительно-восстановительных реакций в электролите ксилемы с участием металла электрода. Более высокие значения разности потенциалов в лиственных деревьях по сравнению с хвойными связали с более высокими значениями pH и диэлектрической постоянной в пасоке, чем в живице. Полученные результаты полезны для конструирования аккумуляторов электрической энергии деревьев, с помощью которых можно будет заряжать и питать маломощные электронные устройства.

Ключевые слова: деревья, электрохимия, потенциал, гальванический элемент, солнечный свет.

DEPENDENCE OF ELECTRIC POTENTIAL OF TREES FROM ENVIRONMENTAL CONDITIONS

A.S. Holmanskiy, Yu.M. Kozhevnikov

The All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)
2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 109456, Russia
Tel.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@ya.ru

Referred: 05.09.15 Expertise: 10.09.15 Accepted: 15.09.15

In this paper we studied the effect of environmental conditions (light, temperature) on the efficiency of electric power generation by galvanic element formed of a pair of metal electrodes placed in the tree and the soil. Electrodes made from iron, stainless steel and copper. Studied trees of different ages Moscow and Kaluga region: birch, linden, oak, larch, pine, spruce. The potential difference between the wood and soil varied between 0.1 and 0.7 V, depending on the wood species and the electrode material. Maximum efficiency of electricity generation in the summer time was achieved at midday on deciduous trees by using electrodes made of iron (wood) and copper (soil). Made the conclusion that the sunlight accelerate the kinetics of redox reactions in the electrolyte xylem with a metal electrode. Higher values of the potential difference in deciduous trees compared to conifers associated with higher values of pH and the dielectric constant in the sap than in turpentine. The results obtained are useful for the construction of electric power trees batteries, by which can be recharged the low power electronic devices.

Keywords: trees, electrochemistry, potential, electrochemical cell, sunlight.



Александр Сергеевич
Холманский
Alexander S.
Holmanskiy

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ст. научный сотрудник ВИЭСХ.
Образование: МФТИ (1972).
Область научных интересов: альтернативное мышление.
Публикации: 99.

Information about author: PhD, VIESH.
Education: MPTI (1972).
Research area: alternative thinking.
Publications: 99.



Юрий Александрович
Кожевников
Yury M. Kozhevnikov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, заведующий лабораторией ВИЭСХ.
Образование: ВЗПИ (1983).
Область научных интересов: производство биотоплива.
Публикации: 88.

Information about author: PhD, VIESH.
Education: DPGB (1983).
Research area: production of biofuels.
Publications: 88.



Введение

Между надземной частью растения и почвой регистрируют устойчивую разность потенциалов [1-3], несмотря на то, что растение с поверхностью земли образует эквипотенциальную поверхность. В принципе этот потенциал можно использовать для генерации электрической энергии, что особенно актуально для зарядки маломощной электроники в лесу [4, 5]. Возможности практического использования деревьев в альтернативной энергетике стимулируют исследования механизма биоэлектричества и конструирование электротехнических устройств, аккумулирующих электрохимическую энергию дерева и почвы [6, 7].

В настоящей работе с целью определения оптимальных условий для использования электрохимической энергии деревьев изучили зависимость разности потенциалов между деревом и землей от породы дерева, материала электрода, температуры воздуха и времени суток.

Материалы и методы

Опыты проводили в лесах Московской и Калужской областей. Исследовали следующие деревья: березу, липу, дуб, лиственницу, сосну, ель. Деревья одной породы имели разный возраст. Разность по-

тенциалов (V), ток (I) и температуру измеряли с помощью портативного тестера (MAS838), оснащенного термопарой. В качестве контактных электродов использовали железные гвозди (Fe) длиной 10-20 см, полоски из нержавеющей стали (НЖ) 2×10×150 мм; медную трубку (Cu) диаметром 2 см, толщина стенки 2 мм, длина 30 см. Гвоздь вбивали в дерево на глубину 1,5-2,5 см вплоть до твердых слоев древесины на высоте 70-80 см, а различные электроды в почву погружали на глубину 15-20 см на расстоянии от ствола дерева 20-30 см. Измерения проводили круглые сутки с интервалами 3-4 часа в июне-сентябре 2013-2014 гг.

Результаты

В дерево вбивали электроды двух типов – Fe и НЖ. В почву вводили электроды Fe, НЖ и Cu. Величины V между различными парами электродов для разных пород деревьев приведены в табл. 1. Изменения V липы для различных пар электродов со временем представлены на рис 1, 2. При неизменном положении Fe-электрода в березе более двух суток на части электрода, находящейся в дереве, образовывался слой оксида темного цвета. Значение V березы практически не менялось при варьировании высоты Fe-электрода в дереве и расстояния между березой и Fe-электродом почвы в пределах 10-100 см (табл. 2).

Таблица 1
Разность потенциалов «дерево-почва»
в парах с разными электродами

Potential difference "tree-soil"
in pairs with different electrodes

Дерево (диаметр ствола, см)	Время, ч	V, В		
		Fe-Fe	Fe-Cu	НЖ-Cu
Сосна (10-40)	7-22	0,16-0,37	0,63	0,13
	3	0,26	0,60	-
Лиственница (15-30)	7-22	0,11-0,34	0,63-0,66	0,25
	3	0,29	0,6-0,73	-
Ель (15-25)	7-22	0,12-0,22	0,58	0,11
	3	0,2	0,57	-
Береза (10-30)	7-22	0,18-0,50	0,7-0,72	0,43
Дуб (20-70)	7-22	0,18-0,32	-	-

Таблица 2
Зависимость разности потенциалов и тока
от расстояния между березой и электродом
в почве

Table 2
The dependence of the potential difference
and the current on the distance between birch and
electrode in the soil

L, см	V, В	I, мкА
10	0,37	34
20	0,37	36
30	0,36	31
50	0,36	34
100	0,36	31

При замене Fe-электродов в дереве и земле на НЖ-электроды разность потенциалов была того же знака, но она снижалась от ~0,2 В почти до нуля за время порядка 15 мин. Начальный ток в такой системе был мал (~10 мкА) и падал до нуля за время порядка ~3 секунды. Когда пара электродов Fe-Cu находилась во влажной земле на расстоянии друг от друга 10 см, то V равнялось ~0,4 В, тогда как в дереве величина V была на 0,2-0,3 В выше. У полностью высохших деревьев величина V равнялась нулю. У березового пня двухгодичной давности величина V возрастала в 1,5-2 раза при перемещении Fe-электрода от центра пня к периферийным слоям дерева, расположенным на расстоянии ~2 см от коры, достигая значений, близких к V для живого дерева (~0,3 В).

На электроде, находящемся в дереве, возникал отрицательный потенциал, а на электроде, погруженном в землю, – положительный, при этом вольтметр показывал положительную величину V. Температура ксилемы липы на глубине 2,0-2,5 см днем была на ~5 градусов ниже температуры воздуха и повторяла ее суточный ход (рис. 1).

Обсуждение

Пара электродов «дерево-почва» образует гальванический элемент [8], в котором один электрод находится в электролите ксилемы, а другой – в электролите почвы, эти электролиты разделены полупроницаемой мембраной гидрофобной кутикулы корневой системы дерева. Например, для пары электродов Fe-Cu гальванический элемент: {Fe|сок дерева||влаги почвы|Cu}. Величина V будет зависеть от pH электролитов и электродного потенциала или от электрохимической активности металла [9]. Более активный металл (Fe) в нашем случае будет отрицательным электродом, менее активный (Cu) – положительным. Поток электронов потечет от отрицательного электрода к положительному. Взяв значе-

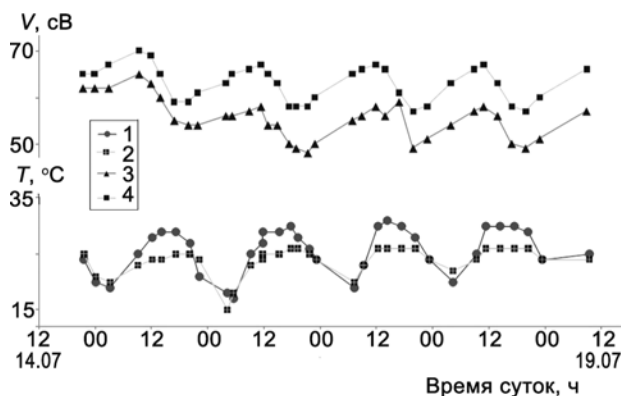


Рис. 1. Суточные изменения разности потенциалов (V, cВ) и температуры воздуха (T, °C) с 14 по 19 июля 2014 г. Дерево липа (Калужская обл.). 1 – температура воздуха; 2 – температура ксилемы; 3 – Fe(дерево) – Cu(почва); 4 – НЖ(дерево) – Cu(почва)

Fig. 1. Daily changes of a potential difference (V, cВ) and air temperatures (T, °C) from July 14 to July 19, 2014. Tree linden (Kaluga reg.). 1 – air temperature; 2 – xylem temperature; 3 – Fe (tree) – Cu (soil); 4 – NZh (tree) – Cu (soil)

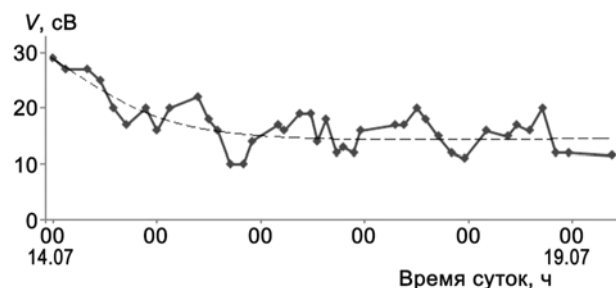


Рис 2. Суточные изменения разности потенциалов (V) с 14 по 19 июля 2014 года. Дерево липа (Калужская обл.). Электроды Fe(дерево) – Fe(почва)

Fig. 2. Daily changes of a potential difference (V) from July 14 to July 19, 2014. Tree linden (Kaluga reg.). Electrodes of Fe (tree) – Fe (soil)

ния стандартных электродных потенциалов (E) для Fe (-0,44 В) и Cu (+0,34 В), можно вычислить электродвижущую силу (ЭДС) такого элемента:

$$\begin{aligned}\text{ЭДС} &= E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \\ &= 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}.\end{aligned}$$

С полученной величиной хорошо согласуются величины V для пары Fe-Cu в табл. 1.

Значения pH сока дерева, содержащего катионы H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , близки к 6, что незначительно отличается от pH почвы, величина которого для различных почв меняется в диапазоне ~6-8 [2]. Очевидно, из-за того, что пасока березы является более кислым электролитом, чем электролит почвы, величина V возрастает при переносе одного Fe-электрода из почвы в дерево [10]. Наибольшее содержание пасоки и живицы достигается в слоях камбия и заболони (до 80-90 %масс. [11]), поэтому метаболизм этих тканей будет наиболее чувствителен к эффектам поляризации во внешнем электрическом поле. Действительно, максимальная величина V наблюдается при глубине погружения Fe-электрода в дерево, сравнимой с глубиной залегания камбия. Характер зависимости V и I во внешней цепи гальванического элемента от материала электрода и времени позволяет заключить, что в основе механизма генерации V в элементе с электродами из железа лежит процесс образования равновесного двойного слоя электрических зарядов на границе контакта {Fe|электролит} [9]. Положительный слой формируется из гидратированных катионов железа, выходящих из электрода, а отрицательный – из избыточных электронов в электроде.

Жидкие среды дерева и почвы в силу неразрывности их водной фазы составляют единое целое, и скорость распространения фронта ее поляризации будет близка к скорости распространения электрического поля в среде с соответствующей диэлектрической постоянной. В полупроницаемой и поляризованной мембране корневой системы работают активные механизмы транспорта воды и минеральных солей, благодаря которым содержание воды и ионов в соке ксилемы повышается на один-два порядка по сравнению с почвой [12]. Именно поэтому интенсивность процесса гидратации катионов железа и плотность заряда в двойном слое на электроде в дереве оказывается больше, чем на Fe-электроде в почве, что и обуславливает направление тока электронов в элементе. По этой же причине величина V снижается при перемещении Fe-электрода из дерева в почву. Уменьшение равновесной плотности электронов в Fe-электроде в дереве при протекании тока по внешней цепи элемента восполняется выходом и гидратацией новых катионов железа в количестве, достаточном для восстановления зарядового равновесия в двойном слое на обоих электродах.

Окисление поверхности (коррозия) Fe-электрода снижает интенсивность процесса гидратации катио-

нов железа, и плотность зарядов в двойном слое уменьшается, что и приводит к неизбежному снижению величины V со временем (рис. 2). Генерация V в элементе с электродами из нержавеющей стали может идти по такому же механизму, но с участием примесных катионов на поверхности электродов. При этом отрицательных зарядов в электроде практически не образуется, на что и указывает низкий ток в таком элементе и быстрая кинетика его спада. Не исключено также, что потенциал и отрицательный заряд на электроде из нержавеющей стали образуются в процессе разрушения ткани дерева [13].

Из этих данных и того, что значения V и тока в элементе становятся максимальными сразу в момент замыкания цепи и не зависят от длины (сопротивления) «древесного» и «земляного» участков цепи (табл. 2), следует, что в обоих электролитах тока не возникает, но происходит поляризация их жидкой фазы. Для исключения влияния электротонических токов отметим, что их величина в растениях в сотни раз меньше величин I (в корневых волосках – порядка 0,1-0,4 мкА). Кроме того, скорость движения зарядов, отвечающих за эти токи, будет лимитирована скоростью распространения потенциала действия, величина которой у растений составляет 0,08-0,5 см/с [12].

Известно [13], что поверхность земли имеет отрицательный заряд, которому отвечает электрическое поле с вектором напряженности, ортогональным поверхности земли. Его величина составляет в среднем 150 В/м, однако в некоторых местах и при неустойчивых погодных условиях она может возрастать до ~1000 В/м [13]. Как отмечалось выше, поляризация жидкой среды растения во внешнем электрическом поле и ее влияние на метаболические процессы будет тем значимей, чем выше ее диэлектрическая постоянная. У березы ткань камбия насыщена пасокой, являющейся слабым электролитом с диэлектрической постоянной, близкой к воде ($\epsilon \sim 80$). У сосны в поверхностных тканях древесины (камбий, заболонь) жидкая среда включает практически равные количества воды и живицы. Основу живицы составляет скипидар, имеющий $\epsilon \sim 2$. Можно полагать, что средняя величина ϵ жидкой среды камбия хвойных деревьев будет существенно ниже, чем у лиственных. Поэтому поляризация во внешнем электрическом поле и ее влияние на метаболизм у лиственных деревьев (березы, дуба) будет на порядок сильнее, чем у хвойных пород (сосны, ели). Данный вывод согласуется с тем фактом, что величины V у лиственных пород, как правило, выше, чем у хвойных (табл. 1).

Анализ суточного хода V и T (рис. 1) показывает, что максимальная величина V наблюдается в полдень (12 часов), а минимальная – в районе 20-21 часа, тогда как T имеет максимум в районе 14-17 часов, а минимум – в 5-7 часов. Этот результат согласуется с тем, что в полдень фотосинтез, а значит, и кинетика метаболизма в дереве достигают максимума, обеспе-



чивая предельно высокую эффективность окислительно-восстановительных реакций между электролитами и Fe-электродом. Таким образом, эффективность генерации V в большей степени лимитирует солнечный свет, а не температура. Соответственно, вечнозеленые хвойные деревья могут эффективно генерировать электрическую энергию и в зимнее время.

Закключение

Результаты исследований показали, что пара металлических электродов, имеющих разные электрохимические потенциалы, при размещении их в дереве и почве образуют гальванический элемент. Эффективность генерации электрической энергии данным элементом зависит от интенсивности солнечного излучения и имеет большие значения для лиственных деревьев, чем для хвойных.

Список литературы

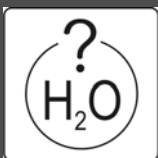
1. Холманский А.С. Адаптация деревьев к аномальным физическим факторам // Математическая морфология. Электронный математический и медико-биологический журнал. Том 8. Вып. 3. 2009. <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-23-html/holmanskiy/holmanskiy.doc>.
2. Zhibin Hao, Wenbin Li, Jiangming Kan, Liyuan Jiang, Chao Feng, Bioelectricity in standing trees – A Potential Energy for Wireless Sensor Networks // TELKOMNIKA. 2013, Vol. 11, No. 8. P. 4841-4846.
3. Hao Tian, Jiangming Kan, Qing Xu, Chao Zhang, Zihao Jiang, Yangfan Li. A Measurement system of electric signals on standing trees // Sensors & Transducers. 2014. Vol. 162, Issue 1. P. 215-220.
4. Carlton Himes, Eric Carlson, Ryan J. Ricchiuti, David W. Taylor, Brian Otis, Babak A. Parviz. Using plants for directly powering nanoelectronic circuits // Nanotechnology Perceptions. 6 (2010). pp. 29-40.
5. The Roots of Power // http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file_52518.pdf.
6. Dominique Gibert, Jean-Louis Le Mouel, Luc Lambs, Florence Nicollin, Frederic Perrier. Sap flow and daily electrical potential variations in a tree trunk // Plant Science. 2006. 171: 572–584.
7. Christopher J. Love, Shuguang Zhang, Andreas Mershin. Source of sustained voltage difference between the xylem of a potted Ficus benjamina tree and its soil // PLoS ONE. 2008. 3(8): P. 2963.
8. Витер В.Н. Гальванический элемент, ч. 4. // Химия и химики. 2014. № 7. http://chemistry-chemists.Com/N7_2014/ChemistryAndChemists_7_2014 - P8-4. html#3.
9. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высшая школа, 1984.
10. Ch. Mamatha, Shija Mathew. A natural battery based on lake water and its soil bank // www.ijevs.com.
11. Крамер П.Д., Козловский Т.Т. Физиология древесных растений // www.bonsai.ru/dendro/phcontent.html.
12. Полевой В.В. Физиология растений. М.: Высшая школа, 1989.
13. Гордеев А.М., Шешнев В.Б. Электричество в жизни растений. М.: Наука, 1991.

References

1. Holmanskiy A.S. Adaptaciâ derev'ev k anomal'nym fizičeskim faktoram // Matematičeskaâ morfologiâ. Èlektronnyj matematičeskij i mediko-biologičeskij žurnal. Tom 8. Vyp. 3. 2009. <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-23-html/holmanskiy/holmanskiy.doc>.
2. Zhibin Hao, Wenbin Li, Jiangming Kan, Liyuan Jiang, Chao Feng, Bioelectricity in standing trees – A Potential energy for wireless sensor networks // TELKOMNIKA. 2013, Vol. 11, No. 8. P. 4841-4846.
3. Hao Tian, Jiangming Kan, Qing Xu, Chao Zhang, Zihao Jiang, Yangfan Li. A Measurement system of electric signals on standing trees // Sensors & Transducers. 2014. Vol. 162, Issue 1. P. 215-220.
4. Carlton Himes, Eric Carlson, Ryan J. Ricchiuti, David W. Taylor, Brian Otis, Babak A. Parviz. Using plants for directly powering nanoelectronic circuits // Nanotechnology Perceptions. 6 (2010). pp. 29-40.
5. The Roots of Power // http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file_52518.pdf.
6. Dominique Gibert, Jean-Louis Le Mouel, Luc Lambs, Florence Nicollin, Frederic Perrier. Sap Flow and daily electrical potential variations in a tree trunk // Plant Science. 2006. 171: 572–584.
7. Christopher J. Love, Shuguang Zhang, Andreas Mershin. Source of sustained voltage difference between the xylem of a potted Ficus benjamina tree and its soil // PLoS ONE. 2008. 3(8): R. 2963.
8. Viter V.N. Gal'vaničeskij èlement, č. 4. // Himiâ i himiki. 2014. № 7. http://chemistry-chemists.com/N7_2014/ChemistryAndChemists_7_2014-P8-4.html#3.
9. Šatalov A.Â. Vvedenie v èlektrohimičeskuû termodinamiku. M.: Vysšaâ škola, 1984.
10. Ch. Mamatha, Shija Mathew. A natural battery based on lake water and its soil bank // www.ijevs.com.
11. Kramer P.D., Kozlovskij T.T. Fiziologiâ drevesnyh rastenij // www.bonsai.ru/dendro/phcontent.html.
12. Polevoj V.V. Fiziologiâ rastenij. M.: Vysšaâ škola, 1989.
13. Gordeev A.M., Šešnev V.B. Èlektričestvo v žizni rastenij. M.: Nauka, 1991.

Транслитерация по ISO 9:1995



**ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПЕРЕСТРОЕК
КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ВОДЫ***А.С. Холманский*

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)

109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2

Тел.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 05.09.15 Заключение совета экспертов: 10.09.15 Принято к публикации: 15.09.15

Несмотря на интенсивные исследования структуры и молекулярной динамики жидкой воды, до сих пор не известен термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек в температурных зависимостях ряда свойств воды. В настоящей работе изучили аномалии температурных зависимостей, применив метод линейных аппроксимаций. Оценили температурный градиент и энергию активации для каждой зависимости и сопоставили их с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах. Установили, что реакция разрыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику аномалий динамической вязкости, самодиффузии и электропроводности воды. Термодинамика кооперативных и резонансных эффектов в кластерных структурах лежит в основе аномалий плотности, адиабатической теплоемкости, скорости звука, поверхностного натяжения и сжимаемости. Практически все линейные аппроксимации имели излом в районе 25 °С. С учетом известных данных предположили, что в этой точке происходит фазовый переход между состояниями воды с различной степенью спиральности сетки водородных связей.

Ключевые слова: свойства воды, зависимость от температуры, кластеры, структура, энергия активации.

**ACTIVATION ENERGY OF REARRANGEMENTS
CLUSTER STRUCTURES OF WATER***A.S. Kholmanskiy*

The All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)

2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 109456, Russia

Tel.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@ya.ru

Referred: 05.09.15 Expertise: 10.09.15 Accepted: 15.09.15

Despite intensive research on the structure and molecular dynamics of liquid water is still not known thermodynamic mechanism of differentiation of the extreme points of the temperature dependences of the properties of water. In the present work studied the anomalous temperature dependencies, by using the method of linear approximations. Estimated temperature gradient and the activation energy for each dependency and compared them with the energy of hydrogen bonds and energies of their own and cooperative motions of water molecules in clusters. Found that the reaction rupture of hydrogen bonds limit mainly thermodynamics anomalies dynamic viscosity, self-diffusion and conductivity of water. Thermodynamics cooperative and resonance effects in the cluster structures is the basis of density anomalies, adiabatic heat capacity, speed of sound, surface tension and compressibility. Almost all linear approximation had a fracture in the area of 25 °C. Given the known data suggested that at this point, a phase transition occurs between States of water with varying degrees of helicity of hydrogen bonds.

Keywords: water properties, temperature dependence, cluster, activation energy.



Александр Сергеевич
Холманский
Alexander S.
Holmanskiy

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ст. научный сотрудник ВИЭСХ.
Образование: МФТИ (1972).
Область научных интересов: альтернативное мышление.
Публикации: 99.

Information about author: PhD, VIESH.
Education: MPTI (1972).
Research area: alternative thinking.
Publications: 99.

Введение

К аномалиям жидкой воды относятся, прежде всего, экстремальные температурные зависимости (T_3) ее плотности (ρ), изобарной теплоемкости (C_p), сжимаемости (γ) и скорости звука (V). Экстремумы этих T_3 расположены в точках 4, 35, 45 и 75 °С соответственно.

Термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек (T_3) и формы T_3 до конца не ясен [1]. В принципе T_3 можно сравнить с критическими точками фазовых переходов второго рода, в которых меняется только структура системы при постоянстве внутренней энергии (изознергетические переходы) [1-4]. Такой механизм перестройки структуры воды в T_3 возможен, поскольку вода является кооперативной квантовой системой молекул, связанных в трехмерные сетчатые структуры НВ [5]. Тетраэдрическая геометрия сетки обусловлена sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей атома кислорода и способностью молекулы воды образовывать две донорных и две акцепторных НВ. Термодинамика сетчатой структуры определяется энергией и временем жизни НВ, а также степенью связанности сетки, т.е. числом дефектов, нарушающих ее тетраэдричность и целостность. Дефекты могут возникать при вращательно-трансляционной переориентации молекулы или при изменении числа ее НВ.

Квантовая природа межмолекулярных взаимодействий в сетчатых структурах воды проявляется, например, в зависимости реакции образования НВ от ядерного спина молекулы воды [6, 7]. Вращательно возбужденная пара-молекула при образовании НВ переходит в основное состояние с нулевой вращательной энергией. Значения квантового числа для орто-молекулы в основном состоянии равно единице. Это, во-первых, препятствует образованию НВ, а во-вторых, повышает вероятность разрыва или деформации сетчатой структуры при конверсии пара-

молекулы в орто-молекулу. Согласно спиновой гипотезе [7] при резонансном совпадении квантов вращательных переходов в орто- и пара-изомерах воды с квантами тепловой энергии (kT_3) в T_3 резко возрастает скорость термоиндуцированной конверсии между пара- и орто-состояниями. Увеличение концентрации орто-изомеров инициирует перестройку сетчатой структуры НВ, и это приводит к изменению характера T_3 свойства воды, имеющего в T_3 экстремум.

Из работ по компьютерному моделированию молекулярной динамики воды при 24 °С следует, что в распределении числа НВ 98% молекул имеют более одной связи, одну связь имеют менее 1%, а молекул без НВ вообще нет [8]. Исследования динамики атомов и молекул воды в конденсированной фазе подтверждают наличие в ней двух фракций – с низкой (А) и высокой (В) плотностью [9, 10]. А-фракцию образуют кластеры с тетраэдрической, льдоподобной структурой. К В-фракции относят кластеры с более плотной упаковкой молекул воды и большим числом деформированных НВ [7, 11]. Переходы между фракциями А и В в ряде работ [10, 12] привлекают для объяснения аномальных свойств воды, и прежде всего плотности.

В работе [13] для аппроксимации экспериментальной T_3 C_p [14] применили модель «мерцающего кластера» [15] А-типа. Под «мерцанием» подразумевают обратимую диссоциацию кластера в результате кооперативного процесса, запускаемого выходом из сетки НВ одной молекулы воды. В работе [16] теоретически обосновали образование в тетраэдрической сетке НВ кластеров в виде спиральных цепочек из тетраэдров, в которых протоны совершают когерентные колебания. Например, для десяти протонов частота колебаний составила 6,6 ТГц, а энергия ~2,6 кДж/моль [16]. Очевидно, что образованию спиральных кластеров будет способствовать внешнее электромагнитное излучение, резонирующее с часто-



той колебаний протонов ν_n . Возможно также участие спиральных кластеров воды в метаболизме живых организмов, а значит, и в генезисе хиральности биосферы.

В настоящей работе для выявления особенностей в термодинамике аномальных ТЗ свойств воды оценили их средние температурные градиенты и энергии активации структурных перестроек, определяющих характер ТЗ и значение T_3 для каждого свойства воды. При этом использовали метод линейных аппроксимаций [17, 18] и известные данные по ТЗ свойств воды.

Методы и результаты

Источники значений ρ , C_p , γ , ν , а также динамической вязкости (η), коэффициента поверхностного натяжения (σ), удельной электропроводности (λ), самодиффузии (D) и времени диэлектрической релаксации (τ) приведены в работе [17]. В работе [17] для аппроксимации ТЗ ρ , ν , C_p , γ и σ использовали функцию вида

$$A = A_3 \pm B(1/T - 1/T_3)^2, \quad (1)$$

где A – экспериментальные значения свойств воды; A_3 – экстремальное значение A в T_3 ; B – константа.

Аппроксимации (1) в соответствующих анаморфозах и интервалах температур были линейны и в T_3 претерпевали излом. Границами интервалов служили температуры 0, T_3 и 100 °С.

В общем случае механизм перестройки структуры ячейки кластера воды может быть двух типов. К первому типу (I-тип) относятся перестройки, включающие разрыв НВ и выход молекулы воды из ячейки. Эффективная энергия активации ($E_{эф}$) такого типа перестроек будет одного порядка с энергией НВ (E_H), составляющей в среднем ~19 кДж/моль [15]. Второй тип перестройки (II-тип) относится к трансформациям конфигураций сетчатых структур НВ [15]. Величины $E_{эф}$ перестроек II-типа будут одного порядка с E_H слабых НВ и с энергиями вращательно-трансляционных движений отдельных молекул и кооперативных систем молекул. Поскольку кинетика процесса перестройки структуры воды согласно уравнению Аррениуса пропорциональна $\exp(\pm E_{эф}/RT)$, то можно полагать, что данная экспонента проявится и в аномальных ТЗ ее свойств.

Учитывая это, для аппроксимации ТЗ η , τ , λ и D применили известную функцию [15, 17]:

$$A = A_0 \exp(\pm \alpha/T), \quad (2)$$

где A_0 – значение A на границе или в середине температурного интервала. Знак плюс для η и τ , а минус для λ и D .

Линейные аппроксимации ТЗ ρ , ν , C_p , γ получались при использовании функции вида

$$A = A_3 \exp(\pm \alpha^2/T^2). \quad (3)$$

Линейные анаморфозы ТЗ в координатах $\ln(A/A_0) \div \pm 1/T$ и $|\ln(A/A_0)|^{1/2} \div 1/T$ приобретали вид $Y = \alpha/T + b$ (рис 1, 2), что позволяло по углу их наклона (α) оценивать величины $E_{эф}$. Для η , τ , λ и D $E_{эф} = \alpha R$, а для ρ , ν , C_p и γ величину $E_{эф}$ оценивали по формуле

$$E_{эф} = (\alpha^2 R)/T_{cp},$$

где T_{cp} – средняя точка температурного интервала.

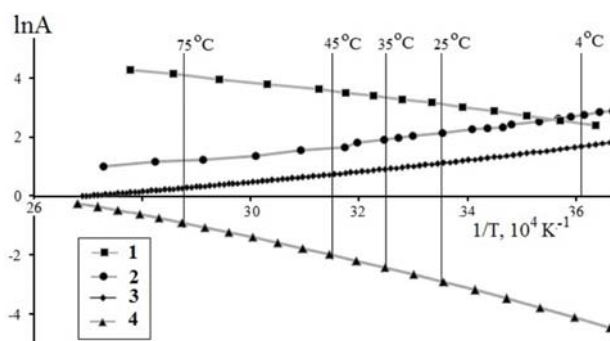


Рис 1. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды A : коэффициента самодиффузии D – 1; времени диэлектрической релаксации τ – 2; динамической вязкости η – 3; электропроводности λ – 4

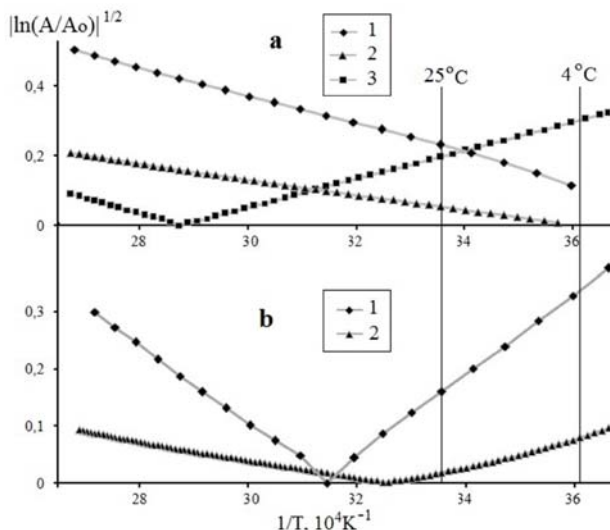


Рис. 2. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды A : поверхностного натяжения σ – 1a; плотности (ρ) – 2a; скорости звука (ν) – 3a; сжимаемости (γ) – 1b; изобарной теплоемкости (C_p) – 2b. A_0 – значение A в T_{cp} или в T_3

Fig. 2. Anamorphoses of temperature dependences of water properties (A): surface tension coefficient (σ) – 1a; density (ρ) – 2a; sound velocity (ν) – 3a; compressibility (γ) – 1b; heat capacity at constant pressure (C_p) – 2b. A_0 is the value of A at T_{cp} or T_3

Эффективные энергии активации, t_3 и температурные интервалы приведены в табл. 1. Ошибки в оценках $E_{эф}$ не превышали 10%. Построение графиков и расчеты проводили с помощью программы Microsoft Office Excel.

Таблица 1

Эффективные энергии активации температурных зависимостей свойств воды

Table 1

The effective activation energy of the temperature dependence of the properties of water

Характеристика	$t_3, ^\circ\text{C}$	Диапазон тренда $\Delta t, ^\circ\text{C}$	$E_{эф}, \text{кДж/моль}$
Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	4	4-100	1,3
Изобарная теплоемкость $C, \text{Дж/г}^\circ\text{C}^{-1}$	4,	0-4	3,1
	25,	4-25	1,6
		25-35	0,8
	35,	35-74	0,6
	75	76-100	0,8
Сжимаемость $\gamma, \text{бар}^{-1}$	45	0-45	13,6
		45-100	11,1
Скорость звука $V, \text{м/с}^{-1}$	75	0-74	4,4
		75-100	4,3
Пов. натяжение $\sigma, \text{нм}^{-1}$	25	5-25	6,6
		25-100	4,0
Динамическая вязкость $\eta, \text{сПз}$	4;	0-4	21,1
	25;	4-25	18,3
		25-45	15,7
	35;	45-73	13,9
	45;	78-100	12,6
	75	0-100	<15,7>
Удельная электропроводность $\lambda, \mu\text{См}^{-1}$	25;	0-25	42
	45;	26-45	37
		46-75	33
	75	76-100	28
Коэффициент самодиффузии $D, \text{см}^2\text{с}^{-1}$	25	2-25	21
		25-87	17
Время релаксации $\tau, \text{с}$	25	0-25	21
		25-93	15

Дополнительную информацию о механизме структурных перестроек воды можно получить из анализа оценок среднего температурного градиента ($\delta, \%$) ТЗ. Его величину для ТЗ $\rho, \gamma, \sigma, C_p$ и v определяли по формуле

$$\delta = (1/A_3) [(A_t - A_3)/(t - t_3)] 100, \quad (4)$$

а для ТЗ η, D, λ и τ по формуле

$$\delta = (1/A_{cp}) [(A_t - A_0)/(t - t_0)] 100. \quad (5)$$

В (4) и (5) A_t, A_0, t, t_0 – значения свойств и температур на границах соответствующих интервалов; A_{cp} – значение A в T_{cp} . Величины δ приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Приведенные температурные градиенты ТЗ I-типа
Table 2
Normalized temperature gradients of I-type TDs

A	$t_0 - t, ^\circ\text{C}$	A_{cp}	δ
η	0-100	1,0	-1,5
τ	0-94	15	-1,6
D	2-87	42	1,7
λ	0-100	0,4	2,0

Таблица 3

Приведенные температурные градиенты ТЗ II-типа
Table 3
Normalized temperature gradients of II-type TDs

A	$t_3, ^\circ\text{C}$	δ	
		$0 - t_3$	$t_3 - 100$
ρ	4 (max)	0,003	-0,042
σ	25 (излом)	-0,22	-0,24
C_p	35 (min)	-0,026	0,014
γ	45 (min)	-0,32	0,18
V	75 (max)	0,13	-0,032

Анаморфозы аппроксимаций (3) ТЗ ρ, v, C_p, γ имели экстремумы в t_3 4 (ρ), 35 (C_p), 45 (γ), 5 $^\circ\text{C}$ (v), как и их аппроксимации (1) [17]. Кроме того, на аппроксимации ТЗ C_p обнаружили изломы в точках 25, 45, 75 $^\circ\text{C}$. Точка 25 $^\circ\text{C}$ проявилась и в аппроксимации функцией (3) ТЗ σ (рис. 2). Аппроксимации (2) ТЗ D, λ, τ и η заметно отклонялись от линейных и были параллельны для D и λ , а также для τ и η в диапазоне 0-100 $^\circ\text{C}$ (рис. 1). Величины $E_{эф}$ для этих свойств были близкими в соответствующих температурных интервалах. Отметим, что наши оценки $E_{эф}$ для разных интервалов хорошо согласуются с энергиями активации, приведенными в [15]: для η – 23 (0 $^\circ\text{C}$), 20 (5 $^\circ\text{C}$), 18 (20 $^\circ\text{C}$), 14 (50 $^\circ\text{C}$), 12 (100 $^\circ\text{C}$) и D – 19 (1,1 – 55 $^\circ\text{C}$) кДж/моль. Полученная нами средняя величина $E_{эф}$ для C_p (1,85 кДж/моль) практически совпадает с энтальпией реакции обратимой

диссоциации «мерцающего кластера» C_p (1,84 кДж/моль) [13]. Минимальные значения $E_{эф}$ для C_p (0,6-0,8 кДж/моль) можно сравнить с энергией активации реакции ассоциирования глюкозы в воде, равной 0,5 кДж/моль, в интервале 20-25 °С и 0,1 кДж/моль в интервале 25-35 °С [19].

Обсуждение

Отнесение точки 25 °С к T_3 подтверждается следующими данными. В работе [20] установлено, что T_3 электропроводности минерализованной воды имеет выраженный максимум при 25 °С. Точка 25 °С выявляется и на кривых T_3 функций радиального распределения молекул воды, полученных с помощью рентгеновского анализа [21]. Аномальная зависимость сдвиговой вязкости от давления в районе 1 атм имеет минимум при температурах ниже 30 °С [15]. В районе 25 °С T_3 оптической активности водных растворов глюкозы имеют излом [19]. Эти данные и проявление точки 25 °С практически на всех анаморфозах позволяет отнести ее к универсальной T_3 , в которой происходит перестройка спиральных кластеров воды [16] по механизму II-типа. Учитывая наличие асимметрии в НВ тетраэдрических цепочек, можно предположить, что в точке 25 °С происходит фазовый переход между двумя состояниями воды, различающимися степенью спиральности тетраэдрической сетки НВ.

Параллельность аппроксимаций T_3 D , λ , τ и η указывает на то, что механизм перестройки структуры воды, отвечающий за форму T_3 этих свойств, одинаков и относится к I-типу. Изменения величин δ и $E_{эф}$ в ряду свойств воды коррелируют между собой. Причем $|\delta|$ для параллельных аппроксимаций T_3 I-типа в табл. 2 близки друг к другу и более чем на порядок превышают значения $|\delta|$ в табл. 3. Этот результат согласуется с предположением о различии термодинамических механизмов аномалий воды I- и II-типа.

Различия величин T_3 и $E_{эф}$ у разных свойств воды, очевидно, обусловлены изменениями энергетики и природы молекулярных движений, лимитирующих механизм перестройки структуры. Для выяснения данной природы следует сопоставить величины $E_{эф}$ с известными энергиями вращательно-колебательных движений в молекулярной и надмолекулярной структуре воды. Структурная перестройка I-типа включает разрыв НВ, и этот процесс сопряжен с возмущением колебательного состояния О-Н группы молекулы [22]. Действительно, величины $E_{эф}$ для D , λ , τ_D и η оказываются одного порядка с E_H и сопоставимы с квантами колебательной энергии ($h\nu$). Их величины составляют: ~8 (либрационные), ~18 (деформационные) и ~44 (валентные колебания) кДж/моль [23].

Вероятность заселения колебательных уровней в термодинамически равновесном состоянии воды определяется экспонентой Больцмана – $\exp(-h\nu/RT)$.

Данная экспонента, лимитируя скорость разрыва НВ, будет определять и вероятность образования и концентрацию виртуально свободных молекул воды [17], отвечающих за ее подвижность. Таким путем в T_3 D , λ , τ и η появляется экспоненциальная составляющая.

Снижение величин $E_{эф}$ D , λ , τ и η с ростом T_3 можно связать с суммированием вкладов механизмов перестройки II-типа в механизм I-типа. Об этом говорит, в частности, близость величины $E_{эф}$ γ в интервале 0-45 °С к значению $E_{эф}$ η в интервале 45-75 °С. Данная корреляция обусловлена тем, что сжимаемость или модуль упругости воды пропорционален длине НВ и зависит от динамики О-Н группы. Аналогичным образом чувствительность термодинамики поверхностного натяжения к механизму перестройки I-типа объясняет повышение $E_{эф}$ для σ . Возрастание величины $E_{эф}$ и δ в случае λ можно объяснить тем, что механизм перестройки структуры воды I-типа включает наряду с разрывом НВ еще реакцию диссоциации воды на H^+ и OH^- , энергия активации которой велика, ~54 кДж/моль [15].

Величины $E_{эф}$ ρ , V и C_p сравнимы с энергией «теплого кванта» kT , и поэтому можно полагать, что в основе механизма перестроек II-типа доминирует кооперативная динамика надмолекулярных структур воды. Кооперативные движения молекул воды в мерцающих кластерах отвечают, например, за конфигурационную составляющую теплоемкости воды [15]. Термодинамика перестроек такого типа будет определяться кинетикой вращательно-трансляционных движений и переориентаций спин-изомеров молекул воды [3, 7]. Обозначим кванты энергии этих движений $h\Omega$ и определим их природу и диапазон.

Маятниковые колебания молекул воды с амплитудой ~20-30° имеют энергию 0,18-1,0 кДж/моль [8]. Асимметрия НВ обуславливает разницу в энергии колебаний О-Н групп в пределах 0,6-1,8 кДж/моль [22]. Энергия активации ассоциирования глюкозы в воде составляет 0,1-0,5 кДж/моль [18, 19], энтальпия диссоциации мерцающего кластера равна -1,84 кДж/моль [13]. Спектр энергий когерентных электромагнитных колебаний в кластерах, а также вращательных и «тепловых квантов», инициирующих структурные перестройки воды, лежит в диапазоне 2,3-2,7 кДж/моль [6, 16]. Вероятность возбуждения указанных движений будет пропорциональна экспоненте Больцмана $\exp(-h\Omega/RT)$. Соответственно, варьирование T_3 можно связать с изменением природы Ω в ряду физических свойств воды. Каждой T_3 будет отвечать своя резонансная Ω , лимитирующая механизм перестройки II-типа.

Таким образом, полученные нами величины $E_{эф}$ для C_p (0,6-3,1 кДж/моль) и ρ (1,3 кДж/моль) позволяют связать механизм перестройки II-типа, отвечающий за аномалии этих свойств воды, с кооперативными вращательно-трансляционными и ориентационными движениями молекул в сетчатой структуре воды. Увеличение



$E_{эф}$ в случае V (4,4 кДж/моль) можно объяснить аналогично случаю с γ , то есть вкладом в механизм перестройки II-типа механизма I-типа. О родстве механизмов аномалий γ и V свидетельствует корреляция их значений δ . Логарифмируя, а затем дифференцируя по температуре известную формулу $v^2 = \gamma/\rho$, получим для модулей δ соотношение: $|\delta_v| \sim 2|\delta_\gamma| + |\delta_\rho|$, которое в интервале 0–45 °С выполняется с точностью ~7%.

Выводы

Математический и термодинамический анализ температурных зависимостей свойств воды в диапазоне 0–100 °С позволил для каждой зависимости определить средний температурный градиент и энергию активации молекулярного движения, доминирующего в перестройке структуры воды. Сравнив энергии активации с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах, подразделили термодинамику аномалий на два условных типа. Реакция раз-

рыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику первого типа, отвечающую за аномалии динамической вязкости, самодиффузии, релаксации и электропроводности воды. Кооперативные вращательные движения и резонансные эффекты в кластерах воды, очевидно, лежат в основе термодинамики второго типа, которая определяет механизм дифференциации экстремумов температурных зависимостей плотности, адиабатической теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и скорости звука. Ко второму типу отнесли термодинамику спиральных тетраэдрических кластеров. С учетом известных данных предположили, что зависимость степени спиральности сетчатой структуры водородных связей от температуры имеет экстремум при ~25 °С.

Автор благодарит академика РАН В.Н. Пармона и профессора А.В. Пуховского за интерес к работе и полезные замечания.

Список литературы

1. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). Препринт ФИАН. М., 2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf.
2. Холманский А.С. Хиральность и квантовые эффекты как факторы морфогенеза // Математическая морфология. 2010. Т. 9, Вып. 4. <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm>.
3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
5. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. S154-S161.
6. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H₂O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // Phys. of Wave Phenomena. 2008. V. 16. P. 15-25.
7. Захаров С.Д. Орто/пара спин-изомерия молекул H₂O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов. <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf>.
8. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. С. 5-35.
9. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, 2009. V.106. P.15214-15218; <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf>.

References

1. Zaharov S.D., Mosâgina I.V. Klasternaâ struktura vody (obzor). Preprint FIAN. M., 2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf.
2. Holmanskiy A.S. Hiral'nost' i kvantovye èffekty kak faktory morfogeneza // Matematičeskaâ morfologîâ. 2010. T. 9, Vyp. 4. <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm>.
3. Dajson F., Montroll È., Kac M., Fišer M. Ustojčivost' i fazovye perehody. M., 1973.
4. Anisimov M.A. Kritičeskie âvlenîâ v židkostâh i židkih kristallah. M., 1987.
5. Rodnikova M.N., Čumaevskij N.A. O prostranstvennoj setke vodorodnyh svâzej v židkostâh i rastvorah // Žurnal strukturnoj himii. 2006. T. 47. Priloženie. S154-S161.
6. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H₂O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // Phys. of Wave Phenomena. 2008. V. 16. P. 15-25.
7. Zaharov S.D. Orto/para spin-izomeriâ molekul N2O kak vedušij faktor formirovaniâ v vode dvuh strukturnyh motivov. <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf>.
8. Malenkov G.G. Struktura i dinamika židkoj vody // Žurnal strukturnoj himii. 2006. T. 47. Priloženie. S. 5-35.
9. Huang S., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, 2009. V.106. R.15214-15218; <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf>.

10. Pettersson L. Water – Structure and origin of its anomalous properties. 2014. <http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403>.

11. Nilsson A., Pettersson L. G. M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1-34.

12. Mallamace F., Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$ // Proc Natl Acad Sci USA. 2007. V. 104. P. 18387-18391.

13. Braibanti A., Fisticaro E., Ghiozzi A., Compari C., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochimica Acta. 1996. V. 286. P. 51-66.

14. Weast R.C. (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics, 565th, CRC, Cleveland. 1976. P. D-158.

15. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.

16. Shimkevich A., Shimkevich I. On water density fluctuations with helices of hydrogen bonds // Advances in Condensed Matter Physics. 2011, Article ID 871231; <http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231>.

17. Холманский А.С. Кинетический фактор экстремальности температурных зависимостей свойств воды // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 6. С. 66-74.

18. Kholmanskiy A. 2015. Activation energy of water structural transitions // Journal of Molecular Structure. 1089: 124-128.

19. Холманский А.С., Стребков Д.С. Зависимость оптической активности растворов сахаров от температуры // Доклады РАСХН. 2007. № 5. С. 57-60.

20. Сычева Е.В., Манаков Н.А. / http://conference.osu.ru/assets/files/conf_reports/conf10/493.doc.

21. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.

22. Ефимов Ю.Я. Асимметрия молекул H_2O в жидкой фазе и ее следствия // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42 (6). С. 1122-1132.

23. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1072-1080. <http://www.fh.huji.ac.il/~agmon/Fullpaper/jp9516295.pdf>.

10. Pettersson L. Water – Structure and origin of its anomalous properties. 2014. <http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403>.

11. Nilsson A., Pettersson L. G. M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1-34.

12. Mallamace F., Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$ // Proc Natl Acad Sci USA. 2007. V. 104. P. 18387-18391.

13. Braibanti A., Fisticaro E., Ghiozzi A., Compari C., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochimica Acta. 1996. V. 286. R. 51-66.

14. Weast R.C. (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics, 565th, CRC, Cleveland. 1976. P. D-158.

15. Ejzenberg D., Kaucman V. Struktura i svojstva vody. L.: Gidrometeoizdat, 1975.

16. Shimkevich A., Shimkevich I. On water density fluctuations with helices of hydrogen bonds // Advances in Condensed Matter Physics. 2011, Article ID 871231; <http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231>.

17. Holmanskij A.S. Kinetičeskij faktor ekstremal'nosti temperaturnyh zavisimostej svojstv vody // Al'ternativnaâ energetika i êkologiâ – ISJAE. 2014. № 6. S. 66-74.

18. Kholmanskiy A. 2015. Activation energy of water structural transitions // Journal of Molecular Structure. 1089: 124-128.

19. Holmanskij A.S., Strebkov D.S. Zavisimost' optičeskoj aktivnosti rastvorov saharov ot temperatury // Doklady RASHN. 2007. № 5. S. 57-60.

20. Syčeva E.V., Manakov N.A. / http://conference.osu.ru/assets/files/conf_reports/conf10/493.doc.

21. Ūhnevich G.V. Infrakrasnaâ spektroskopiâ vody. M.: Nauka, 1973.

22. Efimov Ū.Â. Asimetriâ molekul N_2O v židkoj faze i ee sledstviâ // Žurnal strukturnoj himii. 2001. T. 42 (6). S. 1122-1132.

23. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. R. 1072-1080. <http://www.fh.huji.ac.il/~agmon/Fullpaper/jp9516295.pdf>.

Транслитерация по ISO 9:1995





РАЗУМНОЕ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ – НОВЫЙ «ИСТОЧНИК» ЭНЕРГИИ

Е.Д. Воробьева

Школа № 1273
117647 Москва, ул. Академика Капицы, д. 12
Тел.: 8(919)725-79-46

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Автором рассмотрены актуальные вопросы возможности разумного энергосбережения в быту. Показано, что энергосберегающие мероприятия позволяют существенно экономить энергетические ресурсы и являются ключом к повышению уровня жизни, а также сохранению окружающей среды. Энергосбережение рассматривается как новый «источник» энергии.

Ключевые слова: энергия, энергосбережение, экономия, ресурсы.

REASONABLE ENERGY CONSERVATION IS A NEW «SOURCE» OF ENERGY

E.D. Vorobyeva

School 1273
12 Acad. Kapitsa str., Moscow, 117647, Russia
Tel.: 8(919)725-79-46

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

Some topical issues concerning the possibility of a reasonable energy conservation in everyday life were considered by the author of this article. It is shown that energy saving measures allow to save energy resources; they are the key to improving the quality of life and preserving the environment. Energy conservation is a new «source» of energy!

Keywords: energy, energy conservation, economy, resources.





Екатерина
Дмитриевна
Воробьева
Ekaterina D. Vorobyeva

Сведения об авторе: ученица 11 класса ГБОУ СОШ № 1273 с углубленным изучением английского языка; награждена почетными грамотами «Лучшая ученица» за 2013-2014 гг.

Область научных интересов: экология, энергетика, современные технологии, иностранные языки.

Information about the author: student of the 11th form of secondary school №1273 specializing in English; awarded “The best student” diplomas of 2013-2014.

Research area: ecology, energetics, modern technologies, foreign languages.



The main drawbacks of non-renewable energy resources such as coal, oil and natural gas are an irreversible reduction in the amount of energy stored in them and environmental pollution. An insignificant amount of solar energy each year is converted into the non-renewable energy sources; millions of years are needed for them to turn into large deposits of coal, oil, gas or uranium. That is why nowadays it is extremely important to develop resource-saving technologies and technologies using renewable energy sources – so-called alternative energetics: hydrogen energetics, nuclear energetics, solar energetics, wind energetics, tidal energetics, geothermal energetics, explosive energetics, biomass's energetics, energy energetics, etc. Progress in these areas, new projects, researches of well-known Russian and foreign scientists are widely represented in different sources of information. But let's think about how each of us can take part in these global processes? Saving energy in everyday life gives us this opportunity. In addition to the resource conservation, it can significantly save your own money. Not only does energy conservation include cost savings but it is also connected with saving natural resources. This principle of taking care about nature and future generations influences our habits and our attitude to energy conservation.

Energy is one of the most fundamental parts of our universe. Almost everything around us consumes a certain amount of energy. For instance, energy is needed for manufacturing industry, agriculture, transport, scientific work and our daily household use. In fact, most of energy consumption accounts for its use at home. Every day from an early morning until the late night, we count on various sources of energy to help us cook our meals, heat and cool our apartments, light our way and keep us informed and entertained. Certainly, it takes an enormous amount of energy to provide us with all of the mentioned things. So, the main question is what can we personally do to have all we need and save energy at the same time?

In general, saving energy means decreasing the amount of energy used while achieving a similar

outcome of end use. Taking steps to be more energy efficient is about using less energy to do the things we need. Therefore, the benefits of energy efficiency are numerous. Some of them are lowering household energy bills, reducing local air pollutants, improving the quality of life, etc. Sounds impressive, right? All of this is achievable. Don't know where to start? Here is the list of simple advice you should follow to become energy efficient.

Heating & Cooling

As it is shown in the diagram from the website <http://energy.gov/> (Fig. 1), space heating and cooling is the largest energy expense in your home. No matter what kind of heating and cooling system you have in your house, according to the Fig. 2, they all have the same components and therefore, you can save money and increase your comfort by properly maintaining and upgrading your equipment. To begin with, set your programmable thermostat as low as it is comfortable in the winter and as high as it is comfortable in the summer [1]. Moreover, it is important to be aware of the condition of your heating and cooling systems. In order to maintain them in the proper condition, clean or replace filters on furnaces and air conditioners once a month.

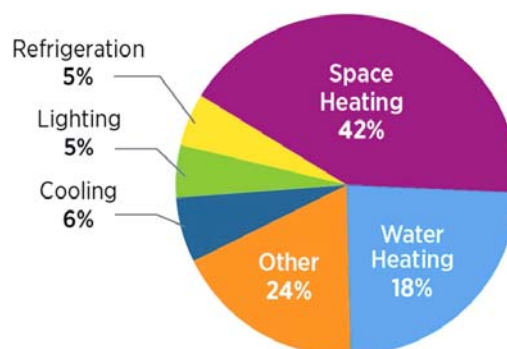
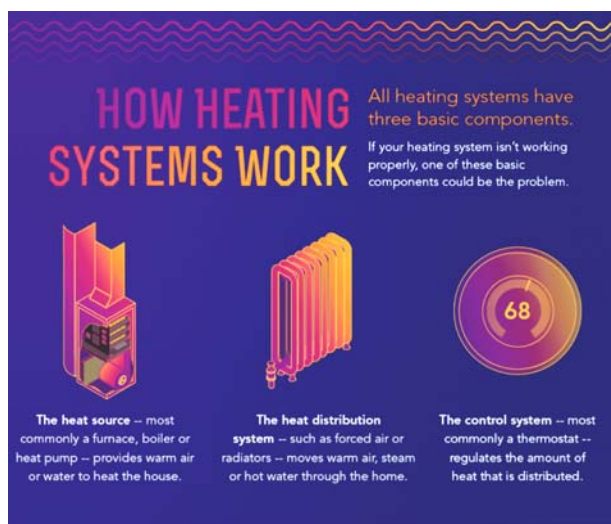


Рис. 1. Использование энергии в бытовых условиях
Fig. 1. Home's Energy Use

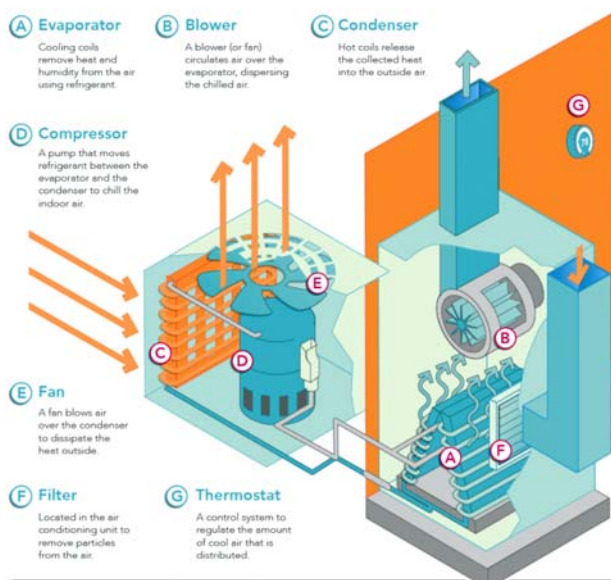




a

How an Air Conditioner Works:

Similar to how a refrigerator works, air conditioners transfer heat from a home's interior to the warm outside environment.



b

Рис. 2. Основные компоненты:

a – обогревательных систем; b – охлаждающих систем

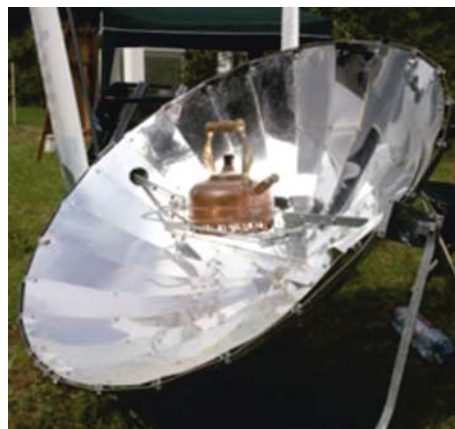
Fig. 2. Basic components:

a – heating systems; b – cooling systems

saving energy it is quite clever to use solar power for water and space heating. There are many types of solar water heating panels made of glass (Fig. 3, a) and solar mirrored furnaces (Fig. 3, b) [3].



a



b

Рис. 3. Приборы, работающие от солнечной энергии: a – система нагрева воды за счет солнечной энергии; b – солнечные батареи

Fig. 3. Appliances working on solar energy: a – solar water heating panel; b – solar furnaces

Electricity

The next step is controlling direct sun through windows depending on the season and local climate. Keep the curtains on your windows open during the day to allow the sunlight to enter your room and closed at night to reduce the chill you may feel from cold windows [2]. Be sure if you be following these easy rules you will see the first results very soon [1].

What is more, another option for saving energy is using solar power instead of electricity. The Earth receives an incredible supply of solar energy. The energy provided in one minute is actually enough to supply the world's energy needs for one year. Therefore, concerning

The next expenditure item in our budget is the lighting in our apartments. It is well known that lightning is directly connected with electricity. Every day we rely on electricity to power our lights, appliances and electronics. Many of us also use electricity to provide our homes with hot water, heat and air conditioning. As we use more electricity, electric bills rise. Efficient products and energy-saving strategies can help you save money and energy at home. The first electricity saving tip is very simple – turn off the lights and other equipment when they are not in use. High utility costs often include paying for energy that is completely wasted.

Also, as it is advised in the website <http://energy.gov/> – replace the regular lightbulbs with energy saving ones – CFL and LED (Fig. 4). CFLs use about 75% less energy and last up to 10 times longer than traditional incandescent bulbs. A typical CFL can pay for itself in energy savings in less than 9 months and continue to save you money each month. LED bulbs offer similar light quality to traditional incandescents, last 25 times as long, and use even less energy than CFLs. LEDs use only about 20-25% of the energy [1]. To learn more about the features of the energy saving lightbulbs look at the Fig. 5 [4].

Moreover, you can find some useful information about the efficiency of energy conversion into light for different lighting systems in the Table.

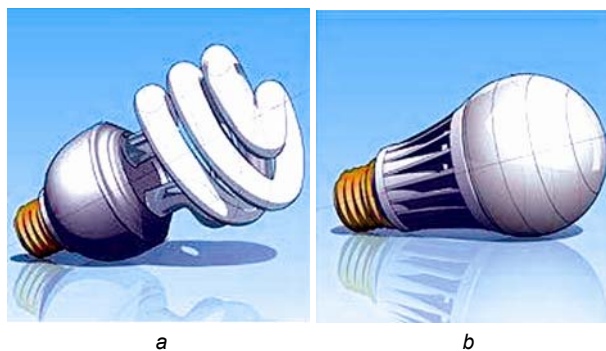


Рис. 4. Энергосберегающая лампа:
а – люминесцентная лампа; б – светодиодная лампа

Fig. 4. Energy saving lightbulbs:
а – CFL – compact fluorescent light;
b – LED – light-emitting diode

Characteristic	Incandescent	Halogen	Compact Fluorescent	LED	Smart LED
Energy Savings	25%	25%	75%	85%	94%
Lifespan (in hours)	1,000	2,000 - 3,000	8,000 - 10,000	30,000 - 50,000	30,000 - 50,000
Instant On	Yes	Yes	Warm up time required	Yes	Yes
Dimmable	Yes	Yes	Only select models; can be difficult to dim	Yes	Daylight can be dimmed; LEDs cannot
Color	"Warm" yellow to white	"Warm" yellow to white	Yellow to white; some dislike bluish color quality	Multiple color options (white, yellow, blue, red, etc.)	"Warm" yellow
Contains Toxic Materials	No	No	Yes	No	No

Рис. 5. Сравнительная характеристика различных видов ламп
Fig. 5. The comparison between the different types of lightbulbs

Эффективность преобразования энергии в свет для различных систем освещения
The efficiency of energy conversion into light for different lighting systems

Sources of lighting systems	Light efficiency, Lm/W
Incandescent of general purpose	18–22
Linear 2-socle halogen incandescent lamp (150; 250; 300; 500; 1000; 1500 W)	18–22
Mirrored halogen incandescent lamp voltage 12 V (20; 35; 50 W)	25–30
High pressure mercury lamp with a phosphor (DRL type) (50; 80; 125; 250; 400; 700 W)	45–55
Compact fluorescent lamps (5; 7; 9; 11; 15; 20; 23 W)	50–60
Linear fluorescent lamps (18; 36; 58 W)	60–80
Metal halide lamps (35; 70; 150; 250; 400 W)	70–100
High pressure sodium lamps (70; 100; 150; 250; 400 W)	90–130
LEDs	Up to 170

Furthermore, adjust lighting to your actual needs. Use daylight during the day. To prevent eyestrain and headaches, do not over-light the room because too much light can be as bad for visual quality as too little and it costs a lot more. Do not forget that even our small attempts to save electricity will be helpful.

Water

It is equally important to expend water correctly and not to overpay for it. Water is the most precious gift of nature. It is the source of all life on Earth. Thus, we need to do our best to save water to ensure adequate supply of water for our future generation. Firstly, the “United States Environmental Protection Agency” advice you to stop the misuse of water and manage the usage of water properly (Fig. 6). So, fix the leaks. Small leaks add up to many gallons of water and money wasted every month.

How Much Water Do We Use?

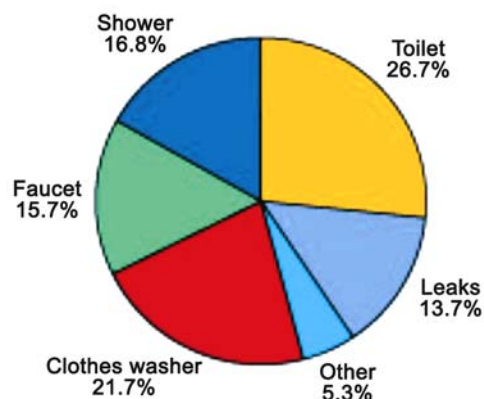


Рис. 6. Использование воды в бытовых условиях
Fig. 6. Home's water use

Water usage for different activity @Home					
Activity	Water usage by tap with standard Aerator (12-15 LPM)	Water usage by tap with Eco365days Aerator (3 LPM)	Water Saved in Litres	Water saved %	Water Saved Annually by family of 4
Washing of Hand	9 litres	2.25 Litres	6.75 Litres	75%	39420
Run Time: 45 Sec					(365 days x 4 times x 6.75L x 4 members)
Brushing of Teeth	12 litres	3 Litres	9 Litres	75%	13140
Run Time: 1 mins					(365 days x 1 times x 9L x 4 members)
Washing Utensils	120 litres	30 Litres	90 Litres	75%	32850
Run Time: 10 mins					(365 days x 90 Litres)
LPM- Litres Per minute, Runtime & Times of usage could vary case to case basis. Consider + 10%			Total Water Saved Annually (In Litres)		85410

Рис. 7. Использование воды для различных видов деятельности
Fig. 7. Water usage for different activities

Secondly, use water-saving taps and faucets. According to the Fig. 7, they will save you about 85 410 gallons every year [5]. To be sure about this decision, check out the researches made by the “United States Environmental Protection Agency” about the water loss (Fig. 8) [6, 7].

REPLACING FAUCETS AND AERATORS



Рис. 8. Преимущества замены старой сантехники
Fig. 8. Benefits of replacing the old sanitary engineering

What is more, set water temperature only as hot as needed to prevent scalds and excessive spending. Usually water conservation really saves energy and money.

In addition, if you are aware of modern technologies, you have probably heard about “The Smart Houses”. It is an exclusive system designed by the “Luxury Systems” company. The main idea is to create a complex system, which will allow automating all the regular operations. “The Smart House” was designed to make human life more comfortable and safer. Automated functions of “The Smart House” include:

- Lighting control;
- Climate control and Control of ventilation system;
- Monitoring and control of electrical drives;
- Video surveillance;
- Full automation of the engineering system via sensors and touch panels, etc.

All the other functions listed in the Fig. 9.

Whole House Control

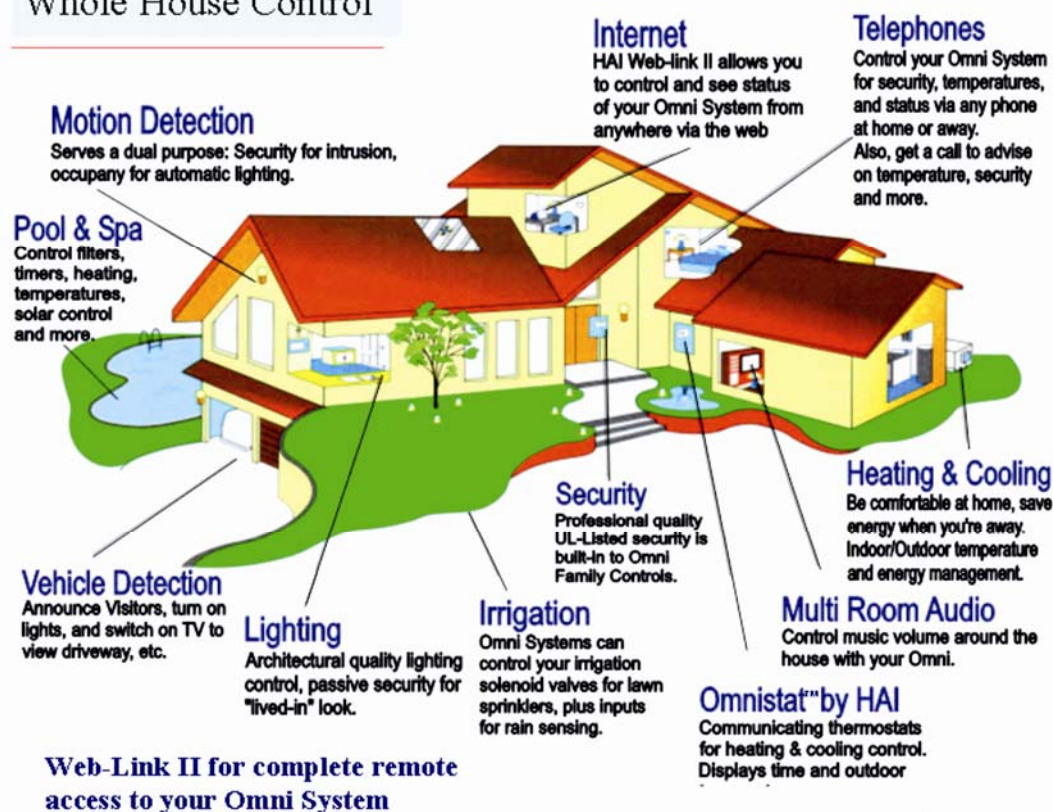


Рис. 9. Автоматизированные функции «Умного Дома»
Fig. 9. Automated functions of "The Smart House"

To my mind, one of the most useful functions of "The Smart House" is the climate control. Firstly, the system automatically maintains the set temperature regardless of the season. It determines the temperature in the room and controls all the appliances (air conditioners, radiators, underfloor heating and ventilation system). Secondly, the climate control saves energy resources during its work. Energy savings provided by the climate control system often exceed by 50%. Moreover, it takes care of our health by adjusting the temperatures and controlling the settings.

Another great option offered by the "Luxury Systems" company is Smart Energy Saving System, which allows the owner to set his personal save mode to prevent high electricity costs. For example, you do not have to turn off the lights and all the electronic devices when you leave a room, this system will do it for you. You can also push the "I'm leaving home" button and the appropriate mode will be activated. Thereby, all the appliances will be switched off automatically and the security control system will be switched on.

Also, the remote control is included, so you can keep all of the system's actions under control.

The possibility of saving energy is in every family. Energy-saving measures actually saves energy, energy resources. Energy resources are the key to improving the quality of life and the preservation of the environment. These measures don't require high costs and they depends on the people's personal awareness about energy conservation and people's interest in it. Energy conservation can be definitely considered as the new "source" of energy.

References

1. <http://energy.gov/>.
2. <https://www.sba.gov>.
3. <http://www.darvill.clara.net/>.
4. <http://www.solatube.com/>.
5. <http://www.neosystek.com/>.
6. <http://www.importantindia.com/>.
7. <http://www.epa.gov/>.





ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

В.К. Драгунов, Г.М. Петрухин

Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
111250 Москва, ул. Красноказарменная, д. 14
Тел.: +7(495)362-77-22; e-mail: DragunovVK@mpei.ru

Заключение совета рецензентов: 19.11.15 Заключение совета экспертов: 22.11.15 Принято к публикации: 25.11.15

По своим технологическим показателям электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) имеет ряд уникальных особенностей, позволяющих ей конкурировать с другими методами размерного формообразования. Подчеркивается важность, в условиях бурного внедрения станков с ЧПУ, дальнейшего совершенствования технологических показателей ЭХРО. Электрохимическая размерная обработка сопровождается выделением на катоде газообразного водорода. Рассмотрено влияние водорода на устойчивость и производительность процесса обработки. Установлены условия устойчивости процесса ЭХРО и достижения максимальной производительности.

Ключевые слова: электрохимическая размерная обработка, катодное выделение водорода, устойчивость процесса.

THE HYDROGEN IMPACT ON THE EFFICIENCY AND STEADINESS OF THE ELECTROCHEMICAL MACHINING TREATMENT

V.K. Dragunov, G.M. Petrukhin

National Research University "Moscow Power Engineering Institute" (MPEI)
14 Krasnokazarmennaya str., Moscow, 111250, Russia
Tel.: +7(495)362-77-22, e-mail: DragunovVK@mpei.ru

Referred: 19.11.15 Expertise: 22.11.15 Accepted: 25.11.15

The electrochemical machining treatment (ECMT) has the several unique characteristics, which give the advantages over the other methods of materials mechanical treatment. The importance of further development of ECMT and the necessity of its technological parameters improvements, stipulated by the rapid integration of CNC machines, are shown. The influence of hydrogen, produced on the cathode during the ECMT, on its stability and efficiency is researched. The conditions, providing the stable ECMT process with the ultimate efficiency, are proposed.

Keywords: electrochemical machining treatment, hydrogen cathode emission, process stability.



Виктор Карпович
Драгунов
Viktor K. Dragunov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Технологии металлов» МЭИ.

Образование: МЭИ (1982).

Область научных интересов: технологии и оборудование для обработки материалов концентрированными потоками энергий, электронно-лучевая сварка.

Публикации: более 100.

Information about the author: Dr. Sci. (engineering), professor, head of the “Technology of metals” department.

Education: MPEI (1982).

Research area: technology and equipment for concentrated energy flows processing of materials, electron beam welding.

Publications: more than 100.



Геннадий Михайлович
Петрухин
Gennady M. Petrukhin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии металлов» МЭИ.

Образование: Московский авиационный технологический институт (1976).

Область научных интересов: технологические процессы обработки материалов.

Публикации: более 30.

Information about the author: PhD, associate professor of the “Technology of metals” department.

Education: Moscow Aviation Institute (1976).

Research area: technologies of materials treatment.

Publications: more than 30.

Введение

Повышение производительности – одна из актуальных задач любого метода размерной обработки. Известно, что причины ограничения роста производительности обработки могут меняться в зависимости от конкретных условий проведения операции. В стратегическом плане препятствий повышению технических характеристик обрабатываемого оборудования и технологической оснастки нет, поэтому из причин, тормозящих рост производительности обработки, на первый план выходят ограничивающие факторы самого метода обработки, связанные, в общем случае, с физико-химическими процессами в рабочей зоне. Негативное действие последних может проявляться в ограничении стойкости инструмента или снижении до неприемлемого уровня качественных показателей обработки.

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) не является исключением, но в отличие от традиционных методов формообразования процесс ЭХРО не сопровождается износом электрода-инструмента. Отсутствие связи производительности обработки и стойкости инструмента позволяет устанавливать режимы формообразования «по максимуму» для конкретных условий операции.

В последние годы уникальные технологические особенности этого метода обработки находят все большее применение для обработки мелкогабаритных полостей и деталей малой жесткости, выдерживая

конкуренцию с трех- и пятикоординатными фрезерными станками с ЧПУ [1, 2]. Однако возросшая конкуренция механических методов обработки требует дальнейшего совершенствования технологических показателей ЭХРО.

Важнейшим показателем для ЭХРО остается точность формообразования, поскольку при общей относительно высокой производительности обработки точность всегда была «узким» местом этого метода. Удаление металла с заготовки при ЭХРО происходит в виде ионов, и потенциально этот метод мог бы обеспечить высочайшую точность обработки. Однако из-за сложности локализации съема на отдельных участках обрабатываемой поверхности такая возможность частично реализуется только при существенном уменьшении межэлектродных зазоров (с десятых долей миллиметра на постоянном токе до сотых долей миллиметра при импульсно-циклической обработке). Такое значительное снижение межэлектродного зазора сопровождается соответствующим снижением (в 10–15 раз) производительности обработки. В этих условиях становится актуальной задача оптимизации ЭХРО по критерию максимальной производительности. Рассмотрим этот вопрос для случая ЭХРО на постоянном токе при непрерывном движении электролита через межэлектродный промежуток и для условий импульсно-циклической ЭХРО, когда в рабочем межэлектродном промежутке из-за малости межэлектродного зазора электролит можно считать практически неподвижным.

Анализ причин нарушения устойчивости ЭХРО

Достижение предельных режимов ЭХРО преимущественно связывается с процессом катодного выделения водорода [3, 4]. Производительность ЭХРО в результате влияния катодного газовыделения снижается, и сам процесс при определенных условиях может быть полностью блокирован. Катодный водород в потоке электролита формируется вдоль катодной поверхности в виде клина из газовых пузырьков. Толщина этого пузырькового клина растет по ходу движения электролита и может достичь поверхности анода. Мелкие газовые пузырьки в этих условиях могут сливаться в более крупные газовые образования. С ростом газосодержания (отношения объема газа к объему межэлектродного промежутка) непрерывный режим течения электролита может перейти в пульсирующий как результат образования в межэлектродном промежутке газовых пробок. Развитие пульсаций может привести к явлению «фазового запираания», при котором газовая пробка, занимая значительную часть межэлектродного промежутка, нарушает процесс анодного растворения.

Для предотвращения момента «фазового запираания» представляется естественным повышение скорости течения электролита, что позволило бы снизить газосодержание электролита в межэлектродном промежутке. Однако повышение скорости течения электролита может привести к «гидродинамическому запираанию» межэлектродного промежутка. Причина «гидродинамического запираания» в том, что скорость течения электролита ограничена моментом достижения потоком местной скорости звука, величина которой быстро падает с ростом газосодержания в рабочем промежутке. При равных объемах жидкой и газовой фаз в межэлектродном промежутке местная скорость звука сопоставима с рабочими значениями скорости электролита 12,5 м/с. Явление «гидродинамического запираания» ограничивает предельный расход электролита. По этой причине предлагается ограничивать область оптимальных режимов ЭХРО пределами гидродинамической устойчивости процесса.

Влияние катодного газовыделения на предельные режимы обработки рассматривалось и для условий импульсно-циклической ЭХРО. И для этих условий отмечено негативное влияние катодного водорода на предельные режимы обработки. Установлено, что импульсная обработка на малых зазорах эффективна в каждом импульсе до момента достижения определенного (приблизительно 0,7) газосодержания электролита в межэлектродном промежутке.

Негативное влияние катодного выделения водорода на предельные режимы обработки подтверждается работами многих исследователей, однако однозначности в этом вопросе нет. Ряд исследователей [5], изучая природу факторов, ограничивающих предельную скорость ЭХРО, отметили, что нестабильность процесса и электрический пробой межэлектродного зазора являются следствием локального

перегрева электролита. Исследуя возможности энерговодо в межэлектродный промежуток в режиме импульсной ЭХРО, авторы пришли к выводу, что предельная длительность импульса ограничена моментом закипания электролита. В разработанной по результатам экспериментов физической модели «фазового запираания» межэлектродного промежутка принимается во внимание только нагрев электролита. В исследованиях влияния электродного газовыделения на электропроводность электролита был сделан вывод, что нагрев электролита и его газонаполнение по степени воздействия на электропроводность равнозначны, и они взаимосвязаны друг с другом при любых условиях ЭХРО.

Противоречат однозначному принятию той или иной причины нарушения устойчивости процесса ЭХРО и результаты исследования зависимости производительности от напряжения на электродах [6]. Эксперименты показали, что функция изменения производительности от напряжения для различных зазоров имеет экстремальный характер. Максимум производительности наблюдался при напряжении 12–16 В. Причина такого характера изменения производительности осталась невыясненной.

Из приведенного краткого анализа можно сделать вывод, что, с одной стороны, возможные причины нарушения устойчивости процесса ЭХРО известны – это электродное газовыделение и закипание электролита, а с другой, отсутствует единое мнение на преобладающее влияние какой-либо из них на предельную производительность ЭХРО. Разберем этот вопрос аналитически.

Условия нарушения устойчивости процесса ЭХРО

Для большинства случаев влияние тепло- и газовыделения на процесс ЭХРО может быть раскрыто с применением метода одномерного описания, в котором смесь жидкой и газовой фаз считается некоторой псевдонепрерывной средой с усредненными свойствами по сечению потока.

Примем следующие допущения:

- ширина межэлектродного промежутка постоянна;
- в процессе обработки сохраняется плоскопараллельность межэлектродного промежутка;
- нагрев электролита происходит в результате джоулева тепловыделения, то есть воздействие всех других источников нагрева компенсируется теплопередачей через поверхность электродов.

Начало координат поместим в заданную точку рабочей поверхности катода. Ось x направим вдоль по потоку, а y – по нормали к нему. При таких условиях процесс ЭХРО описывается следующей системой уравнений [6]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + W \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{U^2 x}{S^2 (1 - \beta) \rho C_p}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} + W \frac{\partial \beta}{\partial x} = \frac{\eta_{H_2} S_{H_2} U x R T}{S^2 \rho}; \quad (2)$$

$$x = x_n (1 + \alpha \theta) (1 - \beta)^n. \quad (3)$$

где θ , β – прирост температуры и газосодержание; τ – время; W – скорость электролита; U – напряжение; η_{H_2} , ϵ_{H_2} – выход по току и электрохимический эквивалент водорода; x – удельная электропроводность электролита; T , P – температура и давление электролита; ρ , C_p – плотность и удельная теплоемкость электролита; α – температурный коэффициент электропроводности электролита.

Примем следующие начальные и граничные условия:

$$\theta(x, 0) = 0; \quad \theta(0, \tau) = 0;$$

$$\beta(x, 0) = 0; \quad \beta(0, \tau) = 0.$$

Рассмотрим случай импульсно-циклической ЭХРО. Из-за малой величины межэлектродного зазора можно принять условие неподвижности электролита 0. Система (1)–(3) при неизменных начальных условиях принимает вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{U^2 \chi}{S^2 (1 - \beta) \rho C_p}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \frac{\eta_{H_2} S_{H_2} U x R T}{S^2 \rho}; \quad (5)$$

$$\chi = \chi_n (1 + \alpha \theta) (1 - \beta)^n. \quad (6)$$

Из совместного решения (4) и (5) соотношение между приростом температуры электролита и газосодержанием определяется как

$$\frac{d\beta}{1 - \beta} = \frac{\eta_{H_2} \epsilon_{H_2} \rho C_p R T}{S^2 P} d\theta. \quad (7)$$

Таким образом, чем ниже среднее давление электролита и напряжение, тем существенней прирост газосодержания по отношению к приросту температуры. Поскольку в последнем уравнении отсутствует величина межэлектродного зазора, то эта закономерность сохраняется для ЭХРО с любым законом движения электрода-инструмента.

Рассмотрим влияние теплогазовыделения на предельные (максимальные) режимы ЭХРО. В общем случае нарушение процесса ЭХРО наблюдается, если эффективная удельная электропроводность электролита на каком-либо участке межэлектродного промежутка стремится к предельному значению, что, согласно (3), соответствует условию, когда газосодержание в межэлектродном промежутке приближается к единице. Если температура электролита ниже температуры кипения, то газовая фаза в промежутке

состоит только из продуктов электролиза. В случае перегрева электролита появляется новый источник газовой фазы – испарение электролита. Скорость образования пара значительно превосходит скорость электродного газосодержания (при 15 В более чем на порядок), и, соответственно, время от момента закипания электролита до момента фазового «запирания» межэлектродного промежутка мало, поэтому условия прекращения процесса ЭХРО принимают следующий вид:

$$\beta = \beta_{кр} \quad (8)$$

или (и)

$$T = T_{фп}, \quad (9)$$

где $\beta_{кр} = 0,5-0,7$ – критическая величина газосодержания; $T_{фп}$ – температура фазового превращения (кипения) электролита.

Поскольку соотношение между газосодержанием и приростом температуры зависит от произведения величин давления электролита и напряжения (см. (7)) и пределы изменения β и θ ограничены, то величина этого произведения и определяет условия нарушения процесса ЭХРО. Величина давления электролита за время импульса напряжения непрерывно меняется, причем управлять этим процессом практически сложно, поэтому основным параметром, который может быть использован для регулирования соотношения между газосодержанием и температурой электролита, остается напряжение. Напряжение, при котором с интенсификацией обработки, например, уменьшением зазора, нарушение процесса ЭХРО наступает от одновременного воздействия катодного газосодержания и перегрева электролита, можно назвать напряжением равного влияния ($U_{рв}$).

Условия достижения максимума производительности ЭХРО

Условия достижения максимума производительности ЭХРО в пульсирующем электролите можно оценить по предельной величине количества электричества $q_{пр}$, вводимого в межэлектродный промежуток.

Предельную величину $q_{пр}$ для случая ЭХРО при $U \leq U_{рв}$ найдем из (5):

$$q_{пр} = \frac{\beta_{кр} P_{ср}}{\eta_{H_2} \epsilon_{H_2} R T}, \quad (10)$$

а для ЭХРО при $U > U_{рв}$ – из (4):

$$q_{пр} = \frac{\rho C_p \theta_{кр}}{U \left(1 + \frac{\eta_{H_2} \epsilon_{H_2} \rho C_p R T}{2 U P_{ср}} \right)}. \quad (11)$$

Для анодного процесса предельным значениям $q_{пр}$ соответствует предельная величина производительности обработки. Как следует из (10), при $U < U_{рв}$



величина предельной производительности ЭХРО непосредственно не зависит от напряжения, а меняется в соответствии с изменением давления электролита, в то время как при $U > U_{\text{рв}}$ (см. (11)) предельная производительность обратно пропорциональна напряжению. В первом случае определяющее влияние на максимум производительности оказывает электродное газовыделение, во втором – закипание электролита. Таким образом, для ЭХРО при $U < U_{\text{рв}}$ предельная длительность импульса напряжения должна рассчитываться из условия достижения критического газосодержания в МЭП, а для ЭХРО при $U > U_{\text{рв}}$ рассчитывается из условия нагрева электролита до температуры кипения.

Поскольку в общем случае предельные параметры процесса ЭХРО достигаются при различной температуре электролита, то, следовательно, и удельная энергия, вводимая в межэлектродный промежуток до наступления предельных параметров, не постоянна, а зависит от условий ЭХРО. Физическая модель фазового «запирания» межэлектродного промежутка, разработанная в [7], не учитывает этого, поэтому рассмотрим этот вопрос подробнее. Вводимая за импульс удельная энергия ($E_{\text{уд}}$) определяется как

$$E_{\text{уд}} = \frac{U}{S} \int_0^{\tau} j d\tau.$$

Применяя теорему Лагранжа о среднем, определим предельное значение удельной энергии для $U < U_{\text{рв}}$ и $U > U_{\text{рв}}$ из (4) и (5):

при $U < U_{\text{рв}}$

$$E_{\text{уд}} = \frac{U \beta_{\text{кр}} P_{\text{кр}}}{\eta_{\text{H}_2} \varepsilon_{\text{H}_2} R T}, \quad (12)$$

при $U > U_{\text{рв}}$

$$E_{\text{уд}} = \frac{\rho C_p \theta_{\text{кр}}}{1 + \frac{\eta_{\text{H}_2} \varepsilon_{\text{H}_2} \rho C_p R T}{2 U P_{\text{кр}}}}. \quad (13)$$

Анализ последних уравнений позволяет раскрыть причины противоречивости выводов исследователей о влиянии теплогазовыделения на предельные режимы ЭХРО. С некоторой долей погрешности уравнения (12) и (13) можно представить в упрощенном виде:

для случая $U < U_{\text{рв}}$

$$E_{\text{уд}} \cong \text{const} \cdot U \beta_{\text{кр}}; \quad (14)$$

для случая $U > U_{\text{рв}}$

$$E_{\text{уд}} \cong \text{const} \cdot \theta_{\text{кр}}. \quad (15)$$

Величины $\beta_{\text{кр}}$, $\theta_{\text{кр}}$ не внесены в число постоянных только потому, что это позволяет для каждого случая

выделить основную причину нарушения устойчивости ЭХРО. Из сопоставления последних уравнений следует, что максимум удельной энергии, которую возможно ввести в межэлектродный промежуток, сохраняет постоянное значение только при напряжениях $U > U_{\text{рв}}$. Результаты экспериментальных данных и выводы, отмеченные в работе [5], можно объяснить тем, что эксперименты проводились при повышенных напряжениях (до 300 В). В этих условиях согласно (15) изменение удельной энергии от напряжения не существенно. Следовательно, рекомендуемая в этой работе формула для расчета предельной длительности импульса применима только для ЭХРО при высоких напряжениях. В пределах изменения $U < U_{\text{рв}}$ максимум удельной энергии пропорционален напряжению на электродах, и предельная длительность импульса, как отмечалось выше, должна рассчитываться из условия предельного газосодержания в МЭП.

Если в ходе эксперимента длительность импульса сохраняется постоянной, то (14) и (15) можно переписать в следующем виде:

для случая $U < U_{\text{рв}}$

$$q_{\text{уд}} \cong \text{const} \cdot \beta(U), \quad (16)$$

где β пропорционально напряжению и меняется в пределах $0 < \beta < \beta_{\text{кр}}$;

для случая $U > U_{\text{рв}}$

$$q_{\text{уд}} \cong \text{const} \cdot \theta_{\text{кр}} / U. \quad (17)$$

Таким образом, при постоянной длительности импульса изменение величины удельного количества электричества, а соответственно, и анодного съема металла, представляет экстремальную функцию с максимумом при $U = U_{\text{рв}}$. Это снимает трудности интерпретации результатов ранее рассмотренных экспериментов [6].

Продолжим рассмотрение для случая стационарного режима ЭХРО, когда все параметры по длине промежутка принимают установившееся и независимое от времени значение. В этом случае (1) и (2) при тех же граничных условиях принимают следующий вид:

$$W \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{U^2 \chi}{S^2 (1 - \beta) \rho C_p}; \quad (18)$$

$$W \frac{\partial \beta}{\partial x} = \frac{\eta_{\text{H}_2} \varepsilon_{\text{H}_2} U \chi R T}{S^2 P}. \quad (19)$$

После совместного решения (18) и (19) получаем уравнение, полностью совпадающее с (7), что указывает на качественное подобие процессов, протекающих в рассматриваемом объеме электролита в случаях, если он неподвижен за время импульса или движется в межэлектродном промежутке со скоростью W .

Анализ результатов

Таким образом, независимо от способа ЭХРО и закона движения электрода-инструмента в процессе обработки, влияние электродного газовойделения на изменение эффективной удельной электропроводности межэлектродной среды тем существенней, чем меньше напряжение и давление электролита в промежутке, а критерий устойчивости (соответственно, критерий максимальной производительности) меняется в зависимости от напряжения на электродах.

Заключение

Из приведенного рассмотрения можно сделать ряд практических выводов:

– для повышения производительности ЭХРО нет необходимости в применении источников повышенного напряжения; максимум производительности достигается при напряжении $U = U_{рв}$;

– для ЭХРО некоторых металлов и сплавов с целью предотвращения пассивации необходима повышенная температура электролита; регулировать среднюю температуру электролита при импульсно-циклической ЭХРО возможно, изменяя напряжение на электродах;

– эффективным средством повышения максимальной производительности ЭХРО является снижение катодного газовойделения.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения от 28 ноября № 14.577.21.0148.

Уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта): RFMEFI57714X0148.

Список литературы

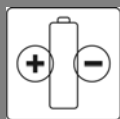
1. Смоленцев В.П., Шаров В.П. Конкурентоспособные технологии электрохимических методов обработки // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2013. № 4. С. 43-45.
2. Строщков В.П., Пшеничников В.А. Высоко-точное скоростное электрохимическое формообразование – экономичный и ресурсосберегающий метод металлообработки // Технология машиностроения. 2008. № 6. С. 9-11.
3. Давыдов А.Д., Козак Е. Высоко-скоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука 1990.
4. Зайдман Г.Н., Корчагин Г.Н. Ограничения возможности повышения производительности электрохимической размерной обработки / В сб.: Электродные процессы в технологии электрохимической обработки материалов. Кишинев: «Штиинца», 1980. С. 54-63.
5. Рыбалко А.В., Зайдман Г.Н., Энгельгардт Г.Р. Определение времени «запирания» межэлектродного промежутка в импульсной ЭХО / В сб.: Размерная электрохимическая обработка деталей машин. Тула, 1980. С. 231-237.
6. Козак Е. и др. Исследование влияния параметров процесса на технологические показатели импульсной электрохимической обработки. VI международный симпозиум по электрическим методам обработки (ИСЕМ-6). Краков, ПНР. 1980. С. 309-314.
7. Рыбалко А.В., Зайдман Г.Н. Энергетические возможности импульсной электрохимической обработки металлов // Электронная обработка материалов. 1979. № 4. С. 17-30.

References

1. Smolencev V.P., Šarov V.P. Konkurentosposobnye tehnologii elektrohimičeskikh metodov obrabotki // Naukoemkie tehnologii v mašinostroenii. 2013. № 4. S. 43-45.
2. Stroškov V.P., Pšeničnikov V.A. Vysokotočnoe skorostnoe elektrohimičeskoe formoobrazovanie – ekonomičnyj i resursosberegaušij metod metalloobrabotki // Tehnologii mašinostroeniâ. 2008. № 6. S. 9-11.
3. Davydov A.D., Kozak E. Vysokoskorostnoe elektrohimičeskoe formoobrazovanie. M.: Nauka 1990.
4. Zajdman G.N., Korčagin G.N. Ograničeniâ vozmožnosti povyšeniâ proizvoditel'nosti elektrohimičeskoj razmernoj obrabotki // V sb.: Elektrodnye processy v tehnologii elektrohimičeskoj obrabotki materialov. Kišinev: "Štiinca", 1980. S. 54-63.
5. Rybalko A.V., Zajdman G.N., Èngel'gardt G.R. Opredelenie vremeni «zapiraniâ» meželektrodnogo promežutka v impul'snoj ÈHO // V sb.: Razmernaâ elektrohimičeskaâ obrabotka detalej mašin. Tula, 1980. S. 231-237.
6. Kozak E. i dr. Issledovanie vliâniâ parametrov processa na tehnologičeskie pokazateli impul'snoj elektrohimičeskoj obrabotki // VI meždunarodnyj simpozium po električeskim metodam obrabotki (ISEM-6). Krakov, PNR. 1980. S. 309-314.
7. Rybalko A.V., Zajdman G.N. Ènergetičeskie vozmožnosti impul'snoj elektrohimičeskoj obrabotki metallov // Èlektronnaâ obrabotka materialov. 1979. № 4. S. 17-30.

Транслитерация по ISO 9:1995





КОМПОЗИТНАЯ УГЛЕРОДНАЯ ЛЕНТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

К.К. Деньщиков, А.З. Жук, М.Ю. Чайка, Б. Шубзда

Объединенный институт высоких температур РАН
125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
Тел.: +7 (903) 722 99 43, e-mail: kdenshchikov@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В статье рассмотрены вопросы разработки технологии производства композитной углеродной ленты (КУЛ), являющейся основой для электродов суперконденсаторов. Также приведены результаты всесторонних экспериментальных электрохимических и электроэнергетических исследований как непосредственно КУЛ, так и электродов на основе КУЛ и моделей суперконденсаторов наборной и намоточной конструкций с использованием таких электродов. Структура КУЛ на основе активированного угля, электропроводящей добавки и полимерного связующего изучена сканирующей электронной микроскопией. Удельная площадь поверхности электродов и размер пор углеродного материала определены методом адсорбции N_2 . Исследованы электрохимические характеристики композитных электродов в зависимости от типа используемого токового коллектора. Установлено, что для неводного электролита 1 М TEABF₄/PC минимальным полным внутренним сопротивлением 7,2 Ом/см² и максимальной удельной емкостью 80 Ф/г обладают электроды на основе КУЛ, наклеенных на токовый коллектор с помощью электропроводящего адгезива. Электроды демонстрируют стабильность удельной емкости и внутреннего сопротивления после 1000 циклов гальваностатического заряда/разряда. На основе полученных композитных электродов изготовлены модели наборных и намоточных суперконденсаторов и исследованы их основные электроэнергетические характеристики.

Ключевые слова: электроды суперконденсатора, двойной электрический слой, композитная углеродная лента, электрохимические измерения.

COMPOSITE CARBON RIBBON FOR SUPERCAPACITORS ELECTRODES

K.K. Denshchikov, A.Z. Zhuk, M.Yu. Chayka, B. Shubzda

Joint Institute for High Temperatures, RAS
13/2 Izorskaja str., Moscow, 125412, Russia
Tel.: +7 (495) 485 96 72, e-mail: kdenshchikov@mail.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The paper considers the issues related to the development of production technology of composite carbon ribbon (CCR) which is the basis for supercapacitors' electrodes. It also presents the results of comprehensive experimental electrochemical and electro energy research in both - CCR and electrodes, based on CCR and supercapacitors models with stacked and wound structure with the use of such electrodes. The structure of composite electrodes based on activated carbon, electro conductive additive and polymer binder was examined by scanning electronic microscopy. Specific square area of electrodes surface and carbon material pores size was defined by the method of N_2 absorption. Electro chemical characteristics of composite electrodes were studied depending on the type of applied current collector. It was established that for non-watery electrolyte 1 M TEABF₄/PC, minimal full internal resistance of 7.2 Ohm/cm² and maximal specific electric capacitance 80 F/g are possessed by the electrodes based on

CCR glued on current collector by means of electro conductive adhesive. The electrodes demonstrate stability after 1000 cycles of galvanostatic charge/discharge. Basing on the fabricated composite electrodes, models of stacked and winded supercapacitors were built and main parameters of their electric-energy characteristics were studied.

Keywords: supercapacitor electrodes, electric double-layer, composite carbon ribbon, electrochemical tests.



Константин
Константинович
Деньщиков
Konstantin K.
Denshchikov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник ОИВТ РАН. Награды: 3 медали Всесоюзной выставки СССР – Золотая медаль (1983, 1985), Серебряная медаль (1984); Серебряная медаль IV Международной выставки инноваций IWIS 2010, Варшава, Польша; Бронзовая медаль Международной выставки IENA 2010, Нюрнберг, Германия; Золотая медаль Международной выставки IENA 2012, Нюрнберг, Германия; Специальный приз Республики Македония, 2012, Нюрнберг, Германия.

Образование: Московский авиационный технологический институт (1961).

Область научных интересов: теоретические и экспериментальные исследования электрохимических суперконденсаторов, систем накопления энергии, энерго- и ресурсосберегающие технологии.

Публикации: 222.

Information about the author: Dr. Sc (Engineering), Professor, Chief researcher of Joint Institute for High Temperatures, RAS.

Awards: 3 medals of All-Union USSR Exhibition – Gold Medal (1983, 1985), Silver medal (1984); Silver medal, IV International Warsaw Invention Show IWIS 2010, 2010, Warsaw, Poland; Bronze medal, Internationale Fachmesse, IENA 2010, Nurnberg, Germany; Gold medal, Internationale Fachmesse, IENA 2012, Nurnberg, Germany; Special Price Republic of Macedonia, 2012, Nurnberg, Germany.

Education: Moscow Institute of Aviation Technology (1961).

Research area: theoretical and experimental studies of electrochemical supercapacitors, energy storage systems, energy-saving technologies.

Publications: 222.



Андрей Зиновьевич
Жук
Andrey Z. Zhuk

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, зам. директора ОИВТ РАН.

Награды: Премия Правительства РФ в области науки и техники (2011); Медаль Всесоюзной выставки СССР – Серебряная медаль (1986); Бронзовая медаль Международной выставки IENA 2010, Нюрнберг, Германия; Золотая медаль Международной выставки IENA 2012, Нюрнберг, Германия; Специальный приз Республики Македония, 2012, Нюрнберг, Германия.

Образование: Московский гос. педагогический институт им. В.И. Ленина (1977).

Область научных интересов: теплофизика, энергетика и энергоэффективность, электрохимия.

Публикации: более 200.

Information about the author: Dr. of Sc, Deputy Director of the Joint Institute for High Temperatures, RAS.

Awards: Award of the Government of Russian Federation in the field of Science and Engineering (2011); Medal of All-Union USSR Exhibition – Silver medal (1986); Bronze medal, Internationale Fachmesse, IENA 2010, Nurnberg, Germany; Gold medal, Internationale Fachmesse, IENA 2012, Nurnberg, Germany; Special prize Republic of Macedonia, 2012, Nurnberg, Germany.

Education: Moscow State Pedagogical University (1977).

Research area: thermal physics, energy and energy efficiency, electrochemistry.

Publications: more than 200.



Михаил Юрьевич
Чайка
Michail Yu. Chayka

Сведения об авторе: канд. хим. наук, главный технолог ООО «Глобал СО». Награды: лауреат премии имени А.Н. Фрумкина.

Образование: Воронежский государственный университет (2005).

Область научных интересов: гибридные электродные материалы на основе наночастиц металлов с полимерными и углеродными носителями, электрохимические источники тока, суперконденсаторы с водными и неводными электролитами, технология производства суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и мембранных электродных блоков для топливных элементов.

Публикации: 95.

Information about the author PhD (chemistry), chief Technologist Joint Stock Company “Global SO”. Awards: Winner A.N. Frumkin Prize.

Education: Voronezh State University (2005).

Research area: hybrid electrode materials based on metal nanoparticles with a polymer and carbon carriers, electrochemical power sources, supercapacitors with aqueous and non-aqueous electrolytes, the production technology of supercapacitors, lithium-ion batteries and membrane electrode assemblies for fuel cells.

Publications: 95.



Бронислав Шубзда
Bronisław Szubzda

Сведения об авторе: д-р наук (материаловедение), магистр электрохимии, зам. директора и руководитель Лаборатории Института электротехники, Секретарь Польского комитета по электротехническим материалам.

Награды: Серебряный знак Ассоциации польских электриков; награды Института Электротехники (три раза); Серебряная медаль Международной ярмарки инноваций, 2010, Брюссель, Бельгия; Золотая медаль 5-й Международной выставки инноваций, IWIS 2011, Варшава, Польша; Первая премия и звание Международного мастера экологии IX Международного конкурса ЭКО-2011; Серебряная медаль Международной выставки «IENA 2011», Нюрнберг, Германия.

Образование: Вроцлавский технологический университет, химический факультет (1982).

Область научных интересов: электрохимия, материаловедение, материалы, технологии и применение электрохимических накопителей энергии.

Публикации: 60.

Information about the author: MSc of Electrochemistry, DSc. Eng. of Materials Science, Vice Director and Head of Laboratory, Secretary of the Polish Committee for Electrotechnical Materials.

Awards: Silver Badge of Association of Polish Electrical Engineers; Awards of Electrotechnical Institute – 3 times; Silver Medal at the International Fair of Innovation, 2010, Brussels, Belgium; Gold Medal on 5-th International Exhibition of Innovations, IWIS 2011, Warsaw, Poland; First Prize and the title of International Master of Ecology at IX International Competition of ECO-2011; Silver medal on International Exhibition “IENA 2011”, Nurnberg, Germany.

Education: Wroclaw University of Technology, Faculty of Chemistry (1982).

Research area: electrochemistry, materials engineering, materials, technologies and applications of electrochemical energy storages.

Publications: 60.

Введение

Состав и структура электродов суперконденсатора являются ключевыми факторами, определяющими энергетические параметры электрохимического накопителя энергии на двойном электрическом слое.

Один из ключевых вопросов – возможность максимизации поверхности двойного электрического слоя с использованием высокодисперсных углеродных материалов, структура пористости которых оптимизирована с размерами ионов электролита [1-2]. В то же время должно быть минимизировано омическое сопротивление электрода в основном за счет уменьшения контактного сопротивления на границе с токосъемником и обеспечена анизотропность его поверхностных характеристик.

Для выполнения всех этих требований в электродах суперконденсаторов должны быть использованы высокодисперсные углеродные материалы в виде сложных композитных структур на основе активированного угля, электропроводящей добавки, полимерного связующего. Кроме того, важным фактором, определяющим энергетические параметры суперконденсатора, является технология изготовления электродов (соединение углеродного материала с токосъемником), которая должна не только обеспечивать высокие электрические и удельные характеристики, но и позволять получать гибкие и механически прочные электроды.

Например, в работе [3] описаны нановолокна на основе карбидных соединений из электромодифицированного карбида титана. Такой гибкий и упругий материал может быть использован в качестве электродного материала суперконденсаторов без добав-

ления какого-либо связующего. После синтеза нановолокна имеют средний размер пор 1 нм и удельную площадь поверхности 1390 м²/г. Известны также углеродные волокна на основе полимерного материала [4]. Для улучшения ориентации углеродных материалов в [5] описана новая методика, состоящая из осаждения тонких пленок в мощном поле центробежных сил с одновременной термической обработкой. Эта методика дает возможность получить углеродные ленты, состоящие из хорошо выровненных микро- и нанотрубок. В последнее время появляются сообщения о технологии производства гибких электродов на базе графена [6].

Однако, имея в виду необходимость оптимизации характеристик структуры пористости высокодисперсных углеродных материалов и размеров ионов используемых электролитов, в настоящее время в качестве углеродных материалов целесообразно использовать активированные угли, допускающие получение необходимого соотношения микро- и мезопор в зависимости от технологических условий активации. В то же время активированные угли весьма плодотворно взаимодействуют с композитными материалами и токопроводящими адгезивами для создания высокоэнергетических электродов с необходимыми механическими характеристиками для суперконденсаторов с водными и неводными электролитами.

Таким образом, целью работы была разработка технологии производства композитной углеродной ленты (КУЛ), являющейся основой для электродов суперконденсаторов, а также проведение всесторонних электрохимических и электроэнергетических исследований как непосредственно КУЛ, так и элект-



тродов на основе КУЛ и моделей суперконденсаторов наборной и намоточной конструкций с использованием таких электродов.

В работе представлен вариант комплексного решения этой проблемы на основе оригинальной технологии использования гибкой КУЛ в нескольких вариантах, удовлетворяющих различным техническим требованиям потенциальных производителей суперконденсаторов.

При этом представлены результаты структурных исследований гибких электродных материалов, выполнены электрохимические исследования электроэнергетических характеристик электродов в неводном электролите в зависимости от типа токового коллектора и наличия электропроводящего адгезива между углеродным материалом и коллектором. Представлены результаты испытаний моделей суперконденсаторов с различными типами сепаратора.

Экспериментальная часть

Композитные углеродные электроды были изготовлены на основе активированного угля Norit DLC Supra 30 (Norit The Netherlands BV). В качестве электропроводящей добавки использовался технический углерод марки УМ-76 (Россия). Порошки углеродных материалов смешивались в вибрационной мельнице с мелющими телами из оксида циркония в течение 10 мин. К готовой смеси добавлялось полимерное связующее на основе политетрафторэтилена и растворитель – изопропиловый спирт. Полученная смесь обрабатывалась методом многоступенчатого каландрирования.

Окончательный состав КУЛ выглядит следующим образом: активированный уголь – 85%, технический углерод – 10%; полимерное связующее, которое позволяет образовать подходящую форму, электрический контакт компонентов и механических деталей, – 5%. Толщина углеродной ленты 230 мкм. Перед электрохимическими испытаниями КУЛ подвергались вакуумной сушке при температуре 150 °C в течение 24 часов.

Структура пористости и удельная площадь поверхности КУЛ были определены с помощью измерений адсорбции и десорбции N₂. Исследования структуры образцов электродов суперконденсаторов проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа марки JSM-6380LV при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Серии измерений электрохимических характеристик производились на моделях суперконденсаторов с композитными углеродными электродами с использованием различных токоємников: алюминиевой фольги, нанесенной на электрод с помощью электропроводного адгезива; алюминиевой фольги, не соединенной с КУЛ, и никелевой фольги, не соединенной с КУЛ.

Алюминиевая фольга имела толщину 30 мкм и чистоту 99,9%. Электропроводящий адгезив имел

состав: сажа – 70%, полимерное связующее (PVDF) – 30%. В качестве растворителя для электропроводящего адгезива использовали N-метилпирролидон. Для исследования влияния типа сепаратора на электрохимические характеристики суперконденсатора использовали различные сепараторы: полипропиленовую ткань толщиной 50 мкм, чья площадь поверхности была модифицирована в плазме с целью очистки, сушки и улучшения ее смачиваемости электролитом [7]; фильтровальную бумагу из целлюлозы толщиной 50 мкм; стекловолокно толщиной 100 мкм.

Исследования электрохимических свойств моделей суперконденсаторов проводились на электрохимическом блоке и анализаторе импеданса ATLAS 0531. Программа исследований включала циклическую вольтамперометрию – потенциальный диапазон от 0 до 2,5 В; гальваностатическую зарядку-разрядку – сила тока 0,4 А на 1 грамм электрода, потенциал в диапазоне от 0 до 2,5 В; импедансную спектроскопию – диапазон частот 1 МГц – 100 МГц, сетевая амплитуда 10 мВ. Проводимые исследования в системе из двух электродов в моделях суперконденсаторов были направлены на проверку свойств полученных ранее образцов КУЛ. Образцы КУЛ были приготовлены в атмосфере аргона с содержанием кислорода и влажностью ниже 5 частей на миллион. Готовые модели инкапсулировали полиэтиленовой пленкой, а затем они были доставлены к измерительной стойке.

Измерения проводились в атмосфере воздуха после того, как образцы обрабатывали в гидравлическом прессе под давлением 0,7-0,8 МПа. Температура измерения составляла (23 ± 1) °C. В качестве электролита во всех экспериментальных исследованиях использовался 1 М TEABF₄/PC.

Результаты и обсуждение

Использование углеродных материалов в электродах суперконденсаторов обусловлено уникальной комбинацией химических и физических свойств: высокой проводимостью, высокой площадью поверхности (до 2500 м²/г), коррозионной устойчивостью в растворах водных и неводных электролитов, температурной стабильностью, контролируемой пористой структурой. Электрическая проводимость является одной из основных характеристик углеродного материала, определяемой его структурой. Для снижения эквивалентного последовательного сопротивления в композитные электродные материалы на основе порошкообразного активированного угля вводят электропроводящие допанты (технический углерод, графит, углеродные нанотрубки, нановолокна и др.). Кроме того, электропроводящий кластер допантов обеспечивает электронную доступность отдельных частиц активированного угля, увеличивая электрохимически активную площадь поверхности, на которой происходит формирование двойного электрического слоя. В результате проис-



ходит увеличение удельной емкости композитного углеродного материала.

Метод многоступенчатого каландрирования позволяет получать КУЛ благодаря формированию полимерных фибрилл из отдельных частиц PTFE, которые обеспечивают механическую прочность и гибкость электродов (рис. 1)

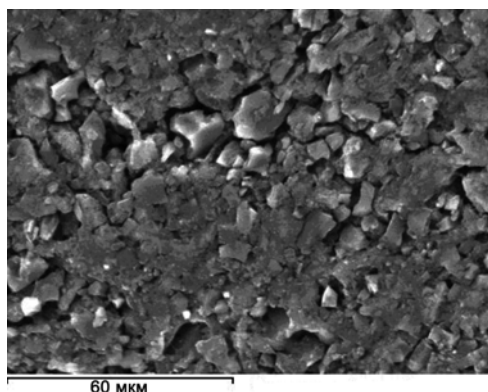


Рис. 1. Морфология поверхности КУЛ

Fig. 1. The surface morphology of the composite carbon ribbon

Основной компонент электрода (активированный уголь) обеспечивает формирование двойного электрического слоя, электропроводящая добавка обеспечивает электрический контакт между отдельными частицами угля, а полимерное связующее обеспечивает прочность и гибкость материала (рис. 2).

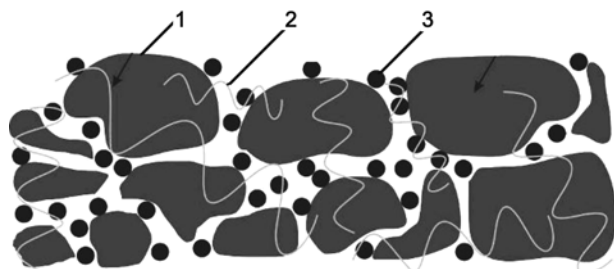


Рис. 2. Композитная углеродная лента:

1 – активированный уголь; 2 – полимерное связующее; 3 – электропроводящий наполнитель

Fig. 2. The composite carbon ribbon: 1 – activated carbon; 2 – polymeric binder; 3 – electrically conductive filler

Получение электродных материалов методом многоступенчатого каландрирования позволяет допировать исходные углеродные материалы оксидами металлов (NiO , MnO_2 и др.), что может быть использовано в новых типах суперконденсаторов с водными электролитами. Для неводных электролитов композитный углеродный электрод наносят на токовый коллектор (алюминиевая фольга) с помощью токопроводящего адгезива, что обеспечивает высокие удельные характеристики электрода (рис. 3).



Рис. 3. Композитная углеродная лента

с токовым коллектором: 1 – углеродная лента;

2 – электропроводящий адгезив; 3 – токовый коллектор

Fig. 3. The composite carbon ribbon with a current collector:

1 – carbon ribbon; 2 – electrically conductive adhesive;

3 – current collector

В зависимости от целевого применения суперконденсаторов электроды должны иметь соответствующие размеры, в частности толщины. Разработанная технология изготовления КУЛ позволяет получать практически однородные структуры шириной от 10 до 180 мм и толщиной от 150 до 2000 мкм. Длина КУЛ не лимитируется. Толщина токоотъемников, как правило, находится в пределах от 30 до 100 мкм. Возможны различные варианты построения электрода: КУЛ без токового коллектора, КУЛ с токовым коллектором на ее одной или на двух сторонах.

Для исследования структурных характеристик использовалась КУЛ без токового коллектора. Значение удельной площади поверхности, определенной по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (BET), составила 1230 м²/г при средней ширине пор 2,24 нм.

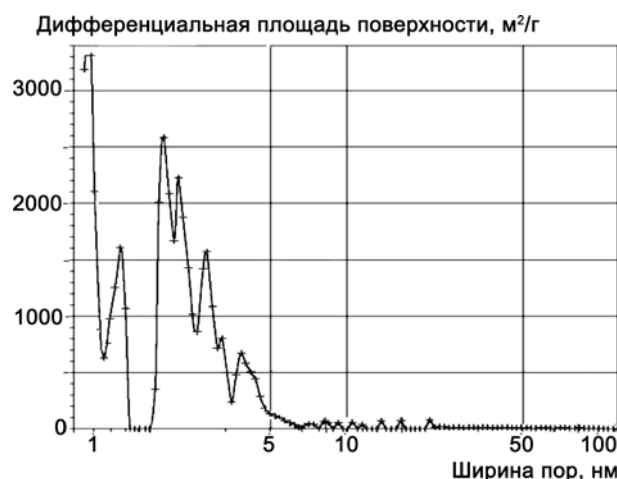


Рис. 4. Зависимость дифференциальной площади поверхности от ширины пор

Fig. 4. The differential surface area vs pore widths

На рис. 4 представлен график дифференциальной площади поверхности в зависимости от ширины пор, полученной с использованием теории Дубинина-Астахова, который показывает упорядоченную структуру с иерархическим распределением порис-

тости и доминированием микропор со средней шириной около 1 нм и мезопор со средней шириной 3,91 нм. Предельный объем микропор составляет 0,27 см³/г при общей площади поверхности микропор 1002 м²/г. Этот результат подтверждается также по теории Хорват-Кавацое, в соответствии с которой средняя ширина микропор составляет 0,96 нм.

При исследовании влияния электропроводящего адгезива на электрохимические характеристики композитного углеродного материала были получены результаты циклирования экспериментальной ячейки при постоянном токе (табл. 1). Наилучшие показатели продемонстрировал электрод из КУЛ с токосъемником, приклеенным с помощью электропроводящего адгезива.

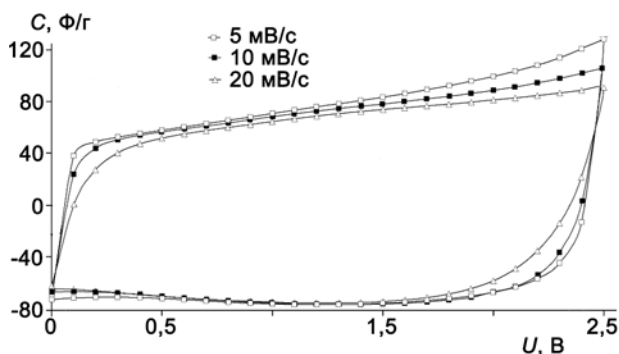


Рис. 5. Электрод из КУЛ с приклеенным токосъемником, циклические вольтамперограммы при трех скоростях сканирования

Fig. 5. Carbon ribbon electrode with bonded current collector, cyclic voltammetry measurement results at three scan rates

Таблица 1
Гальваностатическое циклирование
при токе 0,4 А/г

Table 1
Galvanostatic cycling at a current of 0.4 А/g

Токосъемник	Сепаратор	Удельная емкость, Ф/г	Удельное внутреннее сопротивление, Ом/см ²
Алюминиевая фольга, приклеенная электропроводным адгезивом	Полипропилен 50 мкм	82	7,2
Алюминиевая фольга, не приклеена		79	27,6
Никелевая фольга, не приклеена	Фильтровальная бумага 50 мкм	86	18,9
	Стекловолокно 100 мкм	78	22,8

Эффективность разрядки накопленного заряда была выше 95% во всех измерениях. Удельное внутреннее сопротивление рассчитывалось из падения напряжения в начале разряда относительно площади поверхности электрода.

На рис. 5 показаны результаты исследования КУЛ с использованием циклической вольтамперометрии. Измерения проводились при трех значениях скорости сканирования. Отклонения от требуемой прямоугольной формы кривых свидетельствуют о недостаточной эффективности использованного метода инкапсуляции. Однако небольшие расхождения кривых при различных скоростях сканирования свидетельствуют о незначительном влиянии динамики зарядки двойного слоя электродов на его удельную мощность.

Столь же благоприятный результат подтверждается и при долгосрочном гальваностатическом исследовании (рис. 6). После 1000 циклов зарядки и разрядки, несмотря на несовершенство инкапсуляции элементов, снижение удельной мощности и увеличение внутреннего сопротивления не превышает 10%.

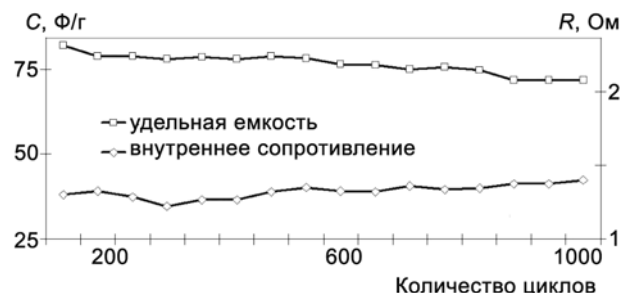


Рис. 6. Электрод из КУЛ с приклеенным токосъемником. Долгосрочное гальваностатическое циклирование

Fig. 6. Carbon ribbon electrode with bonded current collector. Long term galvanostatic research results

Исследование способов сборки электродов проводилось с помощью сравнительных испытаний. Были сделаны две идентичных модели элементарного суперконденсатора, которые отличались только способом связи одного и того же алюминиевого токосъемника с КУЛ. В первом случае это был электрод из КУЛ, связанной с токосъемником посредством электропроводящего клея в бескислородных условиях и после удаления слоя окиси на поверхности алюминия. Другой электрод был сформирован путем сжатия КУЛ под прессом с токосъемником без какой-либо дополнительной подготовки поверхности или применения проводящего адгезивного материала. Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рис. 7.

Было установлено, что существует значительная разница в обоих результатах, которые показали, что КУЛ с постоянным соединением с токосъемником

имеет более низкое контактное сопротивление, чем при простом сжатии. Таким образом, можно сделать вывод, что способ приготовления поверхности токосъемника и выбор электропроводящего адгезива был правильным. На рис. 7 видно, что электрод, не соединенный посредством электропроводящего адгезива, при более высоких частотах измерительного сигнала показывает появление дуги, что характерно для высокого внутреннего сопротивления электродов или значительного падения напряжения на контакте электрод-токосъемник.

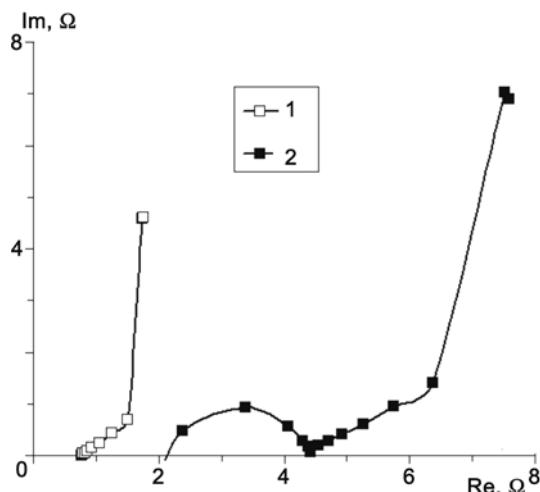


Рис. 7. Электрод из КУЛ с приклеенным (1) и не приклеенным (2) алюминиевым токосъемником. Импедансная спектроскопия
Fig. 7. Carbon ribbon electrode bonded (1) and not bonded (2) with current collector Al. Impedance spectroscopy results

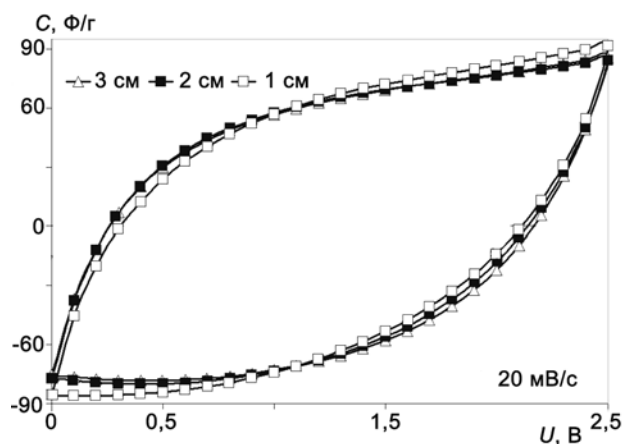


Рис. 8. Тест на однородность электрохимических характеристик углеродной ленты. Циклические вольтамперограммы
Fig. 8. Homogeneity test of carbon ribbon electrochemical properties. Cyclic voltammetry curves

Важной особенностью разработанной КУЛ является ее однородность, которая была оценена следующим образом. Три пары образцов диаметром 1, 2 и 3 см были вырублены в различных местах КУЛ. То

есть площадь поверхности самых больших образцов была в девять раз больше, чем у самых маленьких. Электроды были собраны с использованием никелевой фольги, а в качестве сепаратора было использовано стекловолокно толщиной 100 мкм. Собранные модели суперконденсатора исследовались с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 8). Результаты исследований показали практически полную идентичность циклических вольтамперограмм моделей, электроды которых изготовлены из разных участков углеродной ленты и имеют существенно разную площадь. Это означает однородность характеристик углеродной ленты, поскольку ее удельная емкость, то есть способность накопления заряда на единицу массы электродов, практически неизменна по всей площади углеродной ленты.

Электроды на основе КУЛ пригодны для многочисленных приложений при разработке суперконденсаторов, а также для проведения исследований и моделирования работы электрохимических устройств. При этом такой электрод способен сохранять электрохимические свойства независимо от величины рабочего давления внутри устройства. Для иллюстрации этого была изготовлена серия из девяти моделей ячеек элементарных суперконденсаторов, которые были протестированы при различных давлениях. Электроды ячеек площадью 6 см² были изготовлены из КУЛ с наклеенным с помощью электропроводящего адгезива токосъемником из алюминиевой фольги. В качестве сепаратора использовался модифицированный в плазме полипропилен толщиной 50 мкм. Исследуемые ячейки подвергались давлению величиной 0,06; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 1,8; 2,1; 2,8 и 4,2 МПа.

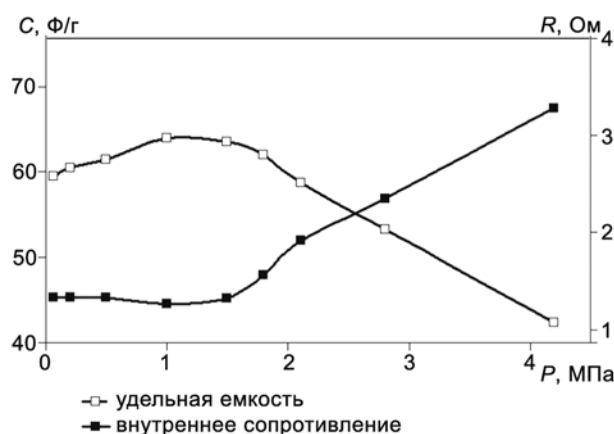


Рис. 9. Тест на механические свойства КУЛ. Гальваностатический заряд/разряд
Fig. 9. Carbon ribbon mechanical properties test. Galvanostatic charging and discharging measurement results

На рис. 9 представлены результаты гальваностатических тестов, сделанных при токе 0,4 А/г на ячейках суперконденсатора при различных значениях давлений, которые показывают практическую неиз-

менность величины полного внутреннего сопротивления исследованных ячеек вплоть до давления в 1,5 МПа. Начиная с этого значения наблюдается рост внутреннего сопротивления, однако даже при самых высоких значениях давления внутреннее сопротивление все еще сравнительно низкое, имея в виду аналогичные характеристики используемого электролита. Значение удельной емкости ячеек изменяется таким же образом, однако здесь имеется четкий максимум удельной емкости при давлении около 1,0 МПа. Тем не менее, при высоких давлениях удельная емкость уменьшается и достигает относительно низких значений около 40 Ф/г. Полученный результат подтверждает предположение, что КУЛ сохраняет свои электрохимические свойства в широком диапазоне рабочего давления, начиная от минимального до достаточно высоких значений (1,5 МПа).

В последней стадии исследований была изучена возможность использования КУЛ для электродов намоточной технологии. Была изготовлена модель намоточного суперконденсатора из двух последовательно соединенных элементарных ячеек. Электроды были изготовлены из готовой углеродной ленты, нанесенной на алюминиевую фольгу с помощью электропроводящего клея с одной и с двух сторон, сепараторы из полипропилена.

Сборка модели производилась в камере по схеме, приведенной на рис. 10. Сборка заключена в капсулу из плотно завернутой непористой полипропиленовой фольги и зажата термоусадочной лентой.

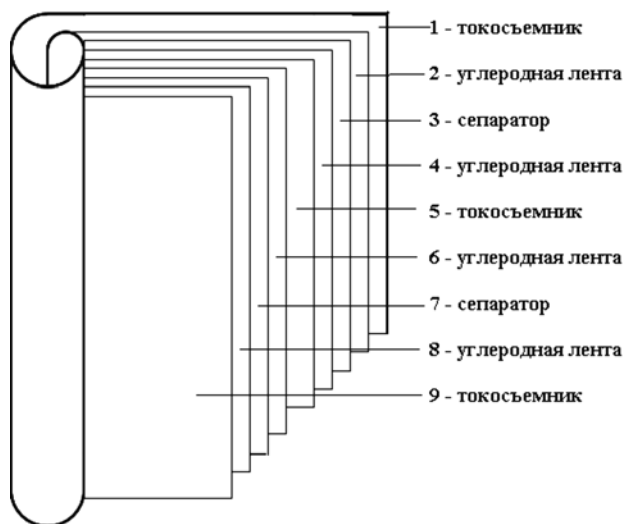


Рис. 10. Схема модели из двух последовательно соединенных суперконденсаторных ячеек по намоточной технологии

Fig. 10. The circuit model of the two series-connected cells of the winding technology supercapacitors

Результаты исследования модели суперконденсатора представлены на рис. 11 и в табл. 2. Несмотря на последовательное соединение двух элементарных суперконденсаторов, значение внутреннего сопротивления модели достаточно низкое, что определяет

вполне удовлетворительное значение плотности мощности 4,5 кВт/кг. Плотность энергии модели приблизительно на 12% ниже, чем у отдельных ячеек. График циклической вольтамперометрии указывает на возможность значительного улучшения обоих вышеупомянутых характеристик в случае, если улучшить способ инкапсуляции модели.

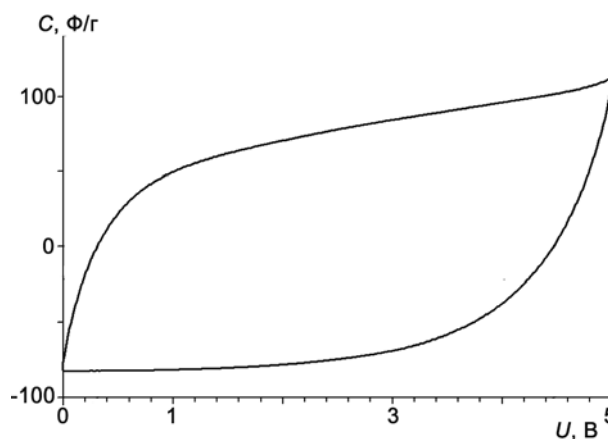


Рис. 11. Циклическая вольтамперограмма намоточной модели

Fig. 11. Cyclical voltammetry of winding model

Таблица 2

Характеристики намоточной модели по гальваностатическим измерениям

Table 2

Features winding model of galvanostatic measurements

Токосъемник	Алюминиевая фольга, приклеенная электропроводным адгезивом
Сепаратор	Полипропилен 50 мкм
Удельная емкость, Ф/г	71
Внутреннее сопротивление, Ом	5,2
Плотность энергии, Вт·ч/кг	20
Плотность мощности, кВт/кг	4,5

Важным элементом тестирования свойств КУЛ, реализованным при создании этой модели, была возможность сформировать электрод путем намотки на небольшом диаметре – углеродная лента прошла это испытание без каких-либо заметных изменений на поверхности электрода и коллектора. Таким образом, показана возможность применения углеродной ленты в электродах суперконденсаторов намоточной технологии.

Выводы

Разработанная технология многоступенчатого каландрирования позволяет изготавливать гибкие композитные электродные ленты для суперконденсаторов с водными и неводными электролитами. Установлено, что в суперконденсаторе с неводным электролитом 1 М TEABF₄/PC наилучшими удельными характеристиками (удельная емкость выше 80 Ф/г и полное внутреннее сопротивление 7,2 Ом/см²) обладает электрод на основе композитной углеродной ленты, нанесенной на токовый коллектор с помощью токопроводящего адгезива. Технология обеспечивает однородность механических и электрохимических свойств композитных углеродных электродов, что связано с гомогенностью структуры и состава углеродной ленты.

Разработана и исследована линейка электродов на основе композитной углеродной ленты для суперконденсаторов наборной и намоточной технологий, а также других электрохимических устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда в организации-исполнителе (получателе субсидии) – ОИВТ РАН (проект 14-5000124) с использованием результатов, полученных в других организациях без привлечения средств РНФ.

Список литературы / References

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

2. Деньщиков К. Оптимизация взаимодействия наноструктурированных углеродных материалов и электролитов на основе ионных жидкостей для повышения электроэнергетических характеристик суперконденсаторов / Международный форум по нанотехнологиям, Тезисы докладов. Москва, 2008. Т. 2. С. 472-473. (Den'sikov K. Optimizaciã vzaimodejstviã nanostrukturirovannyh ugleodnyh materialov i ãlektrolitov na osnove ionnyh židkostej dlã povyšeniã ãlektroãnergetičeskikh harakteristik superkondensatorov / Meždunarodnyj forum po nanotehnologiãm, Tezisy dokladov. Moskva, 2008. T. 2. S. 472-473.)

3. Presser V., Zhang L., Niu J.J., McDonough J., Perez C., Fong H., Gogotsi Y. Flexible nano-felts of carbide-derived carbon with ultra-high power handling capability // Adv. Energy Mater. 2011. Vol. 1. P. 423-430.

4. Davoglio R.A., Biaggio S.R., Bocchi N., Rocha-Filho R.C. Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly(DMcT) for supercapacitor electrodes // Electrochimica Acta 93 (2013) P. 93-100.

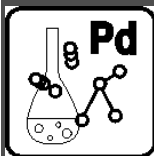
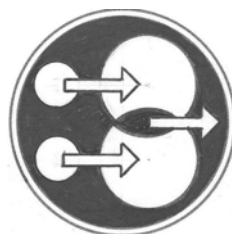
5. Ioan Stamatina, Adina Moroza, Anca Dumitru, and Vulpe S. Highly Oriented carbon ribbons for advanced multifunctional material engineering // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2005. Vol. 13. P. 543-551.

6. Zhong M., Song Y., Li Y., Maa Ch., Zhai X., Shi J., Guo Q., Liu L. Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 217. P. 6-12.

7. Palmers J. Surface Modification Using Low-Pressure Plasma Technology Plasma treatment of material surfaces can impart a range of physical or mechanical properties or induce specific biological responses // Medical Device and Diagnostic Industry, 22, P. 96-103.

Транслитерация по ISO 9:1995





КАТАЛИЗ

CATALYSIS

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ТОПЛИВ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ...

CATALYTIC CONVERSION OF FUEL AND TECHNOLOGIES ...

Статья поступила в редакцию 12.11.15. Ред. рег. № 2403

The article has entered in publishing office 12.11.15. Ed. reg. No. 2403

УДК 542.7

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.029

ВЫБОР НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНООКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ РЕФОРМИНГЕ ЭТАНОЛА

Н.В. Лапин, В.С. Бежок, В.В. Гринько, А.Ф. Вяткин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН)
142432 г. Черноголовка, Московская обл., ул. Акад. Осипяна, д. 6
Тел.: 8(496) 524-40-15, факс: 8(496) 524-42-25, e-mail: lapin@iptm.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Проведено экспериментальное сравнение состава продуктов каталитического водно-парового реформинга этанола на никелевом катализаторе, нанесенном на различные носители: оксиды цинка и кремния, молекулярные сита – с целью получения минимального содержания монооксида углерода. Исследования проведены в интервале температур 250-400 °С. Показана довольно высокая эффективность этих катализаторов при конверсии этанола при относительно низких температурах для получения смеси, богатой водородом, пригодной для питания топливных элементов. Основными продуктами конверсии являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода. Минимальное содержание монооксида углерода наблюдается при температуре реформинга 400 °С и использовании в качестве носителя катализатора оксида цинка и молекулярных сит в отличие от оксида кремния, где при 400 °С концентрация монооксида углерода в продуктах реформинга составляет 11 об.%.
Ключевые слова: катализ, этанол, реформинг, катализатор, водород, метан, моноокись углерода, двуокись углерода.

A CATALYST SUPPORTER TO LOWER THE CARBON MONOXIDE CONTENT IN ETHANOL REFORMING

N.V. Lapin, V.S. Bezhok, V.V. Grinko, A.F. Vyatkin

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS (IMT RAS)
6 Acad. Osipyan str., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
Tel.: 8(496) 524-40-15, fax: 8(496) 524-42-25, e-mail: lapin@iptm.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

Catalytic water-vapor reforming of ethanol on nickel catalysts on various support (zinc and silicon oxides and molecular sieves) was performed in the temperature range 250-400 °C in order to determine a product with a minimum carbon monoxide content. At low temperature these catalysts showed a fairly high efficiency in ethanol conversion, giving a mixture with high hydrogen content suitable to supply fuel cells. The major conversion products were hydrogen, methane, carbon monoxide and dioxide. The minimum carbon monoxide content in the products was observed at 400 °C reforming with the catalyst on zinc oxide support and with molecular sieves. The 400 °C reforming with the catalyst on silicon oxide support gave products with carbon monoxide concentration of 11 vol.%.
Keywords: catalysis, ethanol, reforming, catalyst, hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide.

Николай Васильевич Лапин

Сведения об авторе: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: РХТУ им. Д.И. Менделеева (1968).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 110.

Nikolai V. Lapin

Information about author: PhD, major scientific associate, IMT RAS.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (1968).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 110.

Валерий Васильевич Гринько

Сведения об авторе: канд. хим. наук, мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова (1982).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 51.

Valerij V. Grinko

Information about author: PhD, scientific associate, IMT RAS.

Education: Lomonosov Moscow State University (1982).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 51.

Владимир Сергеевич Бежок

Сведения об авторе: мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: РХТУ им. Д.И. Менделеева (1986).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 24.

Vladimir S. Bezhok

Information about author: scientific associate, IMT RAS.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (1986).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 24.

Анатолий Федорович Вяткин

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор, зам.директора ИПТМ РАН.

Образование: МИСиС (1971).

Область научных интересов: материаловедение полупроводниковых материалов.

Публикации: 250.

Anatolij F. Vyatkin

Information about author: Doctor of Science, professor, deputy director of IMT RAS.

Education: National University of Science and Technology "MISIS" (1971).

Research area: materials technology of semiconductors.

Publications: 250.

Введение

Водород является топливом для альтернативных источников экологически чистой энергии, таких как водородные топливные элементы. Для топливных элементов требуется чистый водород или богатая водородом газовая смесь, которые нуждаются в накоплении и хранении или могут непосредственно вырабатываться в устройствах, интегрированных непосредственно с топливным элементом. Вследствие отсутствия в настоящее время подходящих накопителей водорода и необходимой инфраструктуры

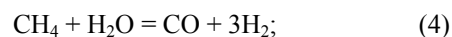
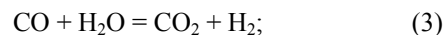
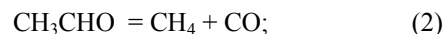
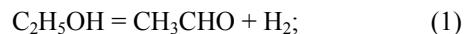
его распределения каталитический водно-паровой реформинг этанола с целью получения водорода привлекает все большее внимание. К тому же для этой цели возможно использовать биоэтанол.

Однако, как и другим углеводородам, этанолу свойственен существенный недостаток, связанный с получением в продуктах реакций реформинга посторонних компонентов, прежде всего монооксида углерода, исключающий прямое использование продуктов реакций в топливных элементах на протонопроводящих мембранах.

К настоящему времени выполнено множество работ по изучению процесса конверсии этанола в газовую смесь, богатую водородом [1-11]. Как правило, в смеси, кроме водорода, наблюдается присутствие метана, моноокси и двуокиси углерода, а также непрореагировавший этанол, вода и ацетальдегид. Реакция конверсии этанола идет в две стадии: первая, высокотемпературная, эндотермическая – паровая конверсия этанола и вторая стадия, где моноокись углерода в реакции с водой дает дополнительное количество водорода (шифт-реакция). Изучение конверсии этанола проводилось на различных катализаторах: Ni, Co, их сплавах с Cu, благородных металлах на различных носителях [2]. Поскольку реакция водно-парового реформинга этанола сильно эндотермична, максимальный выход водорода наблюдается при высоких температурах процесса, обычно выше 600 °С. Высокая температура процесса способствует образованию большого количества моноокси углерода, которая отравляет катализатор анода топливного элемента. К тому же при высокой температуре конверсии возникает проблема охлаждения реформата, так как рабочая температура топливного элемента с полимерной мембраной составляет обычно 80 °С. При высокой температуре реформинга возникает еще одна проблема – деактивация катализатора из-за высаживания углерода в виде графита или даже нанотрубок [1, 2]. Катализатор, содержащий Cu, предпочтителен для дегидрогенизации, приводящей к образованию больших количеств ацетальдегида [2]. С другой стороны, катализаторы, содержащие Ni и Co, реформируют этанол более эффективно, но приводят к образованию значительного количества метана и стимулируют реакции гидрирования CO и CO₂, снижающие выход водорода. Потеря активности из-за осаждения углерода представляет дополнительную проблему при использовании этих катализаторов. Катализаторы на основе Cu менее эффективны из-за окисления активной фазы [2]. Благородные металлы высокоэффективны при конверсии этанола [2, 6, 11], однако они дороги, и маловероятно, что найдут широкое применение на практике. Природа носителя катализатора также играет роль в селективности образования водорода. Кислые носители, такие как Al₂O₃, стимулируют дегидратацию [7], в то время как основные носители, такие как MgO, способствуют реакции дегидрогенизации [4-5]. Лучшие каталитические характеристики с высокой селективностью по водороду и низкой селективностью по нежелательным побочным продуктам демонстрируют катализаторы на таких носителях, как CeO₂ и ZrO₂ [3, 6, 11].

Из литературы также известны теоретические работы по изучению термодинамики паровой конверсии этанола [12-15]. Изучена температурная зависимость состава газовой фазы конверсии при различном соотношении вода/этанол с учетом [8] и без учета [7] выпадения элементарного углерода.

В наших предыдущих работах [16-18] изучен процесс низкотемпературного водно-парового каталитического реформинга этанола на никелевом и бинарном никель-медном катализаторах на носителях SiO₂ и ZnO и предложен механизм реформинга, протекающего по уравнениям



Как видно из этих уравнений, начальной стадией реформинга является дегидрогенизация этанола с образованием ацетальдегида, который затем распадается на метан и моноокись углерода, которая по реакции (3) может конвертироваться в водород и углекислый газ, образуя второй моль водорода. В небольших количествах при низких температурах (300-400 °С) метан также подвергается водно-паровой конверсии (реакция (4)) с образованием водорода и моноокси углерода. Показано, что недостатком вышеописанного процесса является наличие в продуктах реакции значительного количества моноокси углерода (до 10 об.%), что не позволяет использовать получаемую богатую водородом смесь для питания топливных элементов на протонопроводящих мембранах без дополнительной очистки. В то же время известны работы [19-23] по каталитическому водно-паровому реформингу этанола при низких температурах, в которых использовались катализаторы, нанесенные на оксид цинка. Исследовались смеси с большим содержанием воды, близкие по составу к биоэтанолю. Утверждается [19-21], что использование оксида цинка в качестве носителя приводит к возможности протекания реакции водно-парового реформинга ацетальдегида с образованием моноокси углерода и водорода без его предварительного разложения на метан и моноокись углерода:



Отличие этого процесса от описанного выше состоит в том, что в продуктах реакции отсутствует метан, образующийся же при этом CO окисляется водой до двуокиси углерода (реакция (3)), давая дополнительное количество водорода. С другой стороны, в работах [22, 23] также использованы различные катализаторы на оксиде цинка, и в продуктах реакции наблюдается присутствие значительного количества метана и моноокси углерода.

Предметом данной работы является сравнение эффективности никелевых катализаторов на различных носителях в процессе низкотемпературной паровой конверсии этанола, обеспечивающей минимальное содержание (или полное отсутствие) моноокси углерода в продуктах реакции.



Методика эксперимента

Исследования проводились в проточной установке, схема которой приведена в работе [16]. Температура реактора изменялась в пределах 250–450 °С и регулировалась высокоточным регулятором температуры с точностью 1 °С. Высота слоя катализатора в реакторе составляла 30–40 мм. Жидкая водно-этанольная смесь (при молярном соотношении этанол-вода 1:4 и 1:5) перистальтическим насосом и потоком газа-носителя (аргон, гелий) подавалась в испаритель, после чего уже в виде однородной газовой фазы поступала в реактор. Поток смеси составлял 0,6 и 1,2 г/ч. Использовались катализаторы Ni/ZnO, Ni на молекулярных ситах и бинарный катализатор Ni-Cu/SiO₂. Все катализаторы приготавливались по одной методике: пропиткой соответствующего носителя (порошкообразные оксид цинка и молекулярные сита, кварцевые нити) нитратами никеля и меди в соответствующих количествах в течение суток. В качестве двуокиси кремния использовались кварцевые нити, которые предварительно промывались в азотной кислоте, затем тщательно отмывались в дистиллированной воде, высушивались и окончательно прокаливались при температуре 600 °С. Затем раствор выпаривался и осадок прокаливался при 500–550 °С в течение нескольких часов до образования оксидов никеля и меди. Полученные оксиды никеля и меди восстанавливали до металлов в токе водорода при температуре 500 °С в течение 3–4 часов. Количество нанесенного катализатора определялось химическим методом. Вес загружаемого катализатора (с носителем) составлял 0,35–0,45 г, при этом содержание металла в общей массе катализатора составляло 20 мас. %, масса меди в бинарном никель-медном катализаторе 20 мас. %. Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500М». Хроматографические пики фиксировались АЦП А-24 и обрабатывались программой «МультиХром 3.0». Определено молярное содержание и соотношение основных компонентов (этанол, водород, метан, моноокись и двуокись углерода) на детекторе – катарометре (на фазах – молекулярные сита, полисорб, активированный уголь) в интервале температур 250–400 °С.

Результаты и обсуждение

В газовой фазе кроме основных продуктов реформинга (водорода, метана, монооксида и двуоксида углерода) присутствуют также непрореагировавший этанол, вода и ацетальдегид. С ростом температуры наблюдается резкое падение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии), и уже при температуре 350 °С наблюдается практически полная его конверсия (более 90%), а при 400 °С конверсировано более 99% этанола. Начальной стадией конверсии является процесс дегидрогенизации этанола с образованием в качестве промежуточного продукта ацетальдегида с дальнейшим его распадом на метан

и моноокись углерода [16]. Максимальное количество ацетальдегида наблюдается при температуре 250 °С (до 8 об.%), а при 350 °С не обнаруживается даже следов ацетальдегида в пределах ошибки измерения катарометром. На рис. 1–3 приведены типичные зависимости состава основных продуктов водно-парового реформинга этанола от температуры при соотношении компонентов питающей смеси этанол/вода 1:4 и 1:5. Приведены обобщенные данные для расходов питающей смеси 0,6 и 1,2 г/ч.

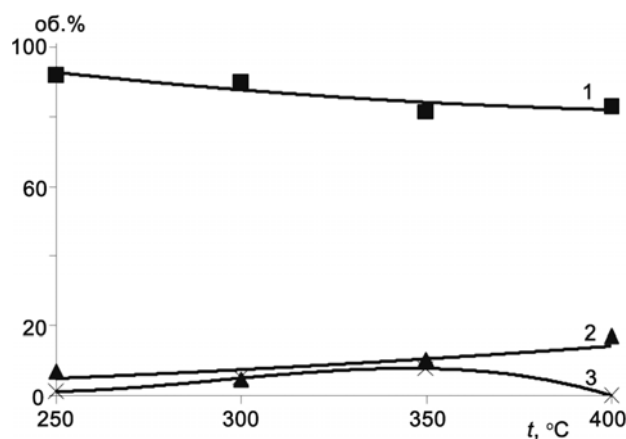


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:5).

Катализатор Ni/мол. сита NaX, вес 0,41 г.

1 – водород; 2 – метан; 3 – моноокись углерода

Fig. 1. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:5 molar ratio). Catalyst is Ni/mol. sieves NaX, weight 0,41 g. 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

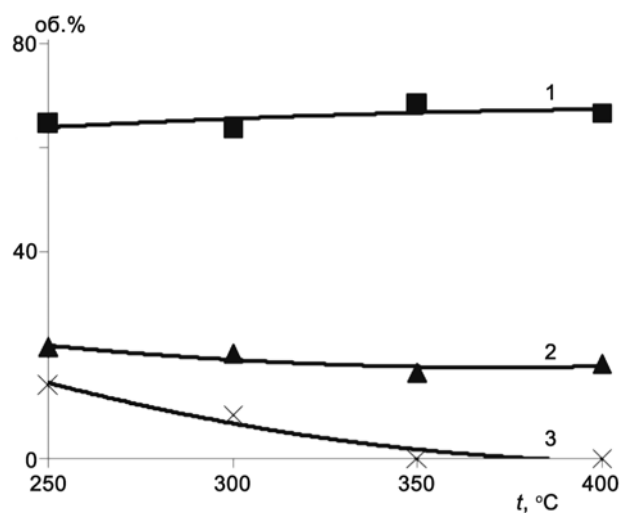


Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:5). Катализатор Ni/ZnO, вес 0,41 г.

1 – водород; 2 – метан; 3 – моноокись углерода

Fig. 2. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:5 molar ratio). Catalyst is Ni/ZnO, the weight 0,41 g. 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

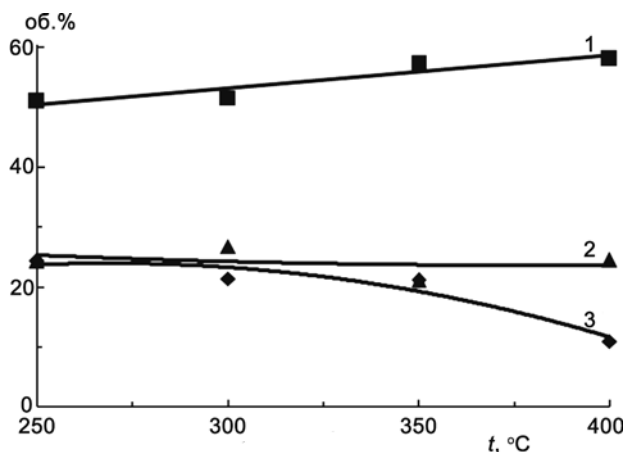


Рис. 3. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:4). Катализатор Ni-Cu/SiO₂, вес 0,2 г (без носителя). 1 – водород; 2 – метан; 3 – моноокись углерода

Fig. 3. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:4 molar ratio). Catalyst is Ni-Cu/SiO₂, weight 0,2 g (without a support). 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

Из рис. 1 видно, что при использовании молекулярных сит в качестве носителя содержание водорода в газовой фазе значительно превышает содержание метана (в 4-6 раз) в отличие от других носителей катализатора (рис. 2, 3). Особенно это касается случая с использованием катализатора с носителем SiO₂, где соотношение концентраций водорода и метана равно 2. В работе [10] приведены величины констант равновесия реакций монооксида углерода и метана с водой. Из этих данных можно сделать вывод, что оптимальной для протекания шифт-реакции (3) является низкая температура (200 °C), но и в исследованном в данной работе интервале температур равновесие этой реакции смещено в сторону образования водорода. Паровая конверсия метана эффективно протекает при высоких температурах (700-800 °C), однако и при более низких температурах, как видно из данных этой же работы, возможно частичное протекание этой реакции. Превышение концентрации водорода над концентрацией метана в 2 раза объясняется протеканием реакции (1) дегидрогенизации этанола с образованием ацетальдегида в начальной стадии реформинга и шифт-реакцией (3) монооксида углерода, образовавшейся в результате распада ацетальдегида. Значительное превышение концентрации водорода над концентрацией метана (4-6 раз) можно объяснить возможным протеканием параллельной реакции (6) прямой водно-паровой конверсии ацетальдегида, характеризующейся отсутствием метана.

Во всех случаях при низких температурах (до 350 °C) наблюдается значительное содержание монооксида углерода в продуктах процесса реформинга (до 20 об.%) (рис. 4). На носителе SiO₂ снижение концентрации CO в продуктах реформинга с ростом

температуры незначительное (с 24 до 11 об.%) в отличие от других носителей, где наблюдается резкое снижение, практически до нуля. Это происходит вследствие протекания не только шифт-реакции (3), но и реакции (5) диспропорционирования монооксида углерода с выделением элементарного углерода. Почему этого не наблюдается при использовании SiO₂, не ясно, требуется проведение дополнительных исследований. Реакция метанирования позволяет снизить остаточное содержание CO до уровня, требуемого при питании топливных элементов на основе протонопроводящих мембран. Для этого возможно использование небольшого количества водорода, получаемого в исследуемом процессе.

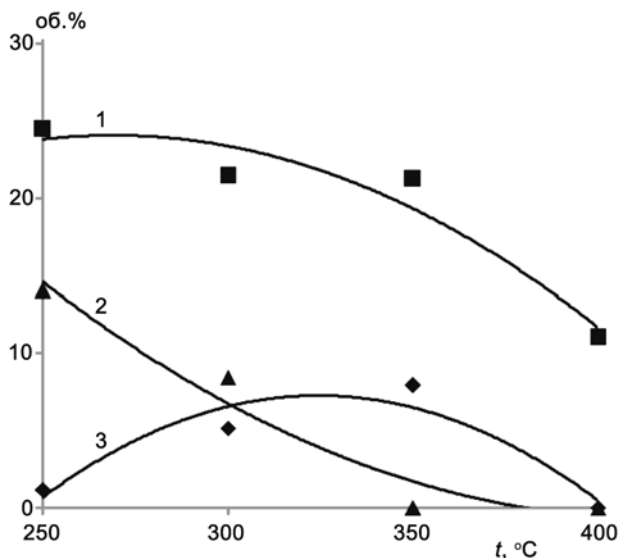


Рис. 4. Изменение содержания CO в продуктах реформинга этанола в зависимости от температуры на различных катализаторах: 1 – Ni-Cu/SiO₂; 2 – Ni/ZnO; 3 – Ni/мол. сита

Fig. 4. Temperature dependence of change concentration CO in the gas phase at ethanol-water mixture reforming at different catalysts: 1 – Ni-Cu/SiO₂; 2 – Ni/ZnO; 3 – Ni/mol. sieves

Заключение

Проведено экспериментальное сравнение состава продуктов каталитического водно-парового реформинга этанола на никелевом катализаторе, нанесенном на различные носители: оксиды цинка и кремния, молекулярные сита. Показана довольно высокая эффективность этих катализаторов при конверсии этанола при относительно низких температурах для получения смеси, богатой водородом, пригодной для питания топливных элементов. Основными продуктами конверсии являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода.

Наблюдаемое высокое соотношение водород-метан (4-6) в случае использования молекулярных сит можно объяснить частичным протеканием реакции водно-паровой конверсии ацетальдегида, происходящей без образования метана.

Во всех исследованных случаях максимальное содержание монооксида углерода наблюдается при температуре до 300-350 °С, и при температуре 400 °С в пределах ошибки измерений ее концентрация приближается к нулю для носителей ZnO и молекулярных сит. Наиболее высокое содержание монооксида углерода наблюдается в случае использования в качестве носителя кварцевых нитей (до 24 об.%). При повышении температуры до 400 °С в этом случае также наблюдается снижение концентрации монооксида, однако и при этой температуре содержание монооксида довольно высокое (11 об.%), что затрудняет дальнейшую очистку водорода.

Низкое содержание монооксида углерода позволяет посредством реакции метанирования или с помощью водородосепарирующих мембран снизить остаточное содержание монооксида до уровня, требуемого при питании топливных элементов на основе протонопроводящих мембран.

Список литературы / References

1. Morgenstern D.A., Fornango J.P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 1708-1716.
2. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 5. P. 2098-2106.
3. Lovón A.S.P., Lovón-Quintana J.J., Almerindo G.I., Valença G.P., Bernardi M.I.B., Araújo V.D., Rodrigues T.S., Robles-Dutenhefner P.A., Fajardo H.V. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production // *J. of Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 281-289.
4. Chica A., Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 146, No. 1-2. P. 37-43.
5. Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96, No. 1-2. P. 18-27.
6. Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96, No. 1-2. P. 190-197.
7. Aboudheir A., Akande A., Idem R., Dalai A. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31, No. 6. P. 752-761.
8. Llorca J., Homs N., Sales J., Piscina P. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming // *J. Catalysis*. 2002. Vol. 209, No. 2. P. 306-317.
9. Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Semikolenov V.A., Tsiakaras P., Sobyanin V.A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol // *Appl. Catalysis A: General*. 2001. Vol. 220, No. 1-2. P. 123-127.
10. Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J.P., Bouvot-Maudiut S., Mirodatos C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization // *J. of Power Sources*. 2002. Vol. 105, No. 1. P. 26-34.
11. Kugai J., Velu S., Song C. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production // *J. Catalysis Letters*. 2005. Vol. 101, No. 3-4. P. 255-264.
12. Garcia E., Laborde M. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1991. Vol. 16, No. 5. P. 307-312.
13. Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., Dhingra S.C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21, No. 1. P. 13-18.
14. Freni S., Maggio G., Cavallaro S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach // *J. of Power Sources*. 1996. Vol. 62, No. 1. P. 67-73.
15. Ioannides T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications // *J. of Power Sources*. 2001. Vol. 92, No. 1-2. P. 17-25.
16. Лапин Н.В., Редькин А.Н., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83, № 10. С. 1-5. / Lapin N.V., Red'kin A.N., Bežok V.S., Vătkin A.F. Polučenie vodoroda katalitičeskim pirolizom ètanola na nikel'evom katalizatore // *Žurnal fizičeskoj himii*. 2009. T. 83, № 10. S. 1-5.
17. Лапин Н.В., Бежок В.С. Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 6. С. 983-987. / Lapin N.V., Bežok V.S. Nizkotemperaturnyj reforming ètanola na nikel'-mednom katalizatore // *Žurnal prikladnoj himii*. 2011. T. 84, № 6. S. 983-987.
18. Лапин Н.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода для питания топливных элементов низкотемпературной конверсией этанола на катализаторах Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 5. С. 619-623. / Lapin N.V., Bežok V.S., Vătkin A.F. Polučenie vodoroda dlâ pitaniâ toplivnyh èlementov nizkotemperaturnoj konversiej ètanola na katalizatorah Ni/ZnO i Ni-Cu/ZnO // *Žurnal prikladnoj himii*. 2014. T. 87, № 5. S. 619-623.
19. Da Costa-Serra J.F., Guil-Lopez R., Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No. 13. P. 6709-6716.
20. Homs N., Llorca J., Piscina P. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts // *Catalysis Today*. 2006. Vol. 116, No. 3. P. 361-366.
21. Garcia V.M., Lopez E., Serra M., Llorca J. Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application // *J. of Power Sources*. 2009. Vol. 192, No. 1. P. 208-215.
22. Casanovas A., Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J. Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 154, No. 1-3. P. 267-273.
23. Casanovas A., Roig M., Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No. 15. P. 7690-7698.

Транслитерация по ISO 9:1995



ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
СИСТЕМЫ, МАТЕРИАЛЫ И ПРИБОРЫ

ENERGY-SAVING TECHNOLOGIES,
MATERIALS, SYSTEMS, AND INSTRUMENTS

Статья поступила в редакцию 16.11.15. Ред. рег. № 2411

The article has entered in publishing office 16.11.15. Ed. reg. No. 2411

УДК 621.791.72

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.030

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ СВАРКА МЕТАЛЛОВ БОЛЬШИХ ТОЛЩИН В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.П. Слива, В.К. Драгунов

Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
111250 Москва, ул. Красноказарменная, д. 14
Тел.: +7(495)362-77-22, +7(495)362-79-69; e-mail: slivaap@mpei.ru, DragunovVK@mpei.ru,

Заключение совета рецензентов: 19.11.15 Заключение совета экспертов: 22.11.15 Принято к публикации: 25.11.15

В статье описывается способ электронно-лучевой сварки в магнитном поле горизонтальным пучком на подъем сварных соединений большой толщины со сквозным проплавлением, позволяющий повысить качество формирования сварных швов большой толщины без применения подкладок за счет создания канала проплавления криволинейной формы и перераспределения сил, действующих на жидкий металл сварочной ванны. Приводится методика проведения экспериментов по сварке в магнитном поле, а также практические режимы ЭЛС стали ANSI 316 L(N) толщиной 40 мм с оценкой качества формирования швов. Показано, что создание канала проплавления криволинейной формы способствует расширению диапазона технологических режимов сварки, в котором обеспечивается стабильное формирование сварных соединений.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, сварка на подъем, магнитное поле, канал проплавления, сварочная ванна, аустенитная сталь.

ELECTRON BEAM WELDING METHOD IN THE MAGNETIC FIELD

A.P. Sliva, V.K. Dragunov

National Research University "Moscow Power Engineering Institute" (MPEI)
14 Krasnokazarmennaya str., Moscow, 111250, Russia
Tel.: +7(495)362-77-22, +7 495 362 77 22; e-mail: slivaap@mpei.ru; DragunovVK@mpei.ru,

Referred: 19.11.15 Expertise: 22.11.15 Accepted: 25.11.15

The paper presents the method of uphill electron beam welding in magnetic field for thick parts joining with a through-penetration without usage of runoff blocks in the root. Moreover, it shows the possibility of high-quality weld obtaining without vacuum cavities by reducing the hydrostatic pressure forces applied to the molten metal in the weld pool and the increase of surface tension forces. Experiment technique and EBW conditions of 40-mm thick welds of AISI 316 L(N) steel with the assessment of their quality are described. It is experimentally approved that usage of the proposed EBW method with the formation of the curve shaped channel penetration enhances the range of process conditions providing a stable quality of welded joints.

Keywords: electron beam welding, uphill welding, magnetic field, channel penetration, weld pool, austenite steel.



Виктор Карпович
Драгунов
Viktor K. Dragunov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии металлов» НИУ «МЭИ».

Образование: МЭИ (1982).

Область научных интересов: технологии и оборудование для обработки материалов концентрированными потоками энергий, электронно-лучевая сварка.

Публикации: более 100.

Information about the author: Dr. Sci. (engineering), professor, head of the “Technology of metals” department.

Education: MPEI (1982).

Research area: technology and equipment for concentrated energy flows processing of materials, electron beam welding.

Publications: more than 100.



Андрей Петрович
Слива
Andrey P. Sliva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии металлов» НИУ «МЭИ».

Образование: МЭИ (2004).

Область научных интересов: технологии и оборудование для обработки материалов концентрированными потоками энергий, электронно-лучевая сварка.

Публикации: 35.

Information about the author: associate professor of the “Technology of metals” department.

Education: MPEI (2004).

Research area: technology and equipment for concentrated energy flows processing of materials, electron beam welding.

Publications: 35.

Введение

Сварные соединения металлов больших толщин находят широкое применение в различных отраслях промышленности, особенно в энергетическом машиностроении, а в последнее время и в водородной энергетике [1]. Одним из наиболее перспективных методов получения таких соединений является однопроходная электронно-лучевая сварка (ЭЛС). Качество сварного шва и возможное появление дефектов при ЭЛС металлов больших толщин связывают со спецификой формирования швов в различных пространственных положениях и особенностями конструкции соединений [2–5]. Для предотвращения вытекания сварочной ванны со стороны корня шва ЭЛС в нижнем положении осуществляют при несквозном проплавлении или с применением корневых подкладок. Использование ускоряющих напряжений до 120–150 кВ приводит к уменьшению объема жидкой фазы сварочной ванны, однако в этом случае узкий канал затрудняет дегазацию сварочной ванны, вероятность схлопывания парогазового канала увеличивается, что повышает вероятность образования дефектов типа несплавов, вакуумных полостей [2].

ЭЛС горизонтальных и вертикальных швов со свободным формированием имеет ряд преимуществ. Горизонтальное положение сварочной ванны позво-

ляет улучшить условия формирования сварного соединения и интенсифицировать процесс удаления газов и паров металла из канала проплавления [6, 7]. Однако в данном случае также существует вероятность схлопывания канала проплавления; может нарушаться стабильность формирования сварного соединения в результате экранировки канала жидкой фазой; при вытеснении большого количества жидкого металла в корне шва и на лицевой поверхности металл не удерживается силами поверхностного натяжения и выплескивается из сварочной ванны. Все это является причиной образования вакуумных полостей и подрезов.

Многочисленные эксперименты по ЭЛС горизонтальным пучком сталей, титановых сплавов, сплавов алюминия и магния выявили, что качественное свободное формирование шва со сквозным проплавлением осуществимо в узких диапазонах режимов, при отклонении от которых появляются дефекты [6]. При этом решающее влияние на качество сварного шва оказывают гидродинамические процессы, происходящие в канале проплавления при ЭЛС, которые определяют поведение жидкой фазы в сварочной ванне.

Целью данной работы является повышение качества сварных соединений металлов больших толщин за счет изменения условий формирования сварных швов на основе анализа гидродинамических процессов в канале проплавления.

Теоретический анализ

Для разработки мероприятий по повышению стабильности формирования сварных соединений необходимо провести анализ сил, действующих на жидкий металл сварочной ванны, и условий, при которых происходит вытекание металла из нее.

Рассмотрим эти силы на упрощенной модели (рис. 1), в которой сделаны следующие допущения: канал проплавления представляет собой горизонтальный цилиндр, радиусы кривизны сварочной ванны с лицевой и корневой стороны канала равны между собой, причем второй радиус кривизны бесконечно велик.

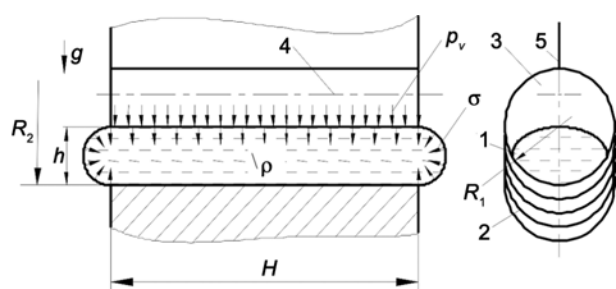


Рис. 1. Модель канала проплавления при ЭЛС горизонтальным пучком на подъем: 1 – сварочная ванна; 2 – сварной шов; 3 – парогозовый канал; 4 – ось пучка; 5 – стык
Fig. 1. Scheme for calculating the forces acting on the molten pool during uphill EBW: 1 – weld pool; 2 – weld; 3 – channel penetration; 4 – beam axis; 5 – joint

Рассмотрим равновесие жидкого металла сварочной ванны на границе канала проплавления. В этом случае на жидкий металл сварочной ванны действуют [8]: металлоstaticкое давление p_g , давление от сил поверхностного натяжения p_σ , давления реакции отдачи паров p_v . Суммарное давление, действующее на жидкий металл, запишем в виде [8]

$$p = p_\sigma - p_g - p_v = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \rho gh - p_v, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкого металла; g – ускорение свободного падения; h – глубина сварочной ванны, σ – коэффициент поверхностного натяжения, R_1, R_2 – радиусы кривизны канала проплавления.

Металлостатическое давление и давления реакции отдачи паров стремятся вытолкнуть расплав из канала, давление сил поверхностного натяжения удерживает сварочную ванну. Если $p \geq 0$, то расплав в канале проплавления удерживается и не происходит образования дефектов типа газовых полостей. Следовательно, для предотвращения образования дефектов необходимо уменьшать давления реакции отдачи паров и металлостатическое давление и увеличивать давление от сил поверхностного натяжения. Для последнего необходимо уменьшать главные радиусы кривизны поверхности канала и повышать

коэффициент поверхностного натяжения. Уменьшение радиуса канала R_1 может приводить к схлопыванию канала и повышению вероятности образования дефектов. Таким образом, наиболее приемлемым является изменение радиуса кривизны канала R_2 . Для этого электронный пучок должен входить в изделие под углом к горизонту и изменять направление движения в изделии, а канал проплавления должен иметь форму сегмента тора (рис. 2).

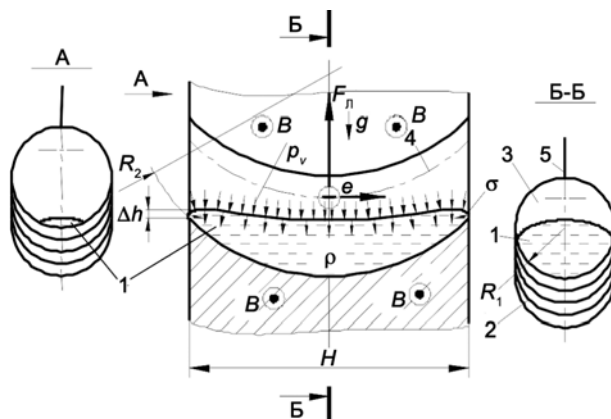


Рис. 2. Упрощенная модель канала проплавления при ЭЛС горизонтальным пучком на подъем в присутствии поперечного магнитного поля: 1 – сварочная ванна; 2 – сварной шов; 3 – парогозовый канал; 4 – ось пучка; 5 – стык
Fig. 2. Scheme forces acting on the molten pool during horizontal EBW in the magnetic field: 1 – weld pool; 2 – weld; 3 – channel penetration; 4 – beam axis; 5 – joint

В этом случае жидкий металл под действием сил тяжести будет стремиться к центру канала и значение металлоstaticкого давления можно снизить до величины, которой можно пренебречь, тогда (1) приобретает вид

$$p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - p_v. \quad (2)$$

Изменение траектории электронного пучка в канале проплавления возможно за счет создания в области действия электронного пучка поперечного локального магнитного поля [9]. Для его создания может использоваться магнитное поле рассеяния от ферромагнитного сердечника соленоида; магнитное поле от электрических токов, проходящих вдоль задней поверхности свариваемых изделий; магнитное поле в образце, который является элементом сердечника соленоида. Применимость того или иного способа зависит от конструкции свариваемых изделий и магнитных свойств материалов.

Методика эксперимента

Экспериментальные исследования влияния формы траектории электронного пучка и параметров режима сварки на формирование сварных соедине-

ний проводили на образцах из стали ANSI 316L(N) 40 мм на установке с энергетическим комплексом ЭЛА 60/60. Для создания криволинейной траектории электронов пучка использовали магнитное поле рассеяния от ферромагнитного сердечника соленоидов. Электронно-лучевую пушку устанавливали под углом к горизонту $\alpha = 10, 20, 30^\circ$ и располагали на расстоянии 400 мм от свариваемых образцов (рис. 3).

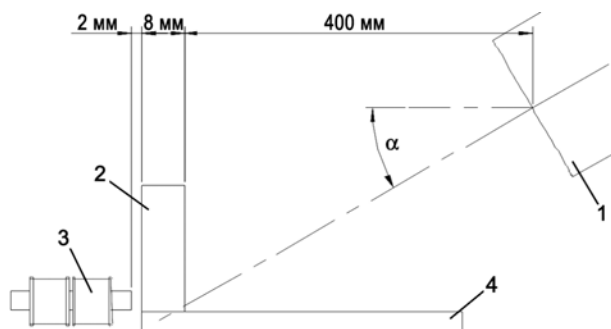


Рис. 3. Схема проведения экспериментов по сварке электронным пучком в магнитном поле:
1 – электронно-лучевая пушка; 2 – свариваемые детали;
3 – соленоид с ферромагнитным сердечником; 4 – стол
Fig. 3. The scheme of experiments on electron beam welding in a magnetic field:
1 – electron beam gun; 2 – welded parts;
3 – solenoid with a ferromagnetic core; 4 – the table

Сварку проводили со скоростью 10, 16, 20, 25 м/ч, при этом для каждой скорости, угла наклона пушки и силы тока в соленоиде подбирали такие значения силы тока фокусировки и силы тока пучка, которые позволяли получать гарантированное сквозное проплавление.

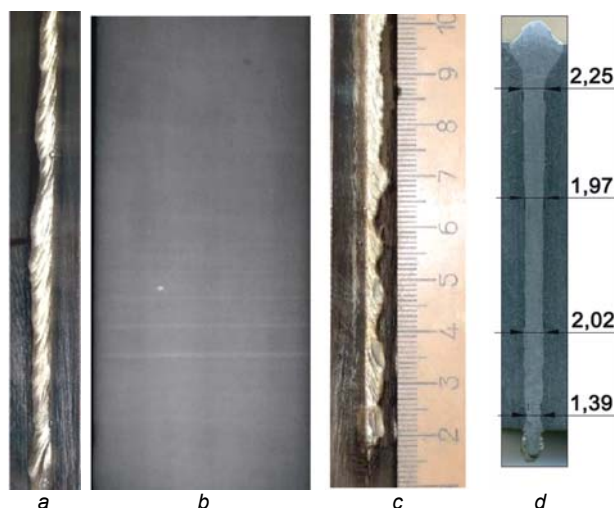


Рис. 4. Образец толщиной 40 мм из стали ANSI 316L(N):
а – внешний вид; б – рентгеновский снимок;
с – вид со стороны корня шва; d – макрошлиф
Fig. 4. The sample of weld 40 mm thick steel ANSI 316L(N):
a – face; b – an X-ray image;
c – as seen from the root of the weld; d – macrosection

В ходе экспериментов установили, что при углах наклона пушки 20 и 30° стабильное формирование сварных швов с минимальным количеством вытекающего из сварочной ванны металла наблюдается при скоростях сварки 10 и 16 м/ч. В данных условиях при индукции магнитного поля, соответствующей силе тока в соленоиде 1,0–1,4 А, достигается оптимальная форма сварочной ванны, которая способствует удержанию жидкого металла в канале проплавления (рис. 4).

При скорости выше 20 м/ч не удастся добиться качественного формирования сварного шва, при этом наблюдается либо интенсивное разбрызгивание жидкого металла из канала проплавления, либо выплески металла из канала с лицевой стороны шва. При сварке без наклона пушки и без магнитного поля на различных скоростях 10, 16, 20 м/ч наблюдается большое количество вытекшего металла из сварочной ванны.

Оценка результатов

Для оценки качества сварных швов проводили рентгенографический контроль сварных соединений и изготавливали макрошлифы, по которым определяли следующие параметры: площади поперечного сечения швов $S_{ш}$, среднюю ширину шва $B_{ср} = S_{ш}/H$, погонную энергию, наличие дефектов, их площадь и долю дефектов в процентах $\psi = S_d / (L_{ш} H) 100\%$, где S_d – площадь дефектов; $L_{ш}$ – длина шва.

Для комплексной оценки влияния параметров режима сварки на формирование швов построили зависимость относительной площади дефектов от угла наклона пушки и погонной энергии (рис. 5).

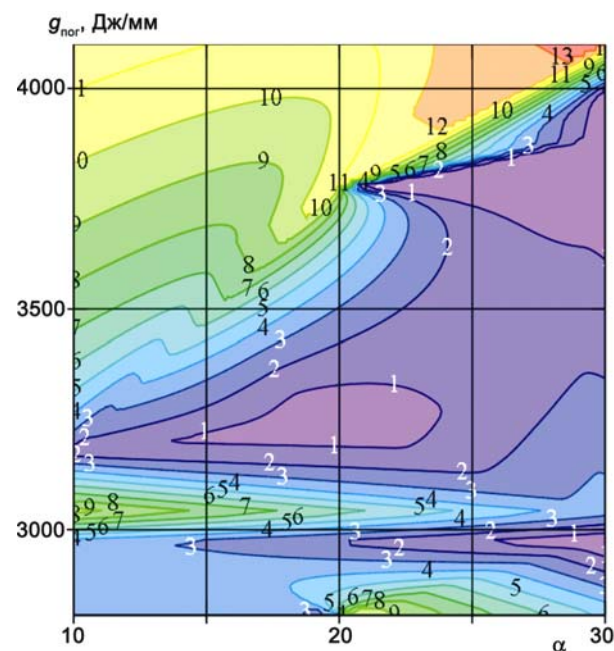


Рис. 5. Зависимость относительной площади дефектов ψ , %, от погонной энергии и угла наклона пушки
Fig. 5. Dependence of the relative area of the defects on the heat input and the angle of the gun

В результате установили, что с увеличением угла наклона пушки расширяется диапазон изменения погонной энергии, в котором наблюдается минимальная площадь дефектов. Например, при угле наклона 10° этот диапазон очень узок и составляет 3150–3200 кДж/м; при угле 20° – 3100–3500 кДж/м; при угле 30° – 2900–4000 кДж/м.

Выводы

Установлено, что при ЭЛС на подъем в поперечном магнитном поле сварочная ванна находится в равновесии, когда давление в парогазовом канале равно давлению от сил поверхностного натяжения, при этом гидростатическое давление не влияет на стабильность формирования сварных соединений. С

увеличением угла наклона пушки и кривизны канала проплавления расширяется диапазон изменения погонной энергии, в котором наблюдается стабильное бездефектное формирование швов за счет значительного снижения гидростатического давления на жидкий металл сварочной ванны и увеличения поверхностного натяжения.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения от 28 ноября 2014 г. № 14.577.21.0148.

Уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта): RFMEFI57714X0148.

Список литературы

1. Чертов В.М., Глезер А.М., Татарников О.В., Сарбаев Б.С. Экономичность и безопасность в одном баллоне // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2004. № 10. С. 5-7.
2. Назаренко О.К., Кайдалов А.А., Ковбасенко С.Н. и др. Электронно-лучевая сварка. Киев: Наукова думка, 1987.
3. Кайдалов А.А. Электронно-лучевая сварка и смежные технологии. Киев: «Экотехнология», 2004.
4. Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. М.: Машиностроение, 1978.
5. Wei P.S., Chao T.C. Prediction of pore size in high power density beam welding // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. No. 79. P. 223-232.
6. Хохловский А.С., Мартынов В.Н., Ястребов М.М., Грабар А.В., Хисматулин Н.И. Электронно-лучевая сварка – перспективная технология изготовления конструкций // Тематический обзор. 1991. № 5. С. 24.
7. Лесков Г.И., Живага Л.И. Формирование швов при ЭЛС стальных большой толщины в различных пространственных положениях // Автоматическая сварка. 1980. № 10. С. 1-5.
8. Мартынов В.Н. Разработка технологии электронно-лучевой сварки горизонтальным пучком крупногабаритных корпусных деталей из сталей и титановых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1988.
9. Патент 2298465 RU C1, МПК B23K 15/00 B23K 28/02. Способ сварки / Голубчик Р.М., Драгунов В.К., Слива А.П., Самолетов А.И. (РФ); МЭИ (РФ); 2005133499/02 // Бюл. 2007. № 13.

References

1. Čertov V.M., Glezer A.M., Tatarnikov O.V., Sarbaev B.S. Èkonomičnost' i bezopasnost' v odnom bal-lone // Meždunarodnyj naučnyj žurnal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE) 2004. № 10. S. 5-7.
2. Nazarenko O.K., Kajdalov A.A., Kovbasenko S.N. i dr. Èlektronno-lučevaâ svarka. Kiev: Naukova dumka, 1987.
3. Kajdalov A.A. Èlektronno-lučevaâ svarka i smežnye tehnologii. Kiev: «Èkotehnologiâ», 2004.
4. Rykalin N.N., Zuev I.V., Uglov A.A. Osnovy èlek-tronno-lučevoj obrabotki materialov. M.: Mašino-stroenie, 1978.
5. Wei P.S., Chao T.C. Prediction of pore size in high power density beam welding // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. No. 79. P. 223-232.
6. Hohlovskij A.S., Martynov V.N., Åstrebov M.M., Grabar A.V., Hismatulin N.I. Èlektronno-lučevaâ svarka – perspektivnaâ tehnologiâ izgotovleniâ konstrukcij // Tematičeskij obzor. 1991. № 5. S. 24.
7. Leskov G.I., Živaga L.I. Formirovanie švov pri ÈLS stalej bol'šoj tolšiny v različnyh prostranstvennyh položeniâh // Avtomatičeskaâ svarka. 1980. № 10. S. 1-5.
8. Martynov V.N. Razrabotka tehnologii èlektronno-lučevoj svarki gorizont'al'nym pučkom krupnoga-baritnyh korpusnyh detalej iz stalej i titanovyh splavov: Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. M., 1988.
9. Patent 2298465 RU S1, MPK V23K 15/00 V23K 28/02. Sposob svarki / Golubčik R.M., Dragunov V.K., Sliva A.P., Samoletov A.I. (RF); MÈI (RF); 2005133499/02 // Bùl. 2007. № 13.

Транслитерация по ISO 9:1995





АКЦИЯ «АРХИВНЫЕ НОМЕРА 2000–2013»

**Научно-технический центр «ТАТА»
предлагает приобрести архивные номера журналов**

1. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) (2000-2013).
2. Международный научный журнал «Письма в "АЭЭ"» (№ 1, 2014).
3. Международный научный журнал «Космонавтика» (№ 1, 2011; № 1-2 и № 3-4, 2012).
4. Международный научный журнал «Фундаментальная и прикладная физика» (№ 1, 2012).
5. Международный научный журнал «История оружия и военного искусства» (№ 1-2, 2012).

Стоимость 1 номера – 360 руб. (почтовые расходы по территории РФ включены).

Стоимость 6 номеров (любых) – 1860 руб. (почтовые расходы по территории РФ включены).

Стоимость 12 номеров (любых) – 3000 руб. (почтовые расходы по территории РФ включены).

Количество журналов ограничено!

По вопросам приобретения обращаться по тел.: 8(831-30)6-31-07

e-mail: p.maximova@hydrogen.ru

(Максимова Полина Александровна)





VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА «ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ. ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА - 2015»

10-13 ноября 2015



VIII Международная специализированная выставка «Энергоэффективность. Возобновляемая энергетика - 2015» - ключевое событие на территории Украины в сфере эффективного использования топливно-энергетических ресурсов, возобновляемых источников энергии и альтернативных видов топлива состоится в г. Киеве 10–13 ноября 2015 года на крупнейшей в Украине международной выставочной площадке. Деловая программа сопутствующих мероприятий предусматривает проведение Международного инвестиционного бизнес-форума по вопросам энергоэффективности и альтернативной энергетики.

Организатор

Государственное агентство по энергоэффективности и энергосбережению Украины.

Соорганизатор

ООО «Международный выставочный центр».

Отраслевой партнер

Украинская Ветроэнергетическая Ассоциация.

Наша страна обладает впечатляющим потенциалом рынка регенеративной энергии и «зеленых» проектов и имеет одну из самых прогрессивных законо-

дательных баз в сфере возобновляемой энергетики, содержащей экономические преференции. Располагая функциональными заданиями, направленными на реализацию государственной Программы повышения энергоэффективности экономики, широкое внедрение чистых технологий в Украине и консолидацию участников рынка возобновляемой энергетики, Государственное агентство по энергоэффективности и энергосбережению проводит единственное в Украине профессиональное мероприятие по данному направлению. По оценкам экспертов, Международная специализированная выставка «Энергоэффективность» вызывает огромный интерес у профессионального сообщества, инвесторов и самого широкого круга специалистов.

Место проведения

Украина, г. Киев, Международный выставочный центр, Броварской проспект, 15, станция метро «Левобережная»

Контакты:

тел.: (044) 201-1166, 206-8786
e-mail: energo@iec-expo.com.ua
<http://www.iec-expo.com.ua/>



РЕКЛАМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ADVERTISING MATTERS

Научно-технический центр "ТАТА" (Россия) поставляет Заказчикам

ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ:

оксид графена, редуцированный оксид графена (RGO)

в виде порошка, водной суспензии, пасты

1. GRAPHENE OXIDE

(concentrated aqueous suspension, 1000 ml)

Properties

Form:	concentrated suspension of graphene oxide
Particle size	1-30 microns
Color:	dark brown
Suspensibility:	Polar solvents (water, N-metilpirrollidon, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent:	water
Concentration:	5 mg/ml
Contents monolayer GO	80-85% (at a concentration of 1 mg/ml)

2. GRAPHENE OXIDE

(highly concentrated aqueous suspension (paste), 1000 ml)

Properties

Form:	concentrated suspension of graphene oxide
Particle size	1-30 microns
Color:	dark brown
Suspensibility:	polar solvents (water, N-metilpirrollidon, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent:	water
Concentration:	5 mg/ml
Contents monolayer GO	80-85% (at a concentration of 1 mg/ml)

3. GRAPHENE OXIDE

(dry powder, 1 g)

Properties

Form:	concentrated suspension of graphene oxide
Particle size	1-30 microns
Color:	dark brown
Suspensibility:	polar solvents (water, N-metilpirrollidon, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent:	water
Concentration:	5 mg/ml
Contents monolayer GO	80-85% (at a concentration of 1 mg/ml)

4. REDUCED GRAPHENE OXIDE

(dry powder, 1 g)

Properties

Form:	powder with very low bulk density
Reduction method:	microwave exfoliation of graphene oxide powder
Color:	black
Dispersibility:	N-metilpirrollidon, DMSO, DMF, a dilute aqueous ammonia solution
Conductivity:	~ 2 S/cm
BET specific surface area:	650-680 m ² /g
BET surface standard porosimetry:	> 2400 m ² /g

Изготовление Заказа - 2 недели. Доставка почтой DHL.

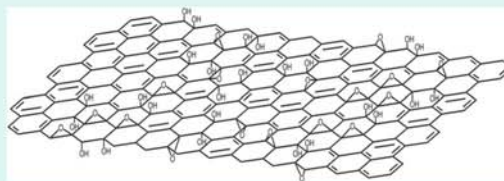
Оплата на расчетный счет предприятия Научно-технический центр "ТАТА"
по Договору изготовления, аттестации и поставки продукции.



КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА

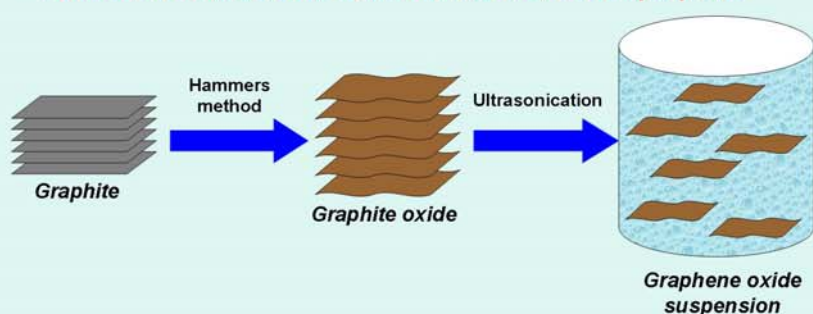
Оксид графита – продукт глубокого окисления графита, имеет простейшую формулу C_4O_8H и содержит большое количество кислородсодержащих функциональных групп. Оксид графита, являясь гидрофильным материалом, способен образовывать коллоидные растворы в воде, диметилформамиде, N-метилпирролидоне, водных растворах этанола и других полярных растворителях, где он расщепляется на тонкие (вплоть до одного углеродного слоя) листы **оксида графена (ОГ)**.



Химическая структура ОГ

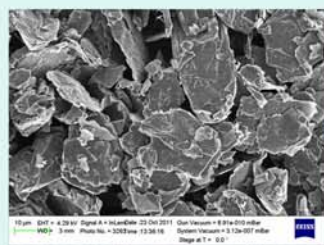
J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 374015 (19pp)

Схематическая методика синтеза оксида графена



Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса. Для приготовления водной суспензии наноллистов ОГ оксид графита смешивали с дистиллированной водой и полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 1 часа. Далее образовавшуюся суспензию для удаления крупных частиц центрифугировали 15 мин при 3000g.

Микрофотографии графита, оксида графита и наноллистов оксида графена



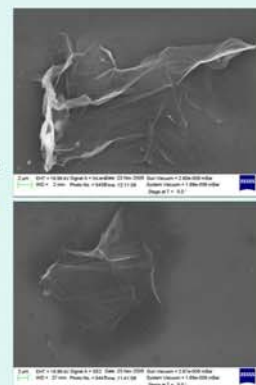
Graphite

Oxidation



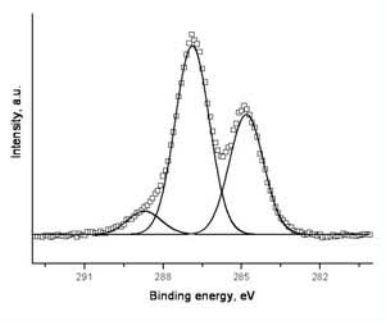
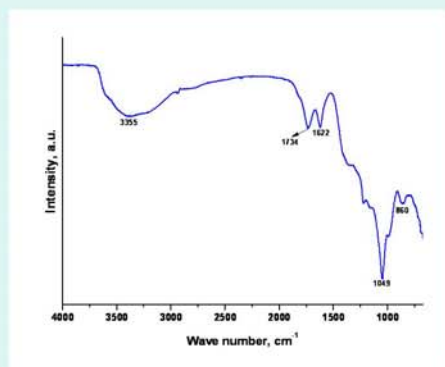
Graphite oxide

Ultrasonication



Graphene oxide nanosheets

ИК-спектр оксида графена



Рентгеновский фотоэлектронный спектр наночастиц оксида графена

Элементный состав пленки оксида графена

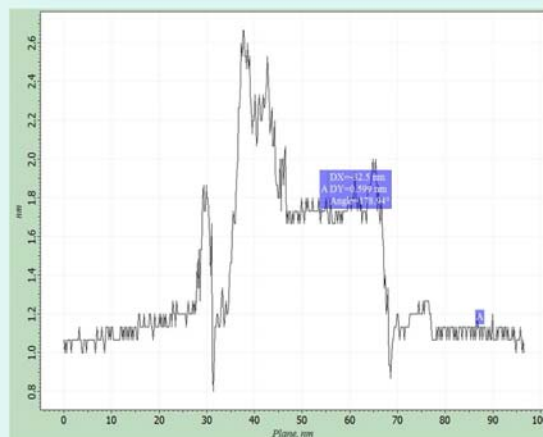
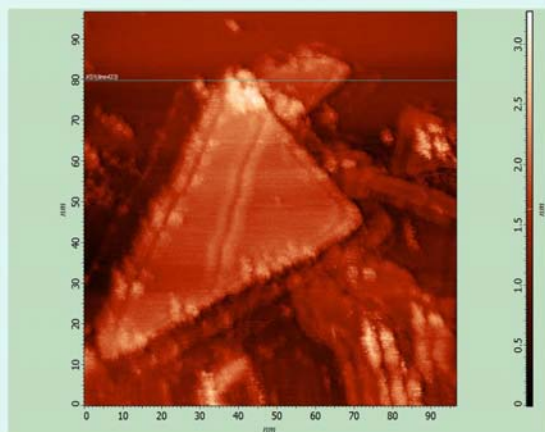
C – 45,3 вес.%

O – 48,7 вес.%

H – 2,8 вес.%

S – 2.1 вес.%

N – <0.1 вес.%



Из данных АСМ видно, что частицы оксида графена, присутствующие в видной суспензии после облучения ультразвуком, являются плоскими листами толщиной приблизительно 0,6 нм, что соответствует толщине 1 слоя ОГ.

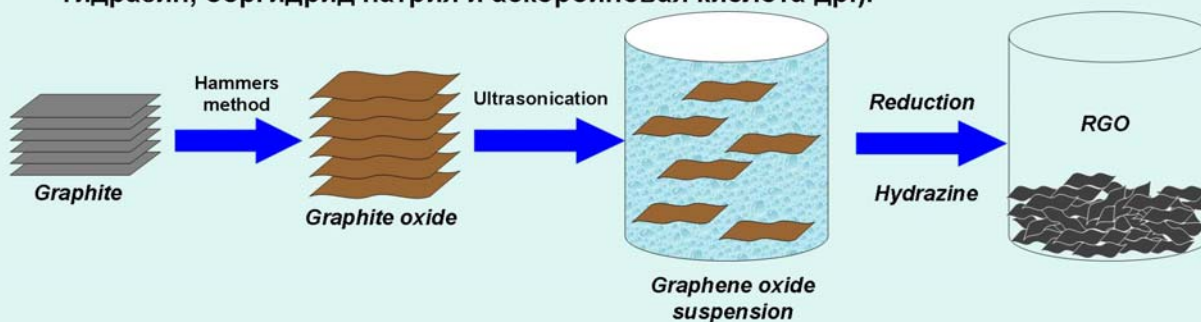
Size:	1-20 μm
Thickness:	0,6-1,3 nm (80% 1-2 layer) by AFM
Solubility:	Water, DMF, DMS, Aqueous Ethanol, NMP
pH	4-5

Graphene Oxide Applications

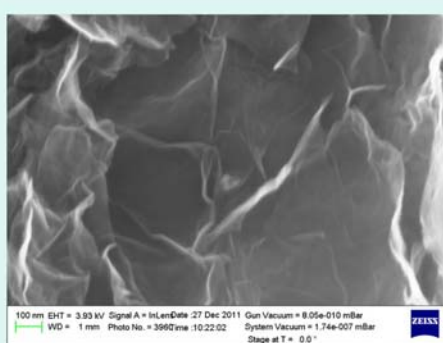
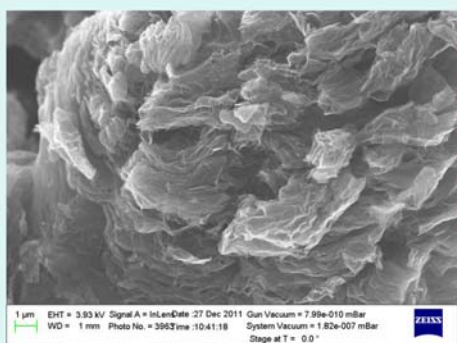
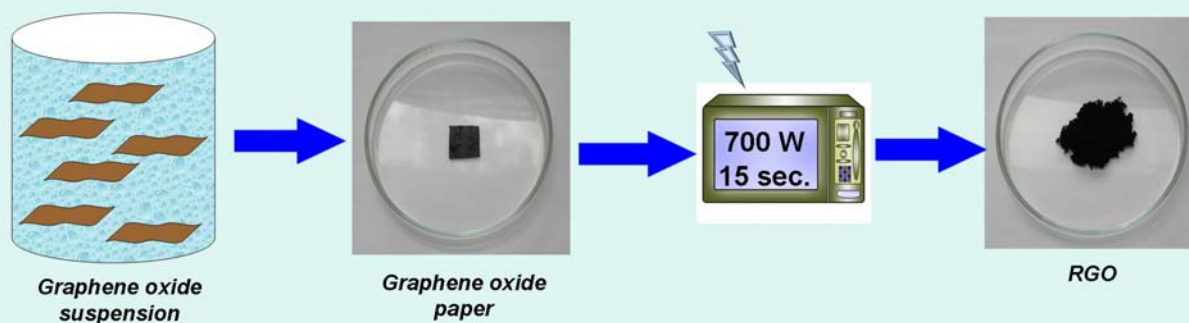
- Solar Cells
- Graphene Semiconductor Chips
- Conductive Graphene Films
- Chemical Power Sources (Supercapacitors and Batteries)
- Catalysts and Sorbents
- Graphene Computer Memory
- Transparent Conductive Coatings
- Graphene Sheets and Many Others Applications

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

1. Химическое восстановление (использование сильных восстановителей – гидразин, боргидрид натрия и аскорбиновая кислота др.).

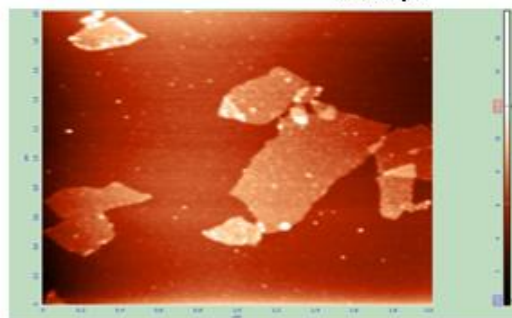
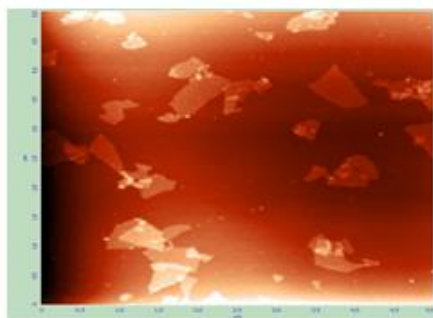
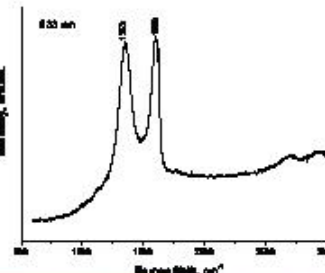
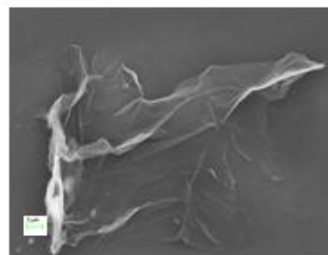
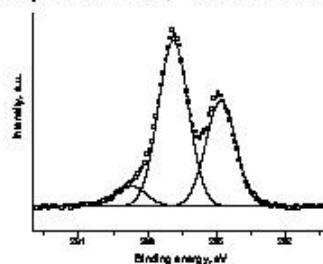


2. Термическое восстановление. Наиболее часто применяется восстановление СВЧ-облучением.



GRAPHENE OXIDE

(concentrated aqueous suspension, 1000 ml)



Graphite oxide - a product of the deep oxidation of graphite, it has a simple formula C_2OOH and contains a large amount of oxygen-containing functional groups. Graphite Oxide - a hydrophilic material, it is capable of forming colloidal solutions in water, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, ethanol and aqueous solutions of other polar solvents, where it exfoliated thin (up to one carbon layer) sheets of **graphene oxide (GO)**.

Application of graphene oxide

- Solar Cells
- Semiconductor Electronics
- Conductive graphene films and coatings (including transparent)
- Electrode material for chemical power sources (batteries and supercapacitors)
- Catalysts and sorbents
- Graphene-polymer composite materials
- Conductive inks including for 3D-printing
- and many other applications.

Properties

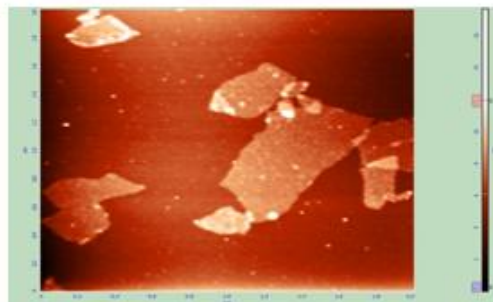
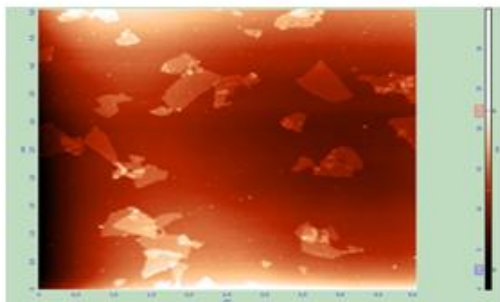
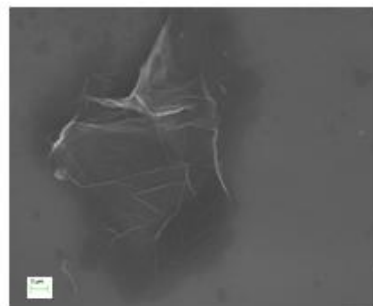
Form: concentrated suspension of graphene oxide
Particle size 1-30 microns
Color: Dark Brown
Suspensibility: Polar solvents (water, N-methylpyrrolidone, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent: water
Concentration: 5 mg / ml
Contents monolayer GO - 80-85% (at a concentration of 1 mg / ml)

The elemental composition

C – 45,3 wt.%; **O** – 48,7 wt.%; **H** – 2,8 wt.%; **S** – 2.1 wt.%; **N** – <0.1 wt.%

GRAPHENE OXIDE

(a highly concentrated aqueous suspension (paste), 1000 ml)



Graphite oxide - a product of the deep oxidation of graphite, it has a simple formula C_2OOH and contains a large amount of oxygen-containing functional groups. Graphite Oxide - a hydrophilic material, it is capable of forming colloidal solutions in water, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, ethanol and aqueous solutions of other polar solvents, where it exfoliated thin (up to one carbon layer) sheets of **graphene oxide (GO)**.

Application of graphene oxide

- Solar Cells
- Semiconductor Electronics
- Conductive graphene films and coatings (including transparent)
- Electrode material for chemical power sources (batteries and supercapacitors)
- Catalysts and sorbents
- Graphene-polymer composite materials
- Conductive inks including for 3D-printing
- and many other applications.

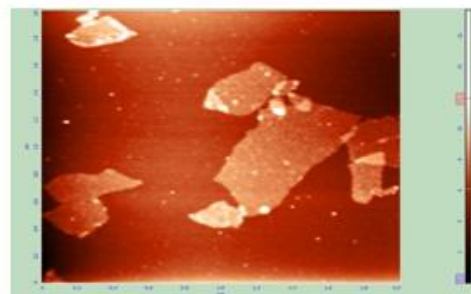
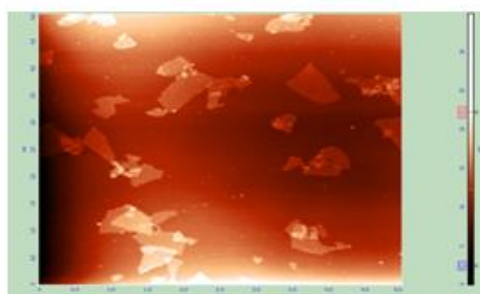
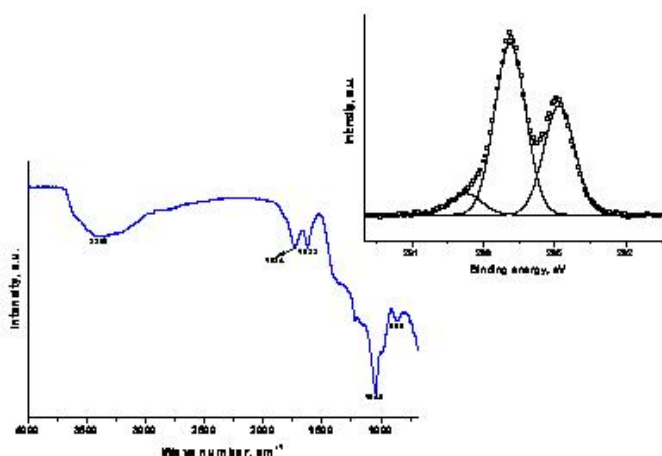
Properties

Form: concentrated suspension of graphene oxide
Particle size 1-30 microns
Color: Dark Brown
Suspensibility: Polar solvents (water, N-methylpyrrolidone, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent: water
Concentration: 5 mg / ml
Contents monolayer GO - 80-85% (at a concentration of 1 mg / ml)

The elemental composition

C – 45,3 wt.%; **O** – 48,7 wt.%; **H** – 2,8 wt.%; **S** – 2.1 wt.%; **N** – <0.1 wt.%

GRAPHENE OXIDE (dry powder, 1g)



Graphite oxide - a product of the deep oxidation of graphite, it has a simple formula C_2OOH and contains a large amount of oxygen-containing functional groups. Graphite Oxide - a hydrophilic material, it is capable of forming colloidal solutions in water, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, ethanol and aqueous solutions of other polar solvents, where it exfoliated thin (up to one carbon layer) sheets of **graphene oxide (GO)**.

Application of graphene oxide

- Solar Cells
- Semiconductor Electronics
- Conductive graphene films and coatings (including transparent)
- Electrode material for chemical power sources (batteries and supercapacitors)
- Catalysts and sorbents
- Graphene-polymer composite materials
- Conductive inks including for 3D-printing
- and many other applications.

Properties

Form: concentrated suspension of graphene oxide
Particle size 1-30 microns
Color: Dark Brown
Suspensibility: Polar solvents (water, N-methylpyrrolidone, DMSO, DMF, aqueous ethanol)
Solvent: water
Concentration: 5 mg / ml
Contents monolayer GO - 80-85% (at a concentration of 1 mg / ml)

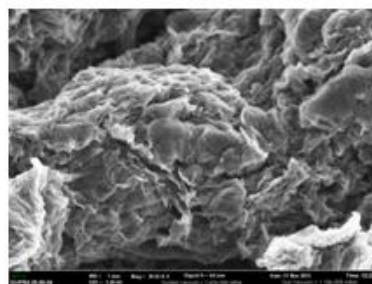
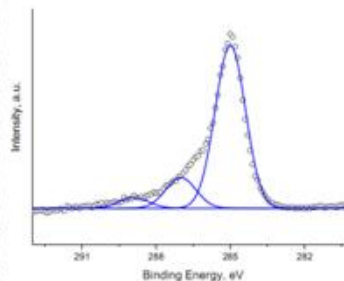
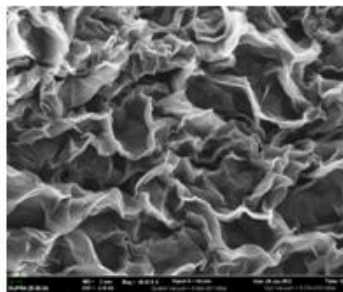
The elemental composition

C – 45,3 wt.%; **O** – 48,7 wt.%; **H** – 2,8 wt.%; **S** – 2.1 wt.%; **N** – <0.1 wt.%



REDUCED GRAPHENE OXIDE

(dry powder, 1g)



Properties

Form: powder with very low bulk density

Reduction method: microwave exfoliation of graphene oxide powder

Color: black

Dispersibility: N-metilpirrollidon, DMSO, DMF, a dilute aqueous ammonia **solution**

Conductivity: $\sim 2 \text{ S / cm}$

BET specific surface area: $650\text{-}680 \text{ m}^2/\text{g}$

BET surface standard porosimetry: $> 2400 \text{ m}^2/\text{g}$

Application of RGO

- Due to the large specific surface area and high conductivity RGO is a promising material for chemical power sources (Supercapacitors and batteries). Specific electrical capacity can reach 200-250 F/g in inorganic electrolytes.
- Catalysts and sorbents
- Graphene-polymer composite materials with improved characteristics
- Conductive inks (including materials for 3D-printing) etc.

Reduced graphene oxide

it is a product of the thermal reduction of graphene oxide powder under microwave irradiation. In contrast to graphene oxide, the reduced graphene oxide has a large specific surface and a high conductive characteristics. This is a black powder with a low bulk density ($\sim 0.7 \text{ g/100cm}^3$) contains more than 96 wt.% Carbon.

The elemental composition

C – 96,1 wt.%; **O** – 2,7 wt.%; **H** – 0,3 wt.%; **S** – 0,4 wt.%; **N** – 0,5 wt.%





Пресс-служба Представительства по Торговле и Инвестициям Посольства Франции в РФ

Пресс-релиз
Мейлан, 3 июня 2015 г.

Возобновляемые источники энергии: HydroQuest запускает продажи линейки речных гидроэнергетических установок

По случаю проведения салона Thetis EMR (Международной конвенции по возобновляемым морским энергоресурсам), прошедшего в Нанте с 20 по 21 мая 2015, и в рамках продолжения проекта морских гидроэнергетических установок совместно с CMN (Механические сооружения Нормандии), компания HydroQuest, разработчик и производитель парков инновационных гидроэнергетических установок, объявляет о запуске продаж линейки гидрокинетических речных турбин, HydroQuest River. После успешных испытаний в Гвиане, и особенно в Орлеане, где компания HydroQuest внедрила речную гидроэнергетическую установку, которая стала первой системой, присоединенной к электросети Франции, компания планирует увеличить свое присутствие во Франции и других странах, в том числе в Италии, Бразилии, России.

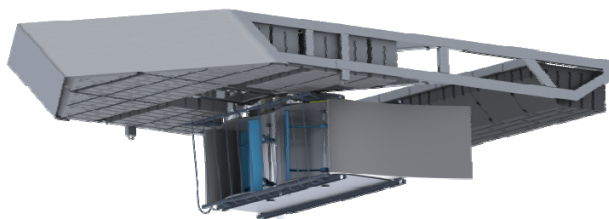
В перспективе принятия во Франции законопроекта об «энергетическом повороте» (предусматривает отказ от углеводородной и ядерной энергетики и постепенный переход на возобновляемые источники энергии) и проведения международной конференции по вопросам изменения климата COP21 в Париже в декабре 2015 г. тема возобновляемых источников энергии находится в центре внимания и представляет

на сегодняшний день тот важный рычаг, опора на который позволит удовлетворить постоянно растущий спрос на энергию во всем мире. Потенциал гидроэнергетики, будь то использование энергии рек, приливов и отливов или морских волн, сам по себе огромен: только мировой рынок речной энергии составляет более 3000 МВт, или почти 15 млрд евро прямых доходов.

«Большое число крупных и малых рек, а также береговых полос во всем мире могут быть оснащены гидроэнергетическими установками, работающими в дополнение к другим источникам энергии. В частности, это может быть сделано во Франции. Поэтому мы призываем к тому, чтобы в ближайшее время Агентство по защите окружающей среды и энергосбережению (ADEME) разработало Запрос на выражение заинтересованности в создании речных гидроэнергетических установок, как это было обещано несколько месяцев назад Сеголен Руаяль, министром Экологии, устойчивого развития и энергетики. Эта инициатива позволила бы ускорить развитие этого промышленного сектора экономики, связанного с созданием технологий с большим энергетическим и природоохранным потенциалом», - отмечает Жан-Франсуа Симон, президент компании HydroQuest.

Высокий потенциал развития речных гидроэнергетических установок во Франции и в мире

HydroQuest River – линейка речных гидроэнергетических установок, разработанная компанией HydroQuest, использующая кинетическую энергию водного потока. При этом выработка энергии происходит на регулярной основе и поддается вычислению.



Благодаря модульному строению гидроэнергетическая установка может применяться на любых реках глубиной не менее 2 метров.

■ **2 модели, производимые во Франции: HydroQuest River 1.40 и HydroQuest River 2.80**, одно- и двухэтажная, соответственно, с номинальной мощностью 40 кВт или 80 кВт

■ **Двойная вертикальная ось и поперечный поток**

■ Отличная сопротивляемость обломкам благодаря защитной решетке

■ **Запуск и обслуживание осуществляется с помощью погружаемых тросов и поднимающих турбинных мачт, прикрепленных к плавучей барже на якоре**

■ Незначительное влияние на окружающую среду, особенно на фауну, благодаря низкой скорости вращения турбин



Речные гидроэнергетические установки компании HydroQuest уже тестировались в реальных условиях:

■ на реке Ояпок в Гвиане: речная гидроэнергетическая установка уже 2 года эксплуатируется EDF в экстремальных условиях амазонской экосистемы;

■ на реке Луаре в Орлеане: модель HydroQuest River 1.40 была установлена на реку 6 месяцев назад и позволила подтвердить прочность установки и оптимизировать параметры для естественной среды. **Это первая гидроэнергетическая установка, присоединенная к электросети Франции.**

«Благодаря успешным испытаниям наших гидроэнергетических установок, используемых на реках в Орлеане и Гвиане, сегодня мы начинаем их продажи. Это является частью нашей стратегии, отвечающей растущим энергетическим потребностям промышленно развитых и развивающихся стран. Приоритетным направлением внедрения наших установок является не только Франция, но и страны с высоким потенциалом роста, такие как Италия, Бразилия, Россия», - добавляет Жан-Франсуа Симон.

Помимо этого современные высокоэффективные цифровые технологии позволяют оптимизировать парк устанавливаемых конструкций.

О компании HydroQuest

HydroQuest – компания, основанная в 2010 году, недалеко от города Гренобля в самом сердце Альп, мировой колыбели гидроэнергетики. Компания разработала целую серию гидроустановок, способных вырабатывать электричество, используя энергию рек, приливов и отливов, волн.

В компании работает команда сотрудников, состоящая из разработчиков проектов, инженеров и профессоров/специалистов, имеющих подтвержденный опыт в механике, гидродинамике и электроэнергетике. HydroQuest имеет солидную научно-технологическую базу благодаря многолетнему (более 10 лет) опыту исследований, проводимых совместно с четырьмя известными на международном уровне лабораториями, специализирующимися на гидроэнергетике. Компания владеет портфелем из 9 международных патентов, разработанных совместно с EDF, Grenoble-INP и Национальным Центром научных исследований (CNRS). Компания HydroQuest уже внедрила свои установки в Гренобле, Орлеане и Гвиане (<http://www.hydroquest.net>).

Контакт для прессы – Агентство Amalthea

Анн-Лор Фоглиани (Anne-Laure Fogliani)
+33 4 26 78 27 15 – alfogliani@amalthea.fr





ПРЕСС-РЕЛИЗ

8 октября 2015 г.

GYPROC: первый на российском рынке гипсокартона в формате мобильного приложения

Компания «Сен-Гобен» ведет непрерывную работу по улучшению качества взаимодействия с клиентами и представляет российским потребителям мобильное приложение GYPROC. Теперь подобрать требуемую систему GYPROC, рассчитать количество материалов, получить информацию о продукции и местах продаж стало удобнее и быстрее. Для этого нужен только смартфон или планшет - услуга создана для наиболее популярных операционных систем Android и iOS.

GYPROC стал первым в России среди производителей гипсокартонных материалов и систем, выпустившим подобный сервис в формате мобильного приложения. С его помощью каждый пользователь может сэкономить свое время, предварительно изучив свойства различных продуктов и получить рекомендации по их применению.

Приложение позволит профессионалам строительной отрасли и конечным потребителям:

- Определить оптимальный вариант конструкции, исходя из требований к звукоизоляции, огне- и влагостойкости и иных технических характеристик для потолков, перегородок и облицовок стен.

- Рассчитать необходимое количество гипсокартона, профиля и других строительных материалов для выбранной конструкции.

- Ознакомиться с продукцией «Сен-Гобен» и ее характеристиками, применяемыми в конструкциях.

- Провести расчет стоимости необходимых материалов на основе рекомендованных цен в любом регионе.

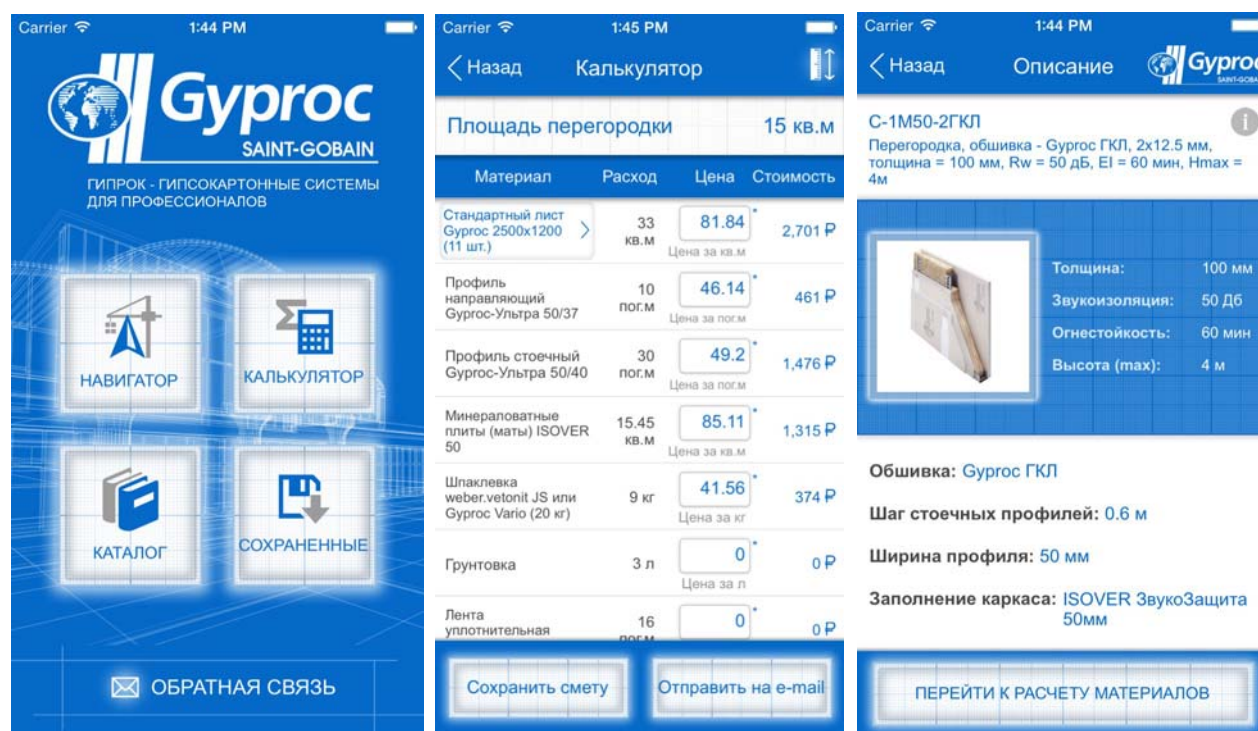
- Сохранить и отправить расчет на электронную почту.

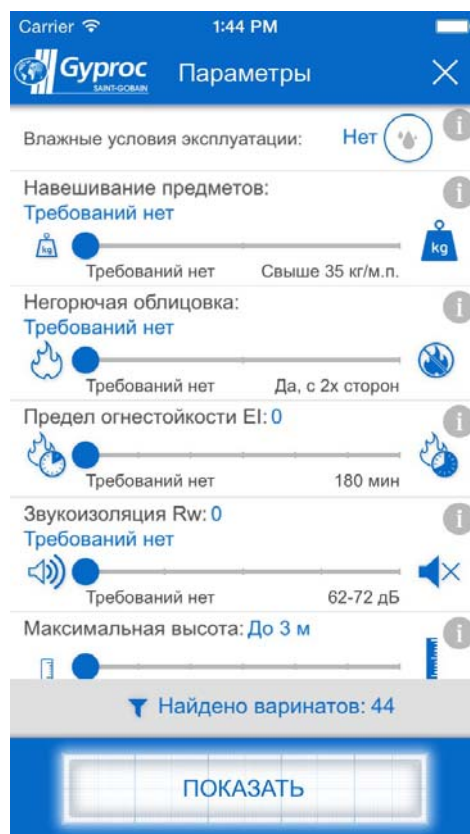
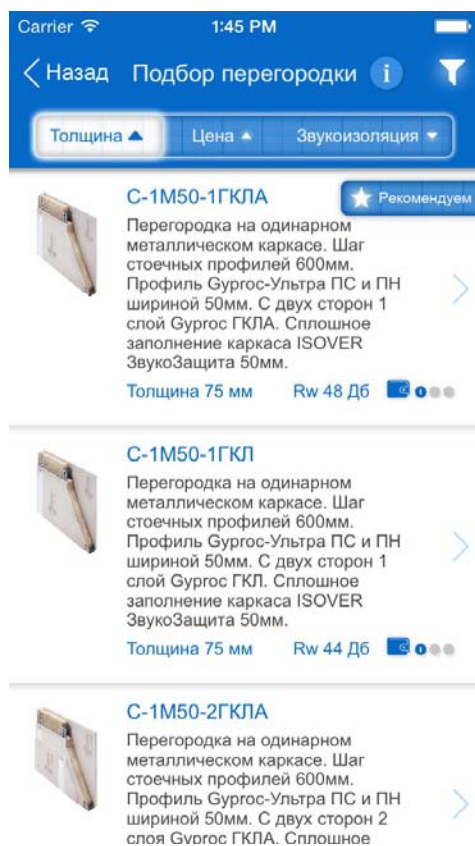
- Получить информацию о местах продажи продукции Гурпрос.

- А также получить консультацию по вопросам, связанным с подбором и особенностями использования гипсокартонных систем.

Скачать приложение GYPROC RUS можно в Appstore для Iphone абсолютно бесплатно по ссылке: <https://itunes.apple.com/ru/app/gyproc-rus-navigator-kal-kulator/id1034907295?ls=1&mt=8>.

И в Google Play для Android: <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.sg.R14A.GyprocRUS>.





О подразделении GYPROC

Гипсовое подразделение группы компаний «Сен-Гобен», представленное в России под брендом GYPROC (Гипрок), является крупнейшим в мире производителем гипсокартонных и специальных листов, смесей на основе гипса, а также потолочных систем и аксессуаров для быстрого и качественного монтажа.

В состав гипсового подразделения входят 65 заводов, 75 карьеров и производственных площадок по всему миру. Подразделение осуществляет свою деятельность более чем в 50 странах мира, максимально удовлетворяя потребности клиентов – строителей, архитекторов, инвесторов.

GYPROC (Гипрок) создает профессиональные инновационные решения для внутренней отделки помещений и системного строительства, способствующие созданию комфортного и эстетичного жилого пространства.

О компании «Сен-Гобен»

В 2015 г. компания Saint-Gobain отмечает 350-летний юбилей. 350 лет и 350 причин верить в будущее. Благодаря своему опыту и инновациям компания Saint-Gobain сегодня является мировым лидером в области создания комфортного пространства для жизни, работы и отдыха людей. Компания разрабатывает, производит и продает высококачественные материалы и решения для строительной отрасли. В 2014 г. оборот компании составил 41 млрд евро. Компания Saint-Gobain имеет представительства в 64 странах мира. Ее штат насчитывает более 180 000 сотрудников.

Интернет-сайты: www.saint-gobain.com; www.saint-gobain.ru; www.gyproc.ru; www.GipGips.ru

Контакты для СМИ:

Илья Каунов

Ilya.kaunov@saint-gobain.com

+7 (495) 775-15-10

Манцаева Зулина

zmantsaeva@pr-consulta.ru

+7 (909) 924-26-08





ДАТА: 27.10.2015

Keor LP и Keor Line RT – новые линейки ИБП Legrand

Информация для прессы

Группа Legrand в России расширяет линейку однофазных источников бесперебойного питания и представляет новые серии Keor LP и Keor Line RT. Новые устройства отвечают высоким требованиям энергоэффективности и защиты электропитания.

KEOR LP

Новая модель в линейке стандартных on-line ИБП с двойным преобразованием от 1 до 3 кВА предназначена для защиты оборудования малых и средних мощностей. Благодаря функционалу, гарантирующему высокую степень защиты электропитания, новая серия Keor LP будет незаменима в офисах, учреждениях здравоохранения, культурных центрах, на промышленных объектах и производственных площадках.

Наличие встроенного микропроцессора DSP обеспечивает точный и непрерывный контроль цепей и измерений. При необходимости время автономной работы ИБП серии Keor LP может быть увеличено за счет добавления батарейных шкафов. В свою очередь, в каждый батарейный шкаф может быть установлено зарядное устройство, которое обеспечит быструю и безопасную зарядку.

В серии представлены ИБП с розетками IEC и с розетками французского стандарта.

Все модели имеют слот для установки коммуникационной платы SNMP.

KEOR LINE RT

Новинка в серии линейно-интерактивных ИБП от 1 до 3 кВА представляет собой устройство для защиты оборудования и сохранения данных. Оптимальная защита сети от перегрузок гарантирована наличием микропроцессорного управления, автоматической стабилизации напряжения (AVR) и интеллектуального сетевого интерфейса. Обладая небольшими размерами, ИБП новой серии Keor Line RT при желании легко монтируются в стойку, сохраняя возможность полного размещения.

Простота конфигурирования позволяет задавать необходимые параметры работы в зависимости от состояния сети. Электронный стабилизатор обеспечивает полную и надежную защиту электропитания. Любая компьютерная техника может быть подключена к ИБП Keor Line LT благодаря наличию розеток различных типов. Серия Keor Line RT станет незаменимым помощником в офисных зданиях, информационных центрах, IT-службах и серверных помещениях различных организаций.



ИБП Keor LP



ИБП Keor Line LT

О компании LEGRAND

Группа LEGRAND – мировой специалист по электрическим и информационным системам зданий. Продукция Legrand применяется в жилых помещениях, в зданиях административного сектора, на промышленных объектах. Компания производит более 215 тысяч наименований продукции и имеет более 4,5 тысячи действующих патентов на изобретения. Группа LEGRAND объединяет 36 000 сотрудников, работающих в 80 странах мира. Среди них Франция, Россия, Италия, Германия, Испания, США, Китай, Австралия и др. Офисы компании открыты в 22 городах России, в Казахстане, Азербайджане, Узбекистане, в Республике Беларусь и на Украине.

Подробнее о продукции:

<http://www.legrand.ru/product/73920/>

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО LEGRAND В МОСКВЕ:

ООО «Фирэлэк», 107023, Москва, ул. Малая Семеновская, д. 9, стр. 12.
Тел.: (495) 660-75-50/60. Факс: (495) 660-75-61,
bureau.moscou@legrand.ru, www.legrand.ru.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ БЮРО: www.legrand.ru/about/offices/

ЦЕНТР ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ (CALL CENTER LEGRAND):

для звонков из Москвы – (495) 660-75-54;
из РФ (бесплатно) – 8 800 700-75-54.

North Atlantic Hydrogen Association (NAHA)

Grensásvegi 9, P.O. Box 8192, 128 Reykjavík, Iceland

Phone: +354-588-0310 Fax: +354-588-0315 Email: skulason@newenergy.is

Press release

NAHA and SHFCA aim to increase cooperation “Opportunities for H₂ in isolated islands and maritime applications”

On September 8th NAHA (North Atlantic Hydrogen Association) and SHFCA (Scottish Hydrogen and Fuel Cell Association) hosted an event (Presentations can be found at www.shfca.org.uk) on partnering in future H₂ projects. The goal was to evaluate joint opportunities, specifically focusing on isolated island communities and possibilities for H₂ in marine applications.

With increased wind power installations in remote communities the necessity of storing energy increases. Operators are searching for backup solutions and storage options. Projects are already underway in Canada (Ramea <http://www.nalcorenergy.com/ramea.asp>), the Faroe Islands, as well as Orkney and Shetland islands in Scotland. At all locations wind has been installed to replace fossil fuel sources and communities aim to store wind for backup and/or for other utilisation. In that context a Norwegian based company Hystorsys (www.hystorsys.no) introduced a very innovative H₂ metal hydride compressor which utilises hot and cold fluids to compress H₂ without any moving parts. Such technology reduces failure rates and maintenance issues and therefore could be ideal in combination with H₂ installations at remote locations.

Nalcor Energy introduced the Ramea wind-2-hydrogen project which is the largest installation so far within the North Atlantic. It has used H₂ gensets for electric production but is now aiming to install a fuel cell system instead. This will make the Ramea project one of

the most advanced wind-2-hydrogen project in the world. Similar plans were introduced for the Orkney Islands where the goal is to export the hydrogen to Kirkwall (the principal town of Orkney) and use the H₂ to electrify the Kirkwall harbour. SEV from the Faroe Islands introduced a plan to install wind generation at their remote (non-grid) connected communities and they are currently evaluating the opportunity to use H₂ and/or batteries for storage of backup energy.

In Scotland and Norway impressive road transport demos are in full swing, such as the bus project in Aberdeen and Oslo. Both locations are eager to expand the activities and several NAHA and SHFCA members are introducing locally developed Hydrogen Refuelling Stations. It is a vital step as H₂ road transport is on the brink of commercialisation.

All of the key stakeholders at the event expressed a very strong interest to jointly initiate projects aiming to push forward H₂ technologies in the maritime sector. Already stakeholders are involved or expressed interest to participate in joint activities. Great opportunities lie in ferries, smaller service and tourism vessels and potentially in smaller fishing vessels. Jointly NAHA and SHFCA members now aim to increase efforts on utilising the technology in the maritime sector by bringing stakeholders in the region together for such projects and at the same time finding partners outside the region to join in to move projects forward.

For further info:

Nigel Holmes, nigel.holmes@shfca.org.uk CEO, SHFCA

Jon Bjorn Skulason, skulason@newenergy.is, secretariat, NAHA



**Анонс IX Всероссийского конгресса
«Государственное регулирование охраны окружающей среды
и обеспечения экологической безопасности 2015 Осень»**

28-30 октября 2015 г. в отеле «Балчуг Kempinski Москва» состоится IX Всероссийский Конгресс «Государственное регулирование охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности 2015 Осень». Организатором является компания «АСЭРГРУПП».

Программа Конгресса сформирована из трех самостоятельных Конференций и Открытой дискуссии.

В первый день Конгресса (**28 октября 2015**) состоится **Конференция «Государственный экологический надзор, проведение проверок, ответственность за экологические правонарушения»**. На Конференции будут рассматриваться актуальные темы, такие как:

- Производственный экологический контроль: произошедшие в 2015 г. и готовящиеся в 2015-2016 гг. изменения в нормативно-правовом регулировании. Предложения Росприроднадзора в ходе подготовки нормативно-правовых актов.
- Лабораторный контроль на предприятии в рамках производственного экологического контроля.
- Новая система нормирования воздействия на окружающую среду и реализация положений 416-ФЗ. Вопросы нормирования в области охраны окружающей среды и разрешительная деятельность. Новые аспекты в нормировании негативного воздействия промышленных предприятий. Распоряжение Правительства РФ от 06.05.2015 № 807-р «О мерах по сокращению к 2020 г. объема выбросов парниковых газов».
- Государственный экологический надзор федеральными органами исполнительной власти и органами исполнительной власти субъектов РФ. Новые виды административной ответственности. Важные изменения законодательства в 2015 г.
- Практика проведения проверок субъектов хозяйственной и иной деятельности.
- Освобождение субъектов малого бизнеса от плановых экологических проверок. Какие предприятия относятся к субъектам малого бизнеса в природоохранном законодательстве.
- Особенности процедуры обжалования постановлений об административных правонарушениях. Работа по пресечению нарушений в области экологического законодательства. Судебная практика.
- Вопросы защиты прав юридических лиц при осуществлении государственного экологического надзора.

Также в первый день пройдет **Открытая дискуссия** на тему **«Поэтапное внедрение метода наилучших доступных технологий с учетом особенностей каждой отрасли и каждого предприятия: что**

говорит законодательство и ситуация на практике». Во время дискуссии будут подниматься важные вопросы, такие как:

- Обеспечение перехода на наилучшие доступные технологии.
- В соответствии со вступившими в силу с 01.01.2015 г. изменениями природоохранного законодательства разработан проект перечня областей применения наилучших доступных технологий.
- Комплексное предотвращение или минимизация негативного воздействия на окружающую среду. НДТ как процесс производства определенного вида продукции с минимальным объемом образования отходов.
- Выделение 4 категорий объектов по уровню воздействия на окружающую среду, совокупность мер госрегулирования по каждой из категорий, совершенствование системы государственного учета объектов с негативным воздействием на окружающую среду, установление перечня загрязняющих веществ.
- Особенности использования справочников по наилучшим доступным технологиям.
- Как соотносятся новации с системой нормирования, не будет ли противоречий с проектами?
- Обязанность получения комплексного экологического разрешения начиная с 2019 г.

К участию в дискуссии приглашены представители Министерства природных ресурсов и экологии РФ; Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор); Института законодательства и сравнительного правоведения при Правительстве РФ (ИЗиСП); Центра экологической сертификации – Зеленые стандарты; Экспертно-аналитического Центра по проблемам окружающей среды «Экотерра».

Во второй день Конгресса (**29 октября 2015**) состоится **Конференция «Обращение с отходами производства и потребления: нормативно-правовое регулирование, судебная практика. Экологическая экспертиза»**, на которой будут обсуждаться актуальные темы, такие как:

- Производственный контроль за источниками выбросов в атмосферу. Государственное регулирование. Правоприменительная практика. Перспективы введения новых норм в воздухоохранной сфере. Методическая база проведения инвентаризации (инструкция).



- Критерии категорирования объектов негативно-го воздействия. Готовящийся Порядок учета объектов негативно-го воздействия на окружающую среду.

- Экологическая экспертиза в рамках государственной экспертизы проектной документации и результатов инженерных изысканий: экспертные разъяснения.

- Совершенствование законодательных актов, регулирующих обращение с отходами, в том числе в части разрешительной деятельности в сфере обращения с отходами. Выдача разрешительной документации по обращению с отходами. Проект нормативов образования отходов и лимитов на их размещение.

- Лицензирование деятельности по сбору, транспортировке, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I-IV классов опасности. Основные аспекты лицензирования нового вида деятельности.

- Государственный реестр объектов размещения отходов. Вопросы обжалования бездействия государственного органа по включению объектов в ГРОО.

- Государственное регулирование охраны водных объектов. Оформление разрешительной документации на пользование поверхностными водными объектами. Вопрос возмещения убытков при водохозяйственной деятельности.

- Исчисление и взимание платы за негативное воздействие на окружающую среду и централизованные системы водоотведения: новый порядок, законодательство и практика. Внесение средств по плате за выброс загрязняющих веществ от передвижных источников в 2015 г.

- Нормирование сбросов абонентов организаций, осуществляющих водоотведение. Практика разработки и согласования проектов нормативов допустимых сбросов (НДС). Реализация обязанности по установке локальных очистных сооружений (ЛОС). Рекомендации по формированию планов снижения сбросов и порядок их утверждения.

В третий день Конгресса (**30 октября 2015**) состоится **Конференция «Водные биоресурсы: контроль и надзор в области сохранения, возмещение вреда, расчет и взыскание ущерба, судебная практика»**. На Конференции будут рассматриваться наиболее актуальные вопросы, такие как:

- Новое в законодательстве о сохранении водных биоресурсов.

- Контроль и надзор в области сохранения водных биоресурсов.

- Согласование строительства, реконструкции и внедрения новых технологических процессов, оказывающих воздействие на водные биоресурсы.

- Расчет ущерба, нанесенного водным биоресурсам: возможные подходы и допустимые методики.

- Судебная практика по искам о взыскании ущерба, причиненного водным биоресурсам.

- Возмещение вреда, причиненного водным биоресурсам. Особенности проведения компенсационных мероприятий.

- Нормативно-правовое регулирование вопросов возмещения вреда при разработке месторождений углеводородов на континентальном шельфе Российской Федерации.

- Нормирование качества воды рыбохозяйственных водоемов. Требования к сбросам.

К участию в Конгрессе приглашены представители:

- Министерства природных ресурсов и экологии РФ;
- Министерства сельского хозяйства РФ;
- Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор);
- Федерального агентства по рыболовству;
- Главгосэкспертизы России;
- Института законодательства и сравнительного правоведения при Правительстве РФ; Академии генеральной прокуратуры; Института геотехники и инженерных изысканий в строительстве; Российского союза промышленников и предпринимателей; Эксперты по вопросам экологии.

Подробная программа и условия участия на сайте: www.ecology.asergroup.ru

Тел./факс: (495) 988-61-15

E-mail: info@asergroup.ru; www.asergroup.ru





Пресс-релиз 29.09.2015

ООО «ПЕРИ»
Опалубка Строительные леса
Инженерное сопровождение

Компания PERI открыла завод в России

25 сентября 2015 г. состоялось открытие первого российского завода компании PERI, одного из крупнейших мировых производителей опалубки и строительных лесов. На церемонии присутствовало около 400 гостей: партнеры и клиенты компании из различных регионов страны, журналисты ведущих отраслевых и общественно-политических СМИ, представители российского и европейского руководства PERI, администрации Московской области и Ногинского района. «Это ключевое событие не только для нашего российского подразделения, но и для компании в целом», – отметил Стэн Войсчешик, директор Группы стран Восточной Европы компании PERI.

Завод по производству двутавровой балки VT 20, используемой в системах опалубки перекрытий, в частности PERI MULTIFLEX, построен на территории многофункционального комплекса компании в подмосковном Ногинске. Его производительность составит 2,15 млн погонных метров балки в год, что позволит опалубить 760 тысяч м² типового перекрытия. В качестве сырья используется только ель северных пород, которую PERI закупает в Карелии и Ленинградской области.

«Компания PERI работает в Подмосковье уже 10 лет и на практике доказала, что является добросовестным партнером. Поэтому мы считаем сегодняшнее событие крайне важным. Московская область подтверждает свои партнерские отношения со всеми компаниями, целью которых является долгосрочное перспективное развитие бизнеса в России», – отметил в своем обращении к собравшимся Вадим Хромов, первый заместитель министра инвестиций и инноваций Московской области. Как подчеркнул чиновник, несмотря на прогнозы об ухудшении экономических показателей по стране в целом, ООО «ПЕРИ» демонстрирует устойчивый рост и вносит значительный вклад в развитие рынка строительного оборудования региона.

Продукция предприятия будет поставляться не только по России, но также в страны СНГ и, при необходимости, на экспорт в Европу. Производство будет сертифицировано в системах ГОСТ и ISO. На заводе применяется строгая система контроля качества сырья и конечной продукции, установлено современное оборудование и используются технологические ноу-хау.

«Запуск производства в России стал для нас важным шагом, к которому мы готовились очень долго. Компания PERI – единственный из европейских

производителей опалубки, сделавших это. В дальнейшем мы намерены укреплять свои позиции на российском рынке, предлагая технологии, которые позволяют сделать капитальное строительство эффективнее, экономичнее и быстрее», – сказал генеральный директор ООО «ПЕРИ» Харийс Чика.

Номенклатурный ряд продукции нового предприятия включает 22 товарные позиции. Это двутавровая балка 11 типоразмеров в двух вариантах исполнения – с металлическими наконечниками на торцах и без них. Благодаря использованию конструктивных и производственных инноваций балка VT 20 отличается улучшенными эксплуатационными характеристиками и высокой оборачиваемостью. Продукт специально разработан с расчетом на длительное многократное использование. Высокая износостойкость делает его незаменимым, в том числе и в рамках арендной программы, которую представляет PERI. В условиях кризиса строительные компании работают в режиме строгой экономии, и аренда опалубки для них – один из лучших способов сократить производственные расходы.

«Открытие завода компании PERI – важное событие в жизни Ногинского района. Мы заинтересованы в развитии производственных кластеров, благодаря которым по бюджетным показателям наш район сегодня демонстрирует рост на 10-15% в год и значительно опережает соседей», – подвел итог Андрей Ковриков, первый заместитель руководителя администрации Ногинского муниципального района Московской области. По словам представителя районной администрации, муниципальные структуры Ногинска уже имеют собственный опыт использования продукции PERI при строительстве социальных объектов. В частности, в 2014 г. поставленная компанией опалубка применялась при строительстве спортивных объектов, а в 2015 г. с ее использованием в Ногинском районе возводится 4 детских сада.

Продукция PERI:

- опалубка для стен, перекрытий, колонн, фундаментов;
- опалубка для мостов и туннелей;
- консольно-переставные леса;
- балки опалубочные;
- строительные леса – фасадные, промышленные, модульные;
- опорные системы; лестницы, рабочие платформы;
- фанера ламинированная; комплектующие и др.



О компании PERI

Компания PERI основана в 1969 г. в Вайссенхорне на юге Германии и является одним из крупнейших производителей опалубки в мире. В России представительство компании было открыто в 1996 г., а в 2005 г. оно было преобразовано в дочернюю компанию ООО «ПЕРИ» с головным офисно-складским комплексом в подмосковном Ногинске, а также филиалами и складами в 23 городах страны. Компания систематично инвестирует в усовершенствование уже известных и разработку новых систем опалубки и строительных лесов. Это позволяет предлагать клиентам инновационное оборудование, отвечающее всем, даже самым сложным и необычным требованиям строительного объекта. Оборудование PERI применялось при строительстве таких значимых объектов, как башня «Эволюция» в ММДЦ «Москва-Сити», олимпийские объекты в Сочи, мост через бухту Золотой Рог во Владивостоке, Деловой центр «МАТРЕКС» в Сколково и др. Компания имеет склады во всех регионах России, что обеспечивает доставку продукции заказчикам в кратчайшие сроки. Весь ассортимент PERI доступен на условиях аренды.

Фото завода и пресс-конференции PERI 25.09.2015 г. по ссылке: https://yadi.sk/d/q6kDs_E9jPfdB



Фото двутавровой балки PERI VT 20 по ссылке: https://yadi.sk/d/TD_YW5nDjPfbo

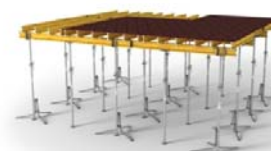


Фото объектов с использованием продукции PERI по ссылке: https://yadi.sk/d/WdzS_Qf5jPmKT

Пресс-служба компании PERI

Анна Игнатенкова

Телефон +7 968 924 90 68 press@peri-press.ru





Carlsberg A/S

 100 Ny Carlsberg Vej
 1799 Copenhagen V
 Дания

 Тел. +45 3327 3300
 contact@carlsberg.com
 CVR.nr. 61056416

Пресс-релиз /2015

28 сентября 2015

Carlsberg объявляет о запуске краудсорсинговой программы «Cheers to Green Ideas» с наградами за экологичные решения для производства пива

Партнерство с Sustainia позволит программе охватить международное сообщество, занимающееся вопросами устойчивого развития

28 сентября Carlsberg Group объявляет о начале конкурса «Cheers to Green Ideas» (перевод с англ. — «Привет эко-идеям»), организованного совместно с Sustainia — информационной платформой о решениях и технологиях обеспечения устойчивого развития, штаб-квартира которой находится в Копенгагене. Для участия в конкурсе нужно предложить идею, как сделать производство пива Carlsberg более экологичным. Заявки принимаются от организаций и широкой общественности по всему миру.

Предлагаемые идеи должны помочь Carlsberg улучшить экологическое воздействие на окружающую среду, начиная с производства сырья до процесса пивоварения и транспортировки — по всему пути вплоть до переработки упаковки. Идеи также должны вдохновлять и менять поведение потребителей в лучшую сторону, тем самым обеспечивая устойчивое будущее.

Примерами могут служить идеи в сфере инновационной упаковки, продвижения переработки отходов и технологий, повышающих эффективность потребления энергии/воды.

По результатам конкурса будут вручены две награды:

Премия «Cheers to Green Ideas». К участию в премии главным образом приглашаются существующие организации, индивидуальные предприниматели с эффективной концепцией устойчивого развития. Победитель получит **20 000 долларов США**, возможность сотрудничества с экспертами Carlsberg Group и партнерами компании, входящими в сообщество Carlsberg Circular Community.

Специальная премия имени Я.К. Якобсена. К участию приглашаются совершеннолетние люди, у которых есть яркие вовлекающие «зеленые» идеи, способные изменить социальное поведение в лучшую сторону. Победитель получит **10 000 долларов США**, возможность сотрудничества с экспертами Carlsberg Group и партнерами компании, входящими в сообщество Carlsberg Circular Community.

Победители будут объявлены на церемонии вручения премии Sustainia в Париже в связи с проходящей 21-й сессией Конференции ООН по вопросам изменения климата (COP21) 6 декабря 2015 г.

«С момента основания Carlsberg в 1847 г. наука, инновации и принципы устойчивого развития играют ключевую роль в деятельности компании, и программа «Cheers to Green Ideas» является продолжением этого наследия в 21 веке. Мы эксперты в пивоварении и, приглашая профессионалов и потребителей делиться своими инновационными идеями, сможем вместе работать над созданием экологичного пива», — говорит **директор по устойчивому развитию Carlsberg Group Саймон Боас Хоффмайер**.

«Решения в области устойчивого развития сегодня доступны в различных сферах деятельности. Начиная с производства продуктов питания и напитков до индустрии моды и транспорта существует большое количество решений, которые нужно выделять и распространять, чтобы ускорить переход к обществу устойчивого развития. В Sustainia мы знаем, что наилучшие решения можно найти в точках соприкосновения бизнеса, гражданского общества и политики, и сотрудничество с Carlsberg по программе «Cheers to Green Ideas» служит подтверждением важности совместной работы», — отметила **исполнительный директор Sustainia Лаура Сторм**.

Идеи для конкурса принимаются с **28 сентября по 16 октября 2015 г.** через ресурс: www.Sustainia.me/Carlsberg, где также представлена дополнительная информация о программе.

В России пивоваренная компания «Балтика», часть Carlsberg Group, работает в соответствии с принципами устойчивого развития. Компания стремится сократить свое воздействие на окружающую среду. В 2014 г. «Балтика» улучшила результаты в сравнении с аналогичными показателями за 2013 год: эффективность потребления воды увеличилась на 9%, тепловой энергии — на 4%, электроэнергии — на 3%. Компания активно сотрудничает с поставщиками по вопросам уменьшения веса и толщины упаковки. В 2014 году в производстве собственных и закупаемых преформ стали использоваться энерго-сберегающие добавки, которые снижают потребление электроэнергии при выдуве ПЭТ-бутылок на 15%. Узнать больше об устойчивом развитии «Балтики» можно из отчета за 2014 г.

Стратегия устойчивого развития Carlsberg Group

Центральным элементом стратегии Carlsberg Group является интеграция принципов устойчивого развития по всей цепочке приращения стоимости. Внедрение данных принципов в существующие бизнес-процессы, разработка политик для соблюдения стандартов, определение глобальных и локальных целей, чтобы улучшить результаты работы в сфере устойчивого развития, представляют собой краеугольный камень в основе этого стратегического процесса. Узнать больше об устойчивом развитии Carlsberg Group можно на сайте www.Carlsberggroup.com/CSR.

О Sustainia

Sustainia – это информационная платформа о решениях и технологиях обеспечения устойчивого развития, расположенная в столице Дании Копенгагене. Sustainia занимается поиском доступных решений в области устойчивого развития по всему миру и распространением информации об их преимуществах и

влиянии, оказываемом такими решениями на города, организации и сообщества. Sustainia создает реалистичное видение того, каким может быть устойчивое будущее. Не утопия или далекая мечта. С помощью растущего онлайн-сообщества и базы данных, в которой представлено более чем 3200 решений в сфере устойчивого развития, Sustainia рассказывает о существующих устойчивых сообществах, в которых мы можем жить. Добро пожаловать в Sustainia! www.Sustainia.me

Carlsberg Circular Community

Сообщество Carlsberg Circular Community (CCC) учреждено в 2014 г. и является платформой для сотрудничества между Carlsberg Group и рядом партнеров компании, цель которого — следовать принципам экономики замкнутых циклов (циркулярной экономики), применяя концепцию регенеративного дизайна Cradle to Cradle® при разработке и маркетинге продукции. Сообщество сейчас состоит из семи партнеров. Планируется, что к 2017 г. число партнеров увеличится до 17.

О компании Carlsberg Group

Carlsberg Group – одна из крупнейших пивоваренных групп в мире, владеющая широким портфелем брендов пива и других напитков. Флагманский бренд компании – Carlsberg – является одним из наиболее известных пивных брендов в мире; «Балтика», Carlsberg и Tuborg входят в восьмерку крупнейших брендов Европы. В Carlsberg Group работает более 45 000 человек. Продукция компании продается более чем на 150 рынках мира. В 2014 году Carlsberg Group продала 123 миллиона гектолитров пива, что составляет примерно 37 миллиардов бутылок.

Контактная информация

Для СМИ:

Джим Даниэл +45 3327 2874

Для инвесторов:

Питер Кондрап +45 3327 1221

Ибен Стейнесс +45 3327 1232

Подписку на новости компании можно оформить на странице www.carlsberggroup.com/subscribe или присоединиться к @CarlsbergGroup в Twitter.

Дополнительную информацию вы сможете найти на сайте www.carlsberggroup.com.



ПРЕСС-РЕЛИЗ

Международный Байкальский экологический форум «Чистая планета», г. Иркутск

3-4 октября 2015 г. в городе Иркутске пройдет **Международный Байкальский экологический форум «Чистая планета»**. Форум проводится второй год подряд и посвящен вопросам охраны окружающей среды трансграничных территорий. Пленарное заседание на тему **«Глобальные водно-экологические проблемы трансграничных территорий на примере водоема озера Байкал»** состоит 3 октября 2015 г. с 10.00 до 13.00.

Заседание посвящено актуальному для озера Байкал вопросу: строительству в Республике Монголия каскада гидроэлектростанций на реке Селенга. Экологи рассмотрят возможные риски в области сохранения природного баланса экосистем трансграничных территорий.

Как повлияет на особо охраняемые природные территории и водные объекты возведение энергетической инфраструктуры, не приведет ли это к значительному понижению уровня озера Байкал, как прогнозируют некоторые специалисты, ведь около 60% водных ресурсов Байкалу приносит именно Селенга?

На эти и другие вопросы ответят участники международного форума, выработав программные документы, способствующие согласованным действиям в сфере природопользования, сохранению мирового природного наследия, совершенствованию международных механизмов правового регулирования охраны окружающей среды.

В рамках форума состоятся также заседания круглых столов на темы: **«Недропользование: добыча и переработка полезных ископаемых в свете экономических, экологических и геополитических интересов трансграничных территорий»**; **«Особо охраняемые природные территории: возможности и перспективы развития природных парков»**; **«Экологическое образование и формирование экологического сознания»**.

В работе форума примут участие делегации из Китая, Монголии, Сербии, Польши, Италии, а также ученые и представители общественных организаций из разных регионов России.

Организатор форума - Общественная программа «В кругу семьи». Форум проводится при поддержке Министерства природных ресурсов Российской Федерации, Госкорпорации «Ростех», Правительства Иркутской области, Правительства Республики Бурятия, Агентства Стратегических Инициатив, СО РАН, Бурятского научного центра СО РАН, Академии наук Китая, Университета Савойя (Франция), Общественной палаты г. Иркутска.

Место проведения Форума: **Город Иркутск, ул. Байкальская, 279 (Байкал Бизнес Центр)**. Аккредитация по адресу: jpetricheva@gmail.com.

Для участия в работе Форума необходимо заполнить регистрационную форму на сайте www.vkrugu7i.ru в разделе **"Экологический форум"/Аккредитация**.

Справочно:

Озеро Байкал является участком мирового природного наследия. Оно расположено на территории трех регионов России: Республики Бурятия, Иркутской области, Забайкальского края.

Непосредственно к побережью Байкала примыкают 12 особо охраняемых природных территорий (ООПТ), в том числе 3 заповедника, 2 национальных парка, 6 заказников. Кроме них на Байкальской природной территории расположено еще 23 ООПТ, находится более 400 памятников природы. Площадь Байкальской природной территории (БПТ) составляет 386 тыс. кв. км.

Более подробная информация о мероприятии по телефону: +7 (914) 889-69-65 или +7 (966) 103-5954.





О ФОРУМЕ

- одно из самых масштабных брендовых молодежных мероприятий Республики Карелия;
- новый формат международной дискуссионной площадки для молодежи;
- вызов стереотипам и шаблонным форматам;
- поиск новых возможностей для развития экономики;
- интеграция интеллектуальных ресурсов научных и образовательных учреждений.

ИСТОРИЯ ФОРУМА

ЗА 6 ЛЕТ ПРОВЕДЕНИЯ МОЛОДЕЖНОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО ФОРУМА:

- более 2000 участников;
- 30 российских регионов и 50 городов, более 10 стран мира;
- более 60 площадок и круглых столов;
- более 400 докладов и выступлений.

СПИКЕРЫ И ГОСТИ

- наши гости - авторитетные ученые и известные преподаватели;
- ключевые спикеры и участники дискуссий - известные предприниматели, бизнес-тренеры и авторы уникальных проектов.

ПРИГЛАШАЕМ К УЧАСТИЮ

🌐 econforum.ru

☎ 8 (8142) 57-07-27

✉ forum_insteco@inbox.ru

vk vk.com/econforum

ПРИНИМАЮТСЯ ЗАЯВКИ НА ПРОВЕДЕНИЕ ИНИЦИАТИВНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ В РАМКАХ ФОРУМА



ПЛОЩАДКИ ФОРУМА

НАУЧНАЯ ПЛОЩАДКА

Конференция молодых учёных-экономистов "Устойчивое развитие регионов".

Основные тематические направления:

- экономика устойчивого развития регионов;
- инновационные модели развития территорий;
- новые технологии в управлении экономикой и бизнесом;
- международное экономическое сотрудничество;
- моделирование и прогнозирование экономического развития;
- социальное развитие территорий.

Участники: молодые ученые, аспиранты, студенты, школьники.



ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПЛОЩАДКА

Лекции по экономической тематике, обучающие семинары, деловые игры и проектные лаборатории под руководством известных преподавателей и бизнес-тренеров.



МОЛОДЕЖНОЕ ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСТВО

Встречи с успешными российскими предпринимателями, презентации бизнес-кейсов, знакомство с современными форматами организации и развития бизнеса, конкурсы бизнес-идей.



 econforum.ru
 8 (8142) 57-07-27
 forum_insteco@inbox.ru
 vk.com/econforum



МЭФ В ЛИЦАХ



Евгений Викторович ЖИРНЕЛЬ,

руководитель Молодежного экономического форума, г. Петрозаводск.
«МЭФ – это дискуссионная площадка для научной молодежи в г.Петрозаводске, которая проходит с 2008 года. Тема форума: «Новая экономика – новые возможности». Мы говорим о том, какие существуют возможности в экономике России и в экономике в целом для создания новых проектов, новых бизнесов, для реализации новых предпринимательских идей.»



Виктор ЖИДКОВ,

председатель Правления инвестиционного банка «ВЕСТА»,
основатель клуба «Трилайф», г.Москва.
«Здесь очень классные гости. Мне доставило большое удовольствие поучаствовать с ними во «Встрече без галстуков». Активная аудитория – вот это залог успеха.»



Александр СВИНИН,

генеральный директор рекрутинговой компании «SmartStart»,
член Правления «ОПОРА России», г.Москва.
«МЭФ в Петрозаводске - это одна из наиболее успешных площадок для предпринимателей, молодых экономистов в регионах России. Качественный диалог, интересные проекты и внимание власти к проблемам начинающих предпринимателей - все это есть на Форуме. Очень жду следующего Форума и надеюсь принять участие!»



Юлия ТИТОВА,

руководитель первого в России благотворительного магазина «Спасибо»,
г.Санкт-Петербург.
«Я познакомилась с молодыми участниками этого события, узнала об их проектах, которые касаются непосредственно этого региона и представила свой опыт, который, я надеюсь, был полезен для участников форума.»



Павел БЕРМАН,

основатель коворкинг центра «Зона действия», г.Санкт-Петербург.
«Здесь очень хорошие ребята, которые готовы развиваться и хотят получать знания от практиков, и как раз этих практиков МЭФ и собирает. Я удивлен качеством, с которым сделан форум.»



Елена ЛЕЗЖЕВА,

аспирантка Института экономики КарНЦ РАН, участница научной площадки,
г.Петрозаводск,
«Очень интересные люди, доклады. Причем доклады хотя и разнопрофильные, каждый из них близко относится к теме научной площадки.»

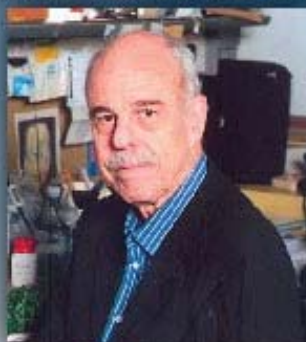


Валерия ПОСТОЛАКИЙ,

студентка, участница площадки «Молодежное предпринимательство», г.Петрозаводск
«МЭФ – это очень интересный опыт для меня, потому что я могу пообщаться с интересными молодыми людьми, поделиться новыми идеями. Вся информация, которая тут излагается – доступная и очень актуальная для современного человека.»

7th International Meeting Photosynthesis Research for Sustainability-2016

in honor of
Nathan Nelson and T. Nejat Veziroglu



1. Photosynthesis Research for Sustainability

- 1.1. Primary Processes of Photosynthesis
- 1.2. Structure, Function and Biogenesis of the Photosynthetic Apparatus
- 1.3. Photosystem II and Water Oxidation Mechanism
- 1.4. Energy Transfer and Trapping in Photosystems
- 1.5. Photosystem I and Bacterial Photosynthesis
- 1.6. Carbon Fixation (C3 and C4) and Photorespiration
- 1.7. Artificial and Applied aspects of Photosynthesis
- 1.8. Regulation of Photosynthesis and Environmental Stress
- 1.9. Systems Biology of Photosynthesis: Integration of Genomic, Proteomic, Metabolomic and Bioinformatic Studies
- 1.10. Photosynthesis Education
- 1.11. Emerging Techniques for Studying Photosynthesis including Neutron Scattering in Photosynthesis Research

2. Hydrogen Energy for Sustainability

- 2.1. Energy for the Future – Hydrogen economy
- 2.2. Elevating Climate Change
- 2.3. Biological Hydrogen Production
- 2.4. Hydrogenases
- 2.5. Proton Reduction Catalysts
- 2.6. Reduction of Carbon Dioxide
- 2.7. Artificial Photosynthesis for Hydrogen energy
- 2.8. Hydrogen Energy Education
- 2.9. Emerging Techniques for Studying of Hydrogen Energy

<http://photosynthesis2016.cellreg.org>



June 19–25, 2016

**Institute of Basic Biological Problems, RAS, Pushchino
Research Center of RAS, Moscow Region, Russia**



International Publishing House for scientific periodicals "Space"



Международный издательский дом научной периодики "Спейс"





Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» издается с 2000 г., выходит ежемесячно и распространяется по подписке через агентства «Роспечать», «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы», «Интерпочта-2003», «Артос-ГАЛ», «Деловая пресса», «ЕРМАК-ПРЕСС», а также через редакцию журнала.

Журнал включен в состав Международной научно-образовательной системы «Водород» (<http://www.hydrogen.ru>).

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» зарегистрирован в правительстве России в качестве СМИ, одобрен Организацией Объединенных Наций, включен в перечень ВАК, награжден Европейской Академией Естественных Наук медалью Рентгена, в 2000 и 2003 гг. награжден Президентом Международной ассоциации водородной энергетики (МАВЭ) академиком Т.Н. Везируглу денежной премией за достигнутые успехи, в 2008 году журнал награжден Премией «Российский Энергетический Олимп-2008».

Под эгидой журнала проведен ряд научных форумов:

- Первый Международный симпозиум
«Безопасность и экономика водородного транспорта» IFSSEHT-2000.
- Второй Международный симпозиум
«Безопасность и экономика водородного транспорта» IFSSEHT-2003.
- Первый Всемирный конгресс
«Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2006.
- Первая Международная конференция
«Водород и возобновляемые источники энергии» ICHRSE-2006.
- Третий Международный симпозиум
«Безопасность и экономика водородного транспорта» IFSSEHT-2006.
- Первый Международный симпозиум
«Водородные сенсоры и рекомбинаторы» ISHSR-2006.
- Национальный Российский семинар
«Получение альтернативных энергоносителей с помощью атомно-водородного цикла» АВЭ-2007.

Материалы всех мероприятий опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология».

Все статьи, поступающие в журнал, рецензируются, реферируются, в кратчайшие сроки согласуются с авторами и публикуются в журнале. Авторские коллективы лучших научных работ участвуют в конкурсах редколлегии и награждаются почетными дипломами, грамотами, призами и наградами, учрежденными Международной редколлегией журнала и одобренными ООН.

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (<http://isjaee.hydrogen.ru/>) приглашает руководителей и исполнителей проектов к публикации рукописей по результатам проведенных исследований и выполненным научно-техническим работ по следующим основным направлениям:

1. Технологии мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и гидросферы.
2. Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и электроэнергии.
3. Технологии новых и возобновляемых источников энергии.
4. Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров.
5. Технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов.
6. Технологии производства топлив и энергии из органического сырья.
7. Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом.
8. Технологии снижения риска и уменьшения последствий природных и техногенных катастроф.
9. Технологии создания мембран и каталитических систем.
10. Технологии водородной энергетики.
11. Нанотехнологии и наноматериалы.
12. Технологии создания энергоэффективных двигателей и движителей для транспортных систем.
13. Базовые и критические специальные и промышленные технологии.
14. Технологии обеспечения защиты и жизнедеятельности населения и опасных объектов при угрозах террористических проявлений.
15. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов.

Анонсы и Интернет-версии статей публикуются на сайте Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (<http://isjaee.hydrogen.ru/>) в разделе «Новости».

Электронные версии статей публикуются на сайте журнала с некоторой задержкой по времени (36 месяцев). Ежемесячно сайт журнала посещают читатели из 205 стран мира. Общее число посещений достигает 1 000 000 в год.

Авторские коллективы, выполнившие наиболее значимые работы, могут номинироваться на награждение высшей Международной наградой редколлегии журнала (орденом или медалью) по представлению руководителя головной организации-исполнителя работ.

Награды присуждаются в соответствии с решением Международной наградной комиссии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология».

Редколлегия оказывает содействие своим авторам в получении финансовой поддержки ведущих международных научных фондов, компаний и институтов, для чего публикует на страницах журнала краткое предложение по международному проекту.





International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology

The International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology has been published since 2000 on a monthly basis. The Journal is distributed by subscription through the Rospechat, Russian Press: Russian and Foreign Newspapers and Magazines, Interpochta-2003, Artos-GAL, Business Press, YERMAK-PRESS subscription agencies and through the Editorial Board of the Journal.

The Journal is part of International Scientific and Educational System "Hydrogen" (<http://www.hydrogen.ru>).

The International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology has been entered into the Mass Media Register of the Government of Russia, approved by the United National Organization, included in the List of the State Commission for Academic Degrees and Titles, awarded the Roentgen Medal by the European Academy of Natural Sciences. In 2000 and 2003 the Journal awarded a cash prize by President of International Hydrogen Energy Association Member of Academy T.N. Veziroglu for achievements, and in 2008 the Journal received the Prize of Russian Energy Olympus-2008.



A number of scientific forums have been conducted under the aegis of the Journal

- First International symposium of Safety and Economy of Hydrogen Transport IFSSEHT-2000.
- Second International symposium of Safety and Economy of Hydrogen Transport IFSSEHT-2003.
- First World Congress on Alternative Energy and Ecology WCAEE-2006.
- First International Conference on Hydrogen and Renewable Energy Sources ICHRSE-2006.
- Third International symposium of Safety and Economy of Hydrogen Transport IFSSEHT--2006.
- First international Symposium on Hydrogen Sensors and Recombiners ISHSR-2006.
- National Russian Workshop on Production of Alternative Energy Sources Using the Atomic Hydrogen Cycle AHE-2007

Proceedings of all these events have been published in the International Journal of Alternative Energy and Ecology.

All manuscripts received by the Journal are reviewed, confirmed by the authors and published in the Journal in the shortest possible time. Authors of the best scientific manuscripts participate in contests announced by the Editorial Board and awarded honorable diplomas and prizes established by the International Editorial Board of the Journal and approved by UNO.

The Editorial Board of the International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology (<http://isjaee.hydrogen.ru/>) invites managers and participants of current and completed projects to publish manuscripts presenting the results of accomplished research and development projects in the following areas:

1. Monitoring and prediction of atmosphere and hydrosphere conditions
2. Development of energy saving heat and power transportation, distribution and consumption systems
3. Advanced and renewable energy sources
4. Development and processing of polymers and elastomers
5. Development and processing of composite and ceramic materials
6. Energy and fuel processing from organic raw materials
7. Nuclear power, nuclear fuel cycle, safe management of radioactive waste and spent nuclear fuel
8. Risk reduction and mitigation of consequences of natural and technology-related catastrophes
9. Development of membranes and catalytic systems
10. Hydrogen energy
11. Nanotechnologies and nanomaterials
12. Development of energy efficient engines and propulsion devices for transport systems
13. Basic and critical special and commercial processes
14. Protection and life support of population and hazardous facilities under threat of terrorist acts
15. Processing and disposal of civilization-related waste

Announcements and Internet-versions of journal manuscripts are published on the web-site of the International Scientific Journal of Alternative energy and Ecology (<http://isjaee.hydrogen.ru/>) in the News section.

Electronic versions of the manuscripts are published on the Journal's web-site with some delay (36 months). Visitors of the Journal's web-site represent 205 countries worldwide. The total number of web-site visits is 1,000,000 per year.

Authors of the most significant papers can be nominated for the highest award of the Journal's International Editorial Board (order or medal) upon request submission by the head of the leading participating organization.

The awards are conferred in accordance with resolutions of the International Award Commission of the International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology.

The Editorial Board assists authors of published papers in getting international financial support of leading international scientific foundations and search for leading companies and institutes that specialize in the area of scientific interest for cooperation under international research and development projects.

Upon request of the authors, the Editorial Board publishes a free-of-charge summary of international project proposal in the Journal that helps the authors find foreign co-participants.



**ПЕРЕЧЕНЬ
необходимых материалов для публикации
в Международном научном журнале
«Альтернативная энергетика и экология»**

По тематике: _____

Тематика определяется в соответствии с Тематикой журнала Form36 с указанием номера раздела и секции (желательно определиться с тематикой, если есть затруднения у авторов, Редакция вправе самостоятельно определить тематику рукописи).

Авторов: _____**Статья:** _____

Для своевременного выхода журнала и быстрой публикации работ авторы должны предоставлять в редакцию материалы по перечню, приведенному в таблице ниже. Авторы должны заполнить знаками (+) или (-) графы в столбце «Наличие»

№ п/п	Материал	Наличие
1	Заявление	
2	Квитанция об оплате или платежное поручение	
3	Твердая копия рукописи статьи	
4	Электронная версия рукописи статьи	
5	Название статьи на русском языке	
6	Название статьи на английском языке	
7	УДК (PACS)	
8	Автор(ы) статьи	
9	Координаты организаций авторов (включая телефоны и e-mail)	
10	Рисунки (фотографии, схемы)	
11	Подписанные подписи на русском языке	
12	Подписанные подписи на английском языке	
13	Таблицы	
14	Названия таблиц на русском языке	
15	Названия таблиц на английском языке	
16	Ссылки в тексте на таблицы и рисунки	
17	Список литературы (библиография)	
18	Библиографические ссылки в тексте в соответствии со списком литературы	
19	Структурированность текста, наличие подзаголовков	
20	Аннотация на русском языке	
21	Аннотация на английском языке	
22	Реферат на русском языке	
23	Реферат на английском языке	
24	Резюме на каждого автора (если авторов не более 6) или на главного автора*	
25	Фотография автора (авторов)*	
26	Разрешение на опубликование в открытой печати (экспертное заключение)	
27	Интернет-сообщение на русском языке*	
28	Интернет-сообщение на английском языке*	
29	Соглашение авторов на публикацию статьи в журнале, на электронных ресурсах E-Library, сайте журнала (архив) и на CD – коллекция журнала	
30	Рецензии	
31	Сопроводительное письмо руководителя организации (или письмо автора)	
32	Акт проведенных испытаний (если в статье присутствует экспериментальная часть), подписанный участниками испытаний*	
33	Ходатайства*	

* Материалы, предоставляемые по желанию



К сведению авторов. Редакция Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» считает, что авторы, направляя рукопись в Редакцию, согласны передать учредителям и редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» право опубликовать рукопись на русском языке и в переводе на английском языке. Просим авторов прикладывать к направляемой рукописи Обязательство по форме, приведенной ниже. При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи.

Форма № 2-ISJAEЕ -2013

ОБЯЗАТЕЛЬСТВО

Автор(ы) статьи предоставляет (ют) издательству ООО НТЦ «ТАТА» на безвозмездной основе на срок действия авторского права, предусмотренного действующим законодательством РФ, исключительную лицензию на использование созданного Автором (ми):

Название рукописи на русском языке

Название рукописи на английском языке

1. *Фамилия, имя, отчество автора рукописи*
2. *Фамилия, имя, отчество автора рукописи*
3. *Фамилия, имя, отчество автора рукописи*

для использования в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» в пределах предусмотренных п.2ст.1270 ГК РФ.

В соответствии с п.2ст.1270 ГК РФ под использованием Статьи, понимается:

- воспроизведение Статьи или ее отдельной части на русском языке в любой материальной форме, в том числе на бумажном и электронном носителях в виде отдельного произведения и/или в составе Журнала(ов), и/или базах данных Издателя и/или иных лиц, по усмотрению Издателя;
- распространение Статьи или ее отдельной части на любом носителе на русском языке по всему миру в виде отдельного произведения и/или в составе Журнала(ов), и/или базах данных Издателя или иных лиц, по усмотрению Издателя;
- доведение Статьи или ее отдельной части до всеобщего сведения таким образом, что любое лицо может получить доступ к Статье из любого места и в любое время по собственному выбору (доведение до всеобщего сведения, в т.ч. через Интернет);
- право на перевод Статьи на английский язык;
- воспроизведение Статьи или ее отдельной части на английском языке в любой материальной форме, в том числе на бумажном или электронном носителе в виде отдельного произведения и/или в составе Журнала(ов), и/или на базах данных Издателя и/или иных лиц, по усмотрению Издателя;
- распространения Статьи на английском языке или ее отдельной части на любом носителе на английском языке по всему миру в виде отдельного произведения и/или в составе Журнала(ов), и/или базах данных Издателя или иных лиц, по усмотрению Издателя;
- доведение Статьи на английском языке или ее отдельной части до всеобщего сведения, таким образом, что любое лицо может получить доступ к Статье из любого места и в любое время по собственному выбору (доведение до сведения, в т.ч. через Интернет);
- сублицензирование (выдача разрешения) полученных прав по настоящему соглашению в целом или частичном виде для перевода, издания, распространения и доведения до всеобщего сведения на английском языке.

1. **Фамилия, имя, отчество автора рукописи** *подпись*
2. **Фамилия, имя, отчество автора рукописи** *подпись*
3. **Фамилия, имя, отчество автора рукописи** *подпись*



Главному редактору
Международного научного журнала
«Альтернативная энергетика и экология»
Гусеву Александру Леонидовичу

ЗАЯВЛЕНИЕ*

Раздел I. ПРОИЗВОЛЬНАЯ ФОРМА

Прошу (просим) рассмотреть возможность публикации рукописи «**НАЗВАНИЕ РУКОПИСИ**» авторов (ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ: должности, Фамилия Имя Отчество) в *Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология»* в сроки (указывается наиболее оптимальный срок публикации рукописи).

****Материал представлен в электронном виде по E-mail в соответствии с требованиями Правил публикации Form16 - ISJAEЕ и Form1-ISJAEЕ. Твердые копии документов и окончательный вариант электронной версии (CD) будут направлены в Редакцию в месячный срок.**

Раздел II. ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ ФОРМА

Авторы (фамилия, имя, отчество), должность, полный титул для представления	1. 2. 3. 4. 5.
Наименование организации (если рукопись представляется от организации)	
Название статьи (на русском языке)	
Название статьи (на английском языке)	
Ответственный автор (ФИО, адрес, телефоны, факс, E-mail)	
Адрес, мобильный телефон и ФИО ответственного лица для получения оттисков опубликованной статьи	
Полные платежные реквизиты для оплаты предусмотренных в Правилах позиций по подготовке рукописи к печати и печати, а также для получения счета для получения необходимого количества экземпляров журнала с публикацией	
Бронирование необходимого количества печатных версий журнала с авторской публикацией	
Подписка на журнал (подписан, планирую, не планирую)	
Подписка на электронную версию журнала на CD на полугодие, год, на все выпуски журнала	
Включение в базу данных для распространения (да, нет)	

Подписи авторов:

* Заявление по форме Form01-ISJAEЕ обязательно для авторов и авторского коллектива независимо от наличия Сопроводительного письма руководителя организации или автора. Информация по Разделу II не может изменяться на протяжении рассмотрения рукописи и на этапе подготовки рукописи к публикации (за исключением особых случаев). Информация по Разделу II используется для оформления Справок (Приоритетная справка, Справка об опубликовании и т.д.).

** Если материал представлен обычной почтой в твердой копии и в электронной версии на CD, то сообщается E-mail Ответственного автора (для переписки). Если E-mail отсутствует, переписка ведется обычной почтой.

*** Если авторы не могут подписать Заявление - командировка, авторы из разных мест, - допускается электронная подпись (ответственность за согласие автора опубликовать материал и достоверность подписи несет Ответственный автор).



Правила публикации и порядок прохождения процедуры рецензирования, реферирования, экспертизы и публикации (2015-2016 годы)

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Каждая рукопись подвергается обязательному рецензированию трех рецензентов из числа рецензентов Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» и двух рецензентов из числа приглашенных Редколлегий.

Каждая статья проходит этап предварительного рецензирования и итогового рецензирования.

В целях обеспечения наиболее качественной предпечатной подготовки и предварительного рецензирования, а также своевременного выкупа тиражей и их распространения все публикации в журнале осуществляются на платной основе, за исключением п.п. 7, 10, 11, 14 Раздела 6.

Раздел 1. Порядок предварительного рецензирования

Каждая рукопись регистрируется Ответственным секретарем Редколлегии в Реестре учета поступающих рукописей с присвоением четырехзначного номера, например, Рег. № 0687 от 23 августа 2009 года. После регистрации рукописи в адрес автора-корреспондента направляется Приоритетная справка по форме **Form 16 ISJAEE**. Приоритетная справка уведомляет авторский коллектив о регистрации рукописи и о факте международного приоритета рукописи. После рассмотрения рукописи главным редактором и редакцией сопроводительные материалы и рукопись передаются для проведения Формальной экспертизы в соответствующее подразделение Редакции Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология». В дальнейшей переписке авторы и редакция ссылаются на Регистрационный номер.

По завершению процедуры Формальной экспертизы и выработки решения автору-корреспонденту направляется форма **Form 17 ISJAEE**, в которой определяется **Статус (2)** рукописи, в соответствии с принятым в редакции Перечнем статусов формы **Form 17 ISJAEE**: 2/1 – представленные материалы полностью соответствуют Правилам редколлегии; 2/2 – отсутствует название статьи на английском языке; 2/3 – отсутствует УДК (PACS); 2/4 – отсутствуют координаты организаций авторов (включая телефоны и e-mail); 2/5 – отсутствуют подрисовочные подписи на английском языке; 2/6 – отсутствуют названия таблиц на английском языке; 2/7 – отсутствуют ссылки в тексте на таблицы и рисунки; 2/8 – отсутствует список литературы (библиография); 2/9 – отсутствуют библиографические ссылки в тексте в соответствие со списком литературы; 2/10 – отсутствует аннотация на русском языке; 2/11 – отсутствует аннотация на английском языке; 2/12 – отсутствует реферат на русском языке; 2/13 – отсутствует реферат на английском языке; 2/14 – отсутствует: резюме на каждого автора (если авторов не более 6) или на главного автора*, фотография автора (авторов)*; 2/15 – отсутствует: разрешение на опубликование в открытой печати (экспертное заключение); 2/16 – отсутствует: Интернет-сообщение на русском языке, Интернет-сообщение на английском языке; 2/17 – отсутствует: Соглашение авторов на публикацию статьи в журнале; 2/18 – отсутствует: Сопроводительное письмо руководителя организации (или письмо автора); 2/19 – отсутствует: Акт проведенных испытаний, подписанный участниками испытаний.

Регистрационный Редакционный номер рукописи на этом этапе усложняется добавлением к нему номера статуса через знак «/»: например, если рукописи присвоен статус 2/1, то регистрационный номер будет выглядеть следующим образом: Рег. № 0687/2/1 от 23 августа 2009 года. В форме Form 17 ISJAEE сообщается об ориентировочной дате публикации рукописи.

Далее авторские материалы рукописи передаются в Совет Рецензентов и Экспертный Совет.

По завершению процедуры экстренного рецензирования и получения положительного решения Совета Рецензентов и Экспертного Совета статья будет опубликована в журнале.

После завершения процедуры рецензирования и выработки решения в Международном Совете Рецензентов Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» автору-корреспонденту направляется форма **Form 18 ISJAEE**, в которой сообщается, что по результатам рецензирования рукописи присвоен **Статус (3) по Form 18 ISJAEE**. Перечень статусов формы **Form 18 ISJAEE**: 3/2 – научная новизна сомнительна; 3/3 – научное значение работы сомнительно; 3/4 – научный результат соответствует современному состоянию науки, работа достойна финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами; 3/5 – научный результат превосходит современное состояние науки, работа достойна финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами; 3/6 – научный ре-



зультат существенно превосходит современное состояние науки, работа достойна финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами; 3/7 – научный результат превосходит современное состояние науки и может обеспечить прорыв в данном направлении науки, работа достойна финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами; 3/8 – важнейшая научная работа, достойная финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами; 3/9 – наиважнейшее открытие, способное изменить весь ход развития науки, достойная финансирования Международным сообществом и рекомендации Редколлегии для финансирования Международными Научными Фондами

После этапа рецензирования рукопись передается в **Совет Экспертов** для оценки технического уровня разработки.

После прохождения экспертизы в Международном **Совете Экспертов** и выработки решения рукописи присваивается **Статус (4)** в соответствии с Перечнем статусов формы **FORM 19 ISJAEЕ**: 4/2 – техническая реализация сомнительна, 4/3 – техническая реализация возможна, но положительный эффект сомнителен, 4/4 – техническая реализация возможна и технический результат удовлетворительный, 4/5 – технический результат соответствует лучшим современным мировым образцам, 4/6 – технический результат превосходит современный Мировой уровень техники, 4/7 – выдающаяся разработка, технический результат, которой может обеспечить прорыв в данном направлении техники, 4/8 – важнейшая разработка, достойная немедленного финансирования Международным сообществом и технический результат принесет значительную пользу человечеству, 4/9 – наиважнейшее открытие, технический результат, которого способен изменить весь ход развития техники.

В форме также уточняется ориентировочная дата публикации.

После принятия окончательного решения о возможности публикации рукописи в адрес автора-корреспондента направляется **Решение Редакционного Научного Совета FORM 20 ISJAEЕ**.

В форме сообщается о том, что рукопись прошла процедуру рецензирования в Международном Совете Рецензентов (научное качество) и научно-техническую экспертизу (техническая реализуемость) в Международном Совете Экспертов Редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная Энергетика и Экология». В этой же форме сообщается об оценке качества рукописи и об научно-технической ценности идеи или концепции (устройства). Рукописи присваивается один из статусов формы **FORM 20 ISJAEЕ** и сообщается об окончательной дате публикации. Перечень статусов формы **FORM 20 ISJAEЕ**: А – печать в ближайших номерах, Б – печать после устранения всех замечаний, В – печать после получения от авторского коллектива всех запрашиваемых материалов.

После опубликования рукописи автору-корреспонденту направляется **Свидетельство об опубликовании** по **FORM 21 ISJAEЕ**, в котором рукописи присваивается **Статус (5)** по форме **FORM 21 ISJAEЕ**.

Перечень статусов формы **FORM 21 ISJAEЕ**: α – рекомендовать в Наградном комитету Редколлегии наградить авторский коллектив Орденом Редколлегии за многолетнюю научную работу, позволившую получить выдающийся научный результат, β – рекомендовать в Наградном комитету Редколлегии наградить авторский коллектив Медалью Редколлегии за многолетнюю научную работу, позволившую получить значительный научный результат, γ – рекомендовать Наградному комитету Редколлегии наградить авторский коллектив Дипломом Редколлегии за многолетнюю научную работу, позволившую получить высокий научный результат.

Если по результатам рецензирования и научно-технической экспертизы получена отрицательная оценка, то в адрес автора-корреспондента направляется **FORM 13 ISJAEЕ**, в которой сообщается о **Статусе (13)** в соответствии с Перечнем статусов формы **FORM 13 ISJAEЕ**: 13-1 – отклонить без возможности дальнейшего рассмотрения рукописи в связи с большим объемом нарушений Правил оформления рукописи, 13-2 – отклонить с возможностью авторской переработки рукописи с сохранением Редакционного номера, но с отсрочкой публикации, 13-3 – отклонить из-за нарушения приоритета или существенного заимствования материала без ссылок, 13-4 – отклонить в связи с существенным нарушением основных законов природы.

Итоговое рецензирование

После этапа предварительного рецензирования материалы рукописи выкладываются на закрытом электронном ресурсе с правом доступа ограниченного круга лиц из числа Международного Научного Совета или ограниченный круг лиц из числа Международного Научного Совета извещается Специальным Бюллетенем о материалах рукописей, принятых к публикации и получивших оценки рецензентов и экспертов. На этапе итогового рецензирования (срок 10 дней) результаты предварительного рецензирования могут быть пересмотрены Международным Научным Советом, о чем в течение 10 дней извещается автор-корреспондент.

В случае возникновения спорных ситуаций по научным вопросам рукопись передается на рассмотрение в **Совет рецензентов** Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология». В случае возникновения спорных ситуаций по возможности технического воплощения идеи, опубликованной в рукописи, последняя передается в **Совет экспертов** Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология».

Срок публикации каждой рукописи **не превышает 3 месяцев**. В случае наличия рекомендательного письма одного из членов Редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» может быть сокращено время рассмотрения рукописи **до 2 месяцев**. Срок публикации рукописей, направленных на кон-



курс, проводимый Редколлегией, **не превышает 2 месяцев**. Срок публикации заказных научных обзоров **не превышает 2 месяцев**.

В любом случае **все рукописи**, направляемые в журнал, рецензируются и реферируются в известных международных научных изданиях.

Рукописи в журнале публикуются на русском и на английском языках. Каждой рукописи, поступившей в Редакцию присваивается редакционный номер и дата поступления.

Журнал публикует исключительно оригинальные статьи. Автор несет полную ответственность за соблюдение этого требования.

Раздел 2. Порядок представления рукописей

Для своевременного выхода журнала убедительно просим соблюдать следующие правила оформления рукописей:

1. Рукопись представляется как в машинописном, так и в электронном виде. Бумажный вариант рукописи представляется в 1 экземпляре, который обязательно подписывается авторами на обороте.

Объем рукописей:

- краткие сообщения – до 7 страниц (1800 печатных знаков),
- объем статей, как правило, не должен превышать 12 страниц,
- письма в редакцию – до 4 страниц,
- объем научных обзоров – не более 40 страниц.

2. Рукопись сопровождается:

- сопроводительным письмом руководителя организации, представляющей рукопись, оформленным экспертным заключением или другим документом, разрешающим опубликование в открытой печати (1 экз.), утвержденным руководителем организации и заверенным гербовой печатью. Экспертное разрешение представляют только авторы из России;

- компакт-диск или дискетой, содержащей обязательный пакет электронных файлов, перечисленных в разделе III.

3. Текст аннотации на русском и английском языках печатается шрифтом Times New Roman (12 кегль) в одном файле в следующем порядке: наименование статьи, авторы, наименование организации, аннотация на русском языке; далее, через 2 строки, в той же последовательности – на английском языке. Аннотация излагается в индикативной форме, в состав аннотации в обязательном порядке должны входить: область исследования (2-3 предложения), теоретические положения (5-6 предложений), экспериментальные исследования (6-7 предложений), основные результаты работы (4-5 предложений), предполагаемые потребители результата (2-3 предложения).

Аннотация также публикуется на сайте международного научного информационного портала «Водород» (на русском и английском языках).

4. Текст авторского резюме (15 строк) на русском и английском языках печатается шрифтом Times New Roman (10 кегль) должен содержать: место работы, должность, образование, научное звание, ученая степень, награды и научные премии, профессиональный опыт, основной круг научных интересов, количество публикаций каждого из авторов. Желательно включить: ORCID, индекс Хирша, Research ID, SPIN, и другие наукометрические показатели.

5. Фотографии авторов для резюме в формате TIFF или JPEG. Фотографии авторов представляются в обязательном порядке.

6. Текст реферата (одна страница) для опубликования в реферативных журналах (РЖ) ВИНИТИ, «Письма в журнал «Альтернативная энергетика и экология»» (на английском языке).

Параметры страницы:

- **формат** A4 (210 × 297 мм);

- **межстрочный интервал** полуторный;

- **шрифт** Times New Roman, (12 кегль) в одном файле в следующем порядке: наименование статьи, авторы, наименование организации, реферат на русском языке; далее, через 2 строки, в той же последовательности — на английском языке.

7. Интернет-сообщение для размещения сигнальной информации на сайтах Информационного портала «Водород» и на сайтах информационной сети, посвященной энергетике и экологии. Сообщение размером не более одной страницы излагается в произвольной форме:

- **формат** A4 (210 × 297 мм);

- **межстрочный интервал** полуторный;

- **шрифт** Times New Roman (12 кегль).

Сообщение может включать фотографии и графики.



Раздел 3. Оформление рукописи

• Редколлегия рекомендует авторам обзоров и статей структурировать представляемый материал, используя подзаголовки (например: ВВЕДЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ).

• текст материала для публикации должен быть тщательно отредактирован автором, следует избегать повторов, не следует без необходимости подробно описывать иллюстративный материал;

• текст должен быть напечатан на белой бумаге:

▪ формат А4 (210 × 297 мм);

▪ межстрочный интервал полуторный;

▪ шрифт Times New Roman (12 кегль).

Рукопись может включать фотографии и графики.

Текст рукописей оформляется в следующей последовательности:

▪ индекс универсальной десятичной классификации (УДК или PACS);

▪ название статьи на русском и на английском языке (прописными буквами без кавычек, кегль 14 полужирный, выравнивание по центру; переносы не допускаются, точка в конце строки не ставится, подчеркивание не используется);

▪ авторы (инициалы, фамилия, кегль 14 полужирный курсив, выравнивание по центру, точка в конце строки не ставится)

▪ название организации, адрес, город, страна, индекс, телефон, факс, e-mail (кегль 12, выравнивание по центру. Если авторы — представители различных организаций, то используется метод надстрочных ссылок, например: А. В. Иванов, Ю. С. Седов*);

▪ заголовок раздела (кегль 14, выравнивание по левому краю, точка не ставится);

▪ текст статьи: шрифт 12, абзацный отступ 1 см, выравнивание по формату;

▪ подзаголовок (шрифт курсивный, кегль 14, выравнивание по левому краю);

▪ список литературы (шрифт обычный, кегль 14, выравнивание по центру).

При написании статьи используются общепринятые термины, единицы измерения и условные обозначения, единообразные по всей статье. **Расшифровка всех(!) используемых авторами обозначений дается при первом употреблении в тексте.**

При наборе статьи на компьютере все латинские обозначения физических величин (A , I , d , h и т. п.) набираются курсивом, греческие обозначения, названия функций (β , $\sin$, $\exp$, $\lim$), химических элементов (H_2O) и единиц измерения (MBT/cm^2) — прямым (обычным) шрифтом. Символы ($\Re$, φ , $\otimes$, $\in$ и т. п.) оговариваются на полях рукописи.

Таблицы, рисунки, фотографии (только черно-белые) размещаются внутри текста и имеют сквозную нумерацию по статье (не по разделам!) и собственные заголовки. Буквенно-цифровая нумерация ($1a$, $2b$) нежелательна.

Названия всех рисунков, фотографий и таблиц приводятся на русском и на английском языках!!!

Нумерация обозначений на рисунках дается по порядку номеров по (против) часовой стрелки (для чертежей) или сверху вниз (снизу вверх). Файлы иллюстраций предоставляются в формате TIFF или BMP (максимальное качество) с разрешением не менее 300 dpi.

Формулы создаются с помощью встроенного редактора формул (Math Type, Microsoft Equation) с нумерацией в круглых скобках (2), выравниваются по центру; **расшифровка всех обозначений (букв) в формулах дается в порядке упоминания в формуле.**

Формулы должны быть аккуратно набраны на компьютере.

Во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам использовать в формулах буквы латинского, греческого и других (не русских) алфавитов;

Оформление литературных ссылок (списка литературы):

Все литературные ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках, расположенными в порядке их упоминания в тексте [3].

Библиографические ссылки в списке литературы располагаются в той последовательности, в какой упоминаются в тексте, и оформляются по следующим правилам:

▪ **для книг:** фамилия и инициалы автора (ов), название книги, место издания, издательство, год (для трудов конференций — город, страна, год). Например: Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1988. Или: Elton R. C. X-Ray Lasers. Boston: Academic Press, 1990;

▪ **для статей** в журнале, сборнике, газете: фамилия и инициалы автора(ов), название статьи, название журнала (сборника), год, том, номер (или номер выпуска), страницы. Например: Полякова А. Л., Васильев Б. М., Купенко И. Н. и др. Изменение зонной структуры полупроводников под давлением // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 9, № 11. С. 2356–2358. Или: Афанасьев А. М. Оптимизация распределения энерговыделения в реакторе с помощью «советов оператору» // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика и техника ядерных реакторов. 1986. Вып. 2. С. 32–36. Или: Mezain I. H. Rolling circuit boards improves soldering // Electronics. 1977. Vol. 34, No. 16. P. 193–198;

▪ **для диссертаций и авторефератов диссертаций** кроме фамилии автора и его инициалов следует указать название диссертации, степень, место защиты (город) и год; для препринтов — название, место издания, год, номер.



Например: Горшкова Т. И. Термодинамические свойства и применение некоторых сплавов церия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1976;

■ **для патентной документации:** вид патентного документа (авторское свидетельство или патент), номер, название страны, выдавшей документ, индекс международной классификации изобретений, или индекс международной классификации промышленных образцов, или индекс международной классификации товаров и услуг, название патента (а. с.), авторы, название издания, опубликовавшего документ, год и номер издания. Например: А. с. 100970 СССР МКИЗ В 251 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа валов/Ваулин В. С., Кенайкин В. Г. // Открытия. Изобретения. 1983. № 11.

При необходимости в заголовке библиографической ссылки на работу четырех и более авторов могут быть указаны имена всех авторов или первых трех с добавлением слов «и др.».

В списке литературы инициалы должны стоять после фамилий.

Раздел 4. Правила представления электронной версии материалов

Автор (корреспондент) должен направить в адрес главного редактора (E-mail: gusev@hydrogen.ru) обязательный пакет электронных файлов.

Перечень обязательного пакета электронных файлов:

1. Рукопись

Файл обозначается следующим образом (пример): **Article#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300).**

Где **Article#1** – обозначает номер рукописи, присвоенный автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

2. Аннотация

Файл обозначается следующим образом: **Summary#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300).**

Где **Summary#1** – обозначает принадлежность аннотации к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

3. Реферат

Файл обозначается следующим образом: **Abstract#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Abstract#1** – обозначает принадлежность реферата к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

4. Резюме

Файл обозначается следующим образом: **Resume#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Resume#1** – обозначает принадлежность резюме к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

5. Рисунки

Файл обозначается следующим образом: **Pictures#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Pictures #1** – обозначает принадлежность фотографий и рисунков к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

6. Разрешение

Файл обозначается следующим образом: **Sanction#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Sanction#1** – обозначает принадлежность разрешения на право открытой публикации рукописи к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;



Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

7. Интернет-сообщение

Файл обозначается следующим образом: **Internet#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Internet#1** – обозначает принадлежность **Интернет-сообщения** к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

8. Соглашение

Файл обозначается следующим образом: **Agreement#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Agreement#1** – обозначает принадлежность PDF-версии Соглашения к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

9. Форма передачи рукописи и материалов для публикации - Form#1

Файл обозначается следующим образом: **Form#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Form#1** – обозначает принадлежность PDF-версии **Формы** передачи рукописи и материалов для публикации (MANUSKRIFT TRANSMITTAL FORM) к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

10. Фотографии

Файл обозначается следующим образом: **Fotos#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Fotos#1** – обозначает принадлежность фотографий к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

11. Рецензии

Файл обозначается следующим образом: **Reviews#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Reviews#1** – обозначает принадлежность PDF-версии рецензии к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

12. Ключевые слова

Файл обозначается следующим образом: **Keywords#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Keywords#1** – обозначает принадлежность **списка ключевых слов** к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).

13. Сопроводительное письмо руководителя организации (или письмо автора, если автор – частное лицо).

Файл обозначается следующим образом: **Letter#1. Ivanov I.I. Hydrogen detectors. (1300)**

Где **Letter#1** – обозначает принадлежность PDF-версии письма руководителя организации к конкретной рукописи с номером, присвоенным автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе);

Ivanov I.I. – фамилия первого автора и инициалы;

Hydrogen detectors – первые два слова из названия рукописи;

(1300) – номер тематического направления или тематической секции из **Тематики журнала** (Приведена в конце каждого номера журнала).



ВНИМАНИЕ!!!

Вместе с электронной версией всех перечисленных документов необходимо направить в редакцию оригиналы всех документов обычной почтой заказным письмом по след адресу: 607183, г. Саров Нижегородской обл., а/я 687.

Редколлегия обращает внимание авторов на то, что несоблюдение приведенных выше правил может задержать публикацию материала и привести к отклонению рукописи от процесса дальнейшего рассмотрения!!! Отклоненные редколлегией рукописи (в бумажном и электронном виде) авторам не возвращаются.

В случае отклонения рукописи автор может в течение трех месяцев направить в редакцию уведомление и исправленный вариант в соответствии с требованиями редакции (при этом за рукописью сохраняется регистрационный номер), а также восстанавливается очередь публикации.

Раздел 5. Обязательства Редакции перед Высшей Аттестационной КомиссиейРедакция обязуется обеспечивать:

1. Наличие института рецензирования (для экспертной оценки рукописей). Обязательное предоставление редакцией рецензий по запросам авторам рукописей и экспертным советам в Высшую Аттестационную Комиссию Российской Академии Наук.

2. Информационную открытость издания.

Наличие и развитие сетевой версии журнала в Интернете по адресу <http://isjaee.hydrogen.ru/>. Аннотации статей, ключевые слова, информация об авторах должны находиться в свободном доступе в Интернете на русском и английском языках, полнотекстовые версии статей в свободном доступе или доступными только для подписчиков, но не ранее чем через год после выхода материала.

3. Регулярное предоставление информации об опубликованных статьях по установленной форме в систему Российского индекса научного цитирования.

4. Обязательное указание состава редакционной коллегии или совета с указанием учёной степени и учёного звания на сайте научного периодического издания.

5. Обязательное указание мест работы всех авторов и контактной информации для переписки.6. Строгая периодичность.

7. Наличие пристатейных библиографических списков у всех статей в формате, установленном журналом из числа предусмотренным действующим ГОСТом.

8. Наличие ключевых слов на русском и на английском языках для каждой публикации.9. Наличие и строгое соблюдение опубликованных правил представления рукописей авторами.10. В случае отказа в публикации статьи редакция отправляет автору мотивированный отказ.12. Наличие ISSN 1608-8298.

13. Наличие подписного индекса: ОАО «Роспечать» 20487, Объединенного каталога «Пресса России» 41935, Каталога российской прессы "Почта России".

14. Развивать специализацию: по химии, по энергетике, по наукам о Земле, по инженерно-агропромышленным специальностям.

Раздел 6. Стоимость и порядок оплаты публикаций

Стоимость публикации рукописи складывается из: А – предпечатной подготовки, экспертизы материалов и рецензирования, а также из Б – стоимости публикации. Стоимость публикации рукописи составляет 20% от стоимости экспертизы и рецензирования рукописи, а также стоимости предпечатной подготовки (литературная обработка, графическая обработка, компьютерная верстка, работа переводчика): Б=0,2 А.

Предварительное рецензирование и предпечатную подготовку рукописей физических лиц и организаций, являющихся **резидентами** РФ, осуществляет предприятие ООО Научно-инновационный центр «Криос»

Предварительное рецензирование и предпечатную подготовку рукописей физических лиц и организаций, являющихся **нерезидентами** РФ, осуществляет предприятие ООО Научно-технический центр «ТАТА».

Оплата нерезидентами РФ производится на валютные счета НТЦ «ТАТА» в удобной для них валюте: в рублях, долларах или евро (по курсу ЦБ РФ) на день платежа на расчетные счета Научно-технического центра «ТАТА».

Порядок оплаты публикаций

1. Стоимость подготовки публикации рукописи с 01 июля 2014 года составляет:
 - для физических лиц – 25 € за страницу (для авторов из России в рублях по курсу ЦБ);
 - для ВУЗов – 30 € за страницу (для авторов из России в рублях по курсу ЦБ);
 - для научно-исследовательских институтов РАН – 20 € за страницу (в рублях по курсу ЦБ);
 - для предприятий, относящихся к малым формам – 40 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для министерств регионального уровня – 30 € за страницу (для организаций из России в рублях по курсу ЦБ);

- для министерств федерального уровня – 40 € за страницу (для организаций из России в рублях по курсу ЦБ);
 - для акционерных обществ – 40 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для научно-исследовательских предприятий – 40 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для государственных промышленных предприятий – 40 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для публикации материалов, выполненных на контрактной основе – 25 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для публикации материалов, выполненных в рамках международных контрактов – 25 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для публикации материалов Национальных и Федеральных центров – 45 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
 - для публикации материалов ФГУП – 45 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ).
 - для пенсионеров – скидка 25%;
 - для инвалидов 1 группы – скидка 30%;
 - для инвалидов 2 группы – скидка 20%;
 - для инвалидов 3 группы – скидка 10%;
 - для членов Международной Ассоциации Альтернативная Энергетика и Экология – бесплатно
 - для подписчиков – физических лиц – бесплатно.
- Студенты и аспиранты могут быть освобождены от оплаты по их заявлению в адрес Редакции и на основании Решения Редакции.

Физические лица и организации, являющиеся нерезидентами РФ, перечисляют оплату публикаций на валютные счета в удобной для них валюте: в долларах или евро (по курсу ЦБ РФ) на день платежа на один из расчетных счетов предприятий: Научно-технический центр «ТАТА», ООО Научно-инновационный центр «Криос», ООО Научно-инновационный центр «Лаборатория технологий безопасности», ООО Научно-Технологический центр «Саровские лаборатории сенсорики», которые совместно с Научно-техническим центром «ТАТА», участвуют в процессах: рецензирования и экспертизы рукописей, а также подготовки рукописей к публикации.

2. Данная стоимость определена для публикаций, содержащих:

- объем страниц текста (1800 печатных знаков) – до 7 включительно;
- количество рисунков в рукописи – до 7 включительно;
- количество фотографий (включая фото автора) – до 7 включительно.

3. При превышении указанных параметров оплата производится с применением следующих коэффициентов (К):

- объем страниц свыше 7 – $K = 1,25$ за каждую последующую страницу;
- количество рисунков свыше 7 – 20 € за каждый дополнительный рисунок (для ВУЗов – 10 € за рисунок, для научно-исследовательских институтов РАН – 10€)
- для ВУЗов – 20 € за страницу (для российских ВУЗов в рублях по курсу ЦБ);
- для научно-исследовательских институтов РАН – 20€ за страницу (в рублях по курсу ЦБ);

4. Стоимость публикаций, носящих **обзорный характер**, составляет при объеме до 20 страниц включительно:

- для физических лиц – 20 € за страницу (для авторов из России в рублях по курсу ЦБ);
- для ВУЗов – 25 € за страницу (для российских ВУЗов в рублях по курсу ЦБ);
- для научно-исследовательских институтов РАН – 25€ за страницу (в рублях по курсу ЦБ);
- для министерств регионального уровня - 30 € за страницу (для организаций из России в рублях по курсу ЦБ);
- для министерств федерального уровня - 40 € за страницу (для организаций из России в рублях по курсу ЦБ);
- для предприятий, относящихся к малым формам – 25 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для акционерных обществ - 45 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для научно-исследовательских предприятий – 40 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для государственных промышленных предприятий – 45 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для публикации материалов, выполненных на контрактной основе – 30 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для публикации материалов, выполненных в рамках международных контрактов – 35 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для публикации материалов ФГУП – 50 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ).

- для публикации материалов Центров (национального или федерального уровня) – 50 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- для пенсионеров – скидка 30%;
- для инвалидов 1 группы – скидка 30%;
- для инвалидов 2 группы – скидка 20%;
- для инвалидов 3 группы – скидка 10%;

Студенты и аспиранты могут быть освобождены от оплаты по их заявлению в адрес Редакции и на основании Решения Редакции.

Редколлегия публикует вне очереди со сроком рецензирования, предварительной подготовки и опубликования рукописи - 14 дней и на бесплатной основе авторов рукописей, имеющих индекс Хирша ≥ 15 .

Редколлегия не публикует авторов работ, имеющих возраст более 30 лет с индексом Хирша менее 3.

– при превышении объема страниц свыше 20 – $K = 1,5$.

Физические лица и организации, являющиеся нерезидентами РФ, перечисляют оплату публикаций на валютные счета в удобной для них валюте: в долларах или евро (по курсу ЦБ РФ) на день платежа на расчетные счета Научно-технического центра «ТАТА» или ООО Научно-инновационный центр «Криос».

5. Стоимость статей рекламного характера составляет 200 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ).

Стоимость статей рекламного характера (**цветные странички**) составляет 800 € за страницу (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ).

Физические лица и организации, являющиеся нерезидентами РФ, перечисляют оплату публикаций на валютные счета в удобной для них валюте: в долларах или евро (по курсу ЦБ РФ) на день платежа на расчетные счета Научно-технического центра «ТАТА» или ООО Научно-инновационный центр «Криос».

6. Стоимость Специального выпуска журнала (Заказанного организацией) составляет:

- объем до 100 страниц включительно – 3000 € (для российских предприятий в рублях по курсу ЦБ);
- объем от 101 до 150 страниц включительно – $K = 0,8$ (за превышающий объем);
- объем от 151 до 200 страниц включительно – $K = 0,6$ (за превышающий объем);
- объем свыше 200 страниц – $K = 0,4$ (за превышающий объем);
- специальный выпуск в многотомном варианте – $K = 0,6$ за каждый последующий том;
- специальный выпуск в полноцветном варианте – $K = 2$.

Физические лица и организации, являющиеся нерезидентами РФ, перечисляют оплату публикаций на валютные счета в удобной для них валюте: в долларах или евро (по курсу ЦБ РФ) на день платежа на расчетные счета Научно-технического центра «ТАТА» или ООО Научно-инновационный центр «Криос».

7. От оплаты за публикации освобождаются: **Нобелевские лауреаты; академики РАН; ректоры ВУЗов; руководители: НИИ, научных Центров; авторы рукописей, имеющие индекс Хирша ≥ 20 ; члены Международной Ассоциации Альтернативная Энергетика и Экология, физические лица, являющиеся подписчиками журнала (годовая подписка).**

8. При подаче рукописи академики РАН, ректоры ВУЗов, НИИ, Научных Центров, студенты, аспиранты и пенсионеры обязаны представить справку, заверенную в организации.

9. При подаче рукописи пенсионеры обязаны предоставить копию пенсионного удостоверения.

10. Любой автор или авторский коллектив имеет право обратиться в редакцию журнала с мотивированным ходатайством об освобождении (частичном освобождении на 25% - 30%) от оплаты за публикацию. Решение об освобождении от оплаты принимается Главным редактором журнала. При освобождении от оплаты срок публикации рукописи может быть продлен до 4 месяцев.

11. Документы об оплате (платежное поручение, квитанция) предоставляются вместе с материалами рукописи.

12. В случае необходимости отсрочки платежа за публикацию рукописи автор или авторский коллектив предоставляет в редакцию журнала письмо с просьбой об отсрочке платежа и гарантией оплаты в определенные сроки.

13. Публикации членов Научного Совета Редколлегии и рецензентов, а также авторов, имеющих рекомендации членов Научного Совета Редколлегии могут осуществляться на бесплатной основе или с частичной оплатой 50% (По Решению Редколлегии и Редакции журнала).

14. Авторские коллективы, среди которых есть Нобелевские лауреаты, полностью освобождаются от оплаты публикаций.

Предварительное рецензирование и предпечатную подготовку рукописей осуществляет предприятие ООО Научно-инновационный центр «Криос»



ООО Научно – Инновационный Центр «Криос»

Адрес: 607181, Нижегородская область, г. Саров, ул. Московская, д. 29, офис 311

тел./факс: (83130) 6-31-07, 9-07-08 тел. (83130) 9 - 18- 46

Для расчетов в рублях:

Образец заполнения платежного поручения

ИНН 5254483520	КПП 525401001		
Получатель ООО Научно – Инновационный Центр «Криос»		Сч. №	40702810300000002650
Банк получателя ИНН 7701000940 КПП 525402001		БИК	042204721
ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров		К/Сч. №	30101810200000000721

Дополнительные возможности оплаты

Вы можете также осуществить платеж через систему WebMoney

Кошелек в рублях (Рубли, РФ): R970392195433

Кошелек в долларах: (Доллары США): Z329674429334

В переводе необходимо указать: «За предпечатную подготовку рукописи №..... и ее публикацию»

Просьба к авторам!

В целях ускорения согласования гранок, просьба к авторам, предоставлять максимально возможные каналы связи для быстрой связи Редакции с автором и авторским коллективом (мобильный телефон, скайп, факс, электронную почту и т.д.). Если у автора-корреспондента предвидятся командировки, отпуск и другие неотложные дела, просьба своевременно в письменном виде уведомить Редакцию о назначении ответственного лица для согласования гранок статей.





I. ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА



1. Солнечная энергетика

А.Штейнфельд (Швейцария, Цюрих, Швейцарский федеральный институт технологий) (МРК)
Г.И. Исаков (Азербайджан, Баку, Институт физики НАН) (ЗГР)
И.Г. Хидиров (Узбекистан, Ташкент, Институт ядерной физики НАН Узбекистана) (МРК)
С.Геруни (Армения, Ереван, Ереванский гос. ун-т) (МНКСР)
С.М. Раза (Пакистан, Кветта, Университет Белуджистана) (МРК)
С.З. Ильяс (Пакистан, Кветта, Университет Белуджистана) (МРК)
А.М. Пенджиев (Туркменистан, Ашхабат-32, Туркменский политехнический институт) (МРК)
В.Ф. Гременок (Белоруссия, Минск, Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников) (МНКСР)
В.А. Бутузов (Россия, Краснодар, ОАО «Южгеотепло»)

- 1-1-0-0 История солнечной энергетики
- 1-2-0-0 Солнечно-водородная энергетика
Т.Н. Везироглу (США, Майами, MABЭ, UNIDO-ICHET) (ПГР)
- 1-2-1-0 Материалы для солнечно-водородной энергетики
- 1-3-0-0 Солнечные электростанции
 - 1-3-1-0 Кремниевые солнечные электростанции
 - 1-3-2-0 Космические солнечные станции
 - 1-3-3-0 Фотоэлементы
 - 1-3-4-0 Фотовольтаический эффект в полупроводниковых структурах. Фотоэлектрические модули
- 1-4-0-0 Наземные солнечные станции
 - 1-4-1-0 Солнечные коллекторы
- 1-5-0-0 Солнечные города
 - 1-5-1-0 Солнечный дом
 - 1-5-2-0 Солнечные холодильные установки
 - 1-5-3-0 Солнечные водоподъемные системы
 - 1-5-4-0 Гелиоэнергетические установки
- 1-6-0-0 Солнечный транспорт
- 1-7-0-0 Концентраторы солнечного излучения



2. Ветроэнергетика

И.З. Богуславский (Россия, Москва, ОЭЭП РАН) (МРК)
В.Л. Окулов (Россия, Новосибирск, СО РАН)
Ван Куик Г.А.М. (Президент Европейской Академии Ветроэнергетики)

- 2-1-0-0 Ветроэнергетика и архитектура
- 2-2-0-0 Ветроэнергетика и экология
- 2-3-0-0 Уникальные решения ветроэнергетики
- 2-4-0-0 Парусная ветроэнергетика
- 2-5-0-0 Гибридные ветроустановки
- 2-6-0-0 История ветроэнергетики
- 2-7-0-0 Ветро-водородная энергетика
- 2-8-0-0 Электрогенераторы для ветроэнергетики
- 2-9-0-0 Новые конструкции ветроэнергетических установок с вертикальной осью вращения
- 2-10-0-0 Горизонтально-осевые ветроэнергетические установки
- 2-11-0-0 Вертикально-осевые ветроэнергетические установки Савониуса

2-12-0-0 Вертикально-осевые ветроэнергетические установки Дарье

2-13-0-0 Ветрогелиоэнергетические установки

2-14-0-0 Будущее ветроэнергетики

2-15-0-0 Аэростатная ветроэнергетика

2-16-0-0 Материалы для ветроэнергетики

2-17-0-0 Моделирование на ЭВМ динамической составляющей скорости ветра в зависимости от времени

2-18-0-0 Комплексное моделирование ветроэнергетической установки с вертикальной осью вращения

2-19-0-0 Преобразование энергии в ветроэнергетических установках

2-20-0-0 Использование энергии ветра.

Техника, экономика, экология



3. Морская гидроэнергетика

3-1-0-0 История приливной энергетики

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

3-2-0-0 Энергетика морских волн

3-3-0-0 Энергетика морских течений



4. Геотермальная энергетика

В.А. Бутузов (Россия, Краснодар, ОАО «Южгеотепло»)

4-1-0-0 История геотермальной энергетики

4-2-0-0 Фундаментальные исследования в области геотермальной энергетики

4-3-0-0 Проблемы освоения геотермальной энергии

4-4-0-0 Роль моделирования и мониторинга при освоении геотермальной энергии. Оценка геотермального резерва

4-5-0-0 Геотермальные станции

- 4-5-1-0 Геотермальные электростанции
- 4-5-2-0 Геотермальные тепловые станции

4-6-0-0 Эффективность и надежность геотермальных тепловых и электрических станций

4-7-0-0 Геотермальные ресурсы стран мира и перспективы их освоения



5. Энергия биомассы

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

5-1-0-0 Биогазовые установки

5-2-0-0 Термохимические газогенераторы

5-3-0-0 Энергия биомассы и экология



6. Малая гидроэнергетика

С.Шатворян (Армения, Ереван, Энергетический стратегический центр) (МНКСР)

6-1-0-0 Оборудование малых и микро-ГЭС

6-2-0-0 Деривационные микрогидроэлектростанции



7. Нетрадиционные источники возобновляемой энергии

В.А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МРК)
А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

- 7-1-0-0 Применение льда в энергетике.
Ледяные электростанции
- 7-2-0-0 Использование холода вечной мерзлоты для термостатирования бытовых и технических объектов
- 7-3-0-0 Физико-химические свойства льда
- 7-4-0-0 Теплофизические свойства льда
- 7-5-0-0 Термодинамические основы получения и применения льда
- 7-6-0-0 Оборудование для исследования льда
- 7-7-0-0 Установки для получения льда
- 7-8-0-0 Способы и механизмы экстренного вскрытия льда для спасения под водой
- 7-9-0-0 Бинарный лед и его применение
- 7-10-0-0 Применение льда для создания инженерно-технических и архитектурных сооружений
- 7-11-0-0 Динамика и прочность льда. Динамика хрупкого разрушения. Экспериментальные методы динамической механики разрушения льда
- 7-12-0-0 Численные и смешанные численно-экспериментальные методы динамической механики разрушения льда
- 7-13-0-0 Способы удаления ледяных покрытий на водных объектах
- 7-14-0-0 Аккумулирование холода и применение энергии льда
- 7-15-0-0 Транспортировка айсбергов и получение пресной воды
- 7-16-0-0 Термоградиентная энергетика



8. Энергокомплексы на основе ВИЭ



II. НЕВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА



9. Атомная энергетика

Ю.А. Трутнев, акад. РАН (Россия, Саров, ВНИИЭФ) (ПГР)
А.Г. Чудин (Россия, Москва, Федеральное Агентство по атомной энергии РФ) (МНКСР)
В.А. Афанасьев (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)
М.А. Прелас (США, Колумбия, Университет Миссури) (МРК)

9-1-0-0 Атомно-водородная энергетика
Н.Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (РНЦ)
А.Я. Столяревский (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (МРК)
В.Н. Фатеев (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (МРК)
А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

9-1-1-0 История атомно-водородной энергетики
Н.Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (РНЦ)
А.Я. Столяревский (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (МРК)
А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)
9-1-2-0 Высокотемпературные газовые реакторы (ВТГР) для производства водорода высокотемпературными ($T = 1000^\circ\text{C}$) методами
9-1-3-0 Быстрые реакторы с натриевым охлаждением (БН) для получения среднетемпературного тепла ($T = 500^\circ\text{C}$), производства синтетического газа и водорода

9-1-4-0 Быстрые реакторы со свинцовым охлаждением (БРЕСТ) как реакторы следующего поколения для получения высокотемпературного тепла ($T > 500^\circ\text{C}$)
Г.Л. Хорасанов (Россия, Обнинск, ФГУП «ГНЦ РФ – ФЭИ им. А.И. Лейпунского») (МРК)

9-2-0-0 Атомная энергетика для транспортных средств
М.А. Казарян (Россия, Москва, ФИАН им. П.Н. Лебедева) (МРК)

И.В. Шаманин (Россия, Томск, Томский политехнический университет) (МРК)

9-2-1-0 Радионуклидные источники тепла

9-2-2-0 Радионуклидные термоэлектрические генераторы

9-2-3-0 Термо- и радиационно-стимулированные фазовые превращения в сплавах внедрения (карбидах, нитридах, нитридогидридах, карбогидридах и гидридах переходных металлов, высокотемпературных сверхпроводящих материалах, интерметаллических соединениях)



10. Взрывная энергетика

В.Е. Фортков, акад. РАН (Россия, Москва, Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН) (РНЦ)
А.Л. Михайлов (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ) (МРК)
Н.Н. Гердюков (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)
А.А. Штерцер (Россия, Новосибирск, ООО «НПП «МАТЕМ»») (МРК)
В.Н. Герман (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

10-1-0-0 Взрывные технологии

10-2-0-0 Компьютерное моделирование задач взрывной энергетике

М.А. Сырунин (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ)

10-2-1-0 Постановки задач взрывной энергетике

10-2-2-0 Подвижные лагранжево-эйлеровы сетки

10-3-0-0 Взрывная дейтериевая энергетика

10-4-0-0 Взрывная энергетика для синтеза новых веществ

10-4-1-0 Синтез и спекание материалов взрывом

10-4-2-0 Ударно-волновое спекание материалов

10-4-3-0 Компьютерное моделирование процессов ударно-волнового спекания материалов

10-5-0-0 Взрывчатые вещества

10-6-0-0 Взрывные камеры

А.А. Штерцер (Россия, Новосибирск, ООО «НПП «МАТЕМ»») (МРК)

10-7-0-0 Экстремальные состояния вещества.

Детонация. Ударные волны

10-8-0-0 Энергетические материалы и физика детонации

10-9-0-0 Уравнения состояния и фазовые переходы



III. ТЕРМОЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА



11. Термоядерная энергетика

В.Н. Лобанов (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

11-1-0-0 Исследования в области управляемого термоядерного синтеза

11-2-0-0 Рентгеновский термоядерный синтез

11-3-0-0 Пучковый термоядерный синтез

11-4-0-0 Инерциальный термоядерный синтез

11-5-0-0 Изотопный эффект

11-6-0-0 Криогенные тритиевые мишени

11-7-0-0 Мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа ядерных реакций синтеза

11-8-0-0 Международный проект термоядерного энергетического реактора ИТЭР

11-9-0-0 Радиологическая защита и ядерная безопасность

11-10-0-0 Производство радиоизотопов и их применение
М.А. Казарян (Россия, Москва, ФИАН им. Лебедева) (МРК)

11-11-0-0 Топливный цикл и экология

11-12-0-0 Проектирование, строительство и эксплуатация ядерных исследовательских и энергетических реакторов

11-13-0-0 Промышленное производство компонентов и материалов, необходимых для использования в ядерных реакторах и их топливных циклах

11-14-0-0 Снятие с эксплуатации, дезактивация и обращение с отходами энергетических реакторов

11-15-0-0 Исследования в области технологии производства лазеров и их применения

11-16-0-0 Системы ТОКАМАК

11-17-0-0 Промежуточные системы с магнитным удержанием



IV. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА



12. Водородная экономика

Ф. Караосманоглу (Турция, Стамбул, Стамбульский технический университет) (МРК)

З. Сен (Турция, Стамбул, Стамбульский технический университет) (МРК)

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

12-1-0-0 История водородной энергетики
Т.Н. Везироглу (США, Майами, МАВЭ, UNIDO-ICHET) (ПГР)

А.Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИХиммаш») (МРК)

12-2-0-0 Безопасность водородной энергетики
А.Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИХиммаш») (МРК)

Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

Л.Ф. Беловодский (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МНКСР)

12-2-1-0 Рекомбинаторы водорода
А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

12-2-2-0 Системы обдува инертными газами

12-2-3-0 Безопасность криогенных систем

12-2-4-0 Технологии безопасного использования водорода на борту транспортных средств

12-3-0-0 Газоаналитические системы и сенсоры водорода
Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

А.М. Полянский (Россия, С.-Петербург, ООО «НПК Электронные пучковые технологии») (МРК)

В.М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Армения, Ереван, Ереванский гос. университет) (РНС)

Ю. Шунман (Нидерланды, Делфт, Делфтский технический университет) (МНКСР)

Л.И. Трахтенберг (Россия, Москва, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)

12-4-0-0 Хранение водорода
Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

О.Н. Сривастава (Индия, Варанаси, Университет Банарас Хинди) (МРК)

С.М. Алдошин, акад. РАН (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (РНС)

Б.П. Тарасов (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МРК)

12-4-1-0 В углеродных наносистемах
О.Н. Ефимов (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МРК)

Б.К. Гупта (Индия, Варанаси, Университет Банарас Хинди) (МРК)

А.В. Вахрушев (Россия, Ижевск, Институт прикладной механики УрО РАН) (МРК)

12-4-2-0 В инкапсулированном газообразном состоянии: в микросферах, микрокапиллярах, пенометаллах, цеолитах и других соединениях
В.С. Коган (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)

Е.Ф. Медведев (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

А.Ф. Чабак (Россия, Москва, Академия перспективных технологий) (МРК)

12-4-3-0 В газообразном состоянии под давлением
А.С. Коротеев, акад. РАН (Россия, Москва, ФГУП «Центр Келдыша») (РНС)

12-4-3-1 В газообразном состоянии в крупных хранилищах

12-4-3-2 В газообразном состоянии в баллонах

12-4-4-0 В жидком состоянии
А.М. Архаров (Россия, Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана) (МРК)

А.М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

В.И. Куприянов (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

А.А. Макаров (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИХиммаш») (МРК)

Г.Г. Шевяков (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

В.С. Травкин (США, Лос-Анжелес, Калифорнийский университет) (МРК)

В.С. Коган (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)

И.Ф. Кузьменко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МНКСР)

А.Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИХиммаш») (МРК)

12-4-4-1 В криогенном жидком состоянии в стационарных хранилищах

12-4-4-2 В криогенном жидком состоянии на борту транспортных средств
Б.А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С.П. Королева) (МРК)

12-4-5-0 В химически связанном состоянии в жидких средах

12-4-6-0 В твердофазном связанном состоянии в металлгидридных системах
М.Д. Хэмптон (США, Орlando, Университет Центральной Флориды) (ЗГР)

Б.П. Тарасов (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МНКСР)

С.П. Габуда (Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН) (МРК)

В.Л. Кожевников (Россия, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН) (МРК)

12-4-7-0 В адсорбированном состоянии на криоадсорбентах

12-4-8-0 В комбинированных системах

12-4-9-0 Новые способы хранения водорода

12-5-0-0 Методы получения водорода
И.Ф. Кузьменко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МНКСР)

В. В. Лушин, акад. РАН (Россия, Москва, МГУ) (РНС)

12-5-1-0 Радиолиз
М.А. Прелас (США, Колумбия, Университет Миссури-Колумбия) (МРК)

12-5-2-0 Электролиз

12-5-3-0 Термохимическое разложение воды

12-5-4-0 Разложение аммиака
В.А. Кириллов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) (МРК)

12-5-5-0 Каталитическая конверсия (риформинг) газообразных и жидких углеводородов

12-5-6-0 Неполное окисление углеводородов

12-5-7-0 Высокотемпературный метод

12-5-8-0 Гидраты
С.П. Габуда (Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН) (МРК)

12-5-9-0 Бортовые конверторные устройства преобразования органических веществ в водород

12-5-10-0 Генерирование водорода на борту в реакции взаимодействия воды с различными металлами (алюминий, магний и т. д.)

- 12-5-10-1 Механические и электрические способы удаления окисной пленки во время реакции
 12-5-10-2 Химические способы удаления окисной пленки во время реакции
 12-5-10-3 Ультразвуковые способы удаления окисной пленки во время реакции
 12-5-10-4 Способы увеличения удельной поверхности металлов реагентов
 12-5-10-5 Термические и барические методы интенсификации реакции генерации водорода
 12-5-10-6 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для бортового применения
 12-5-10-7 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для бытового применения
 12-5-10-8 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для промышленной энергетики
 12-5-10-9 Физико-математические модели описания процессов генерации водорода
 12-5-10-10 Перспективные направления развития метода для воплощения его на борту транспортных средств
- 12-5-11-0 Получение водорода из глубинного морского сероводорода**
 И.М. Неклюдов (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)
 Н.А. Азаренков (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)
 В.И. Ткаченко (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)
- 12-5-12-0 Новые способы получения водорода**

12-6-0-0 Транспортирование водорода

- А.Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)
12-6-1-0 Транспортирование жидких криогенных продуктов по трубопроводам
 А.М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)
12-6-2-0 Охлаждение магистралей криогенных систем
12-6-3-0 Неуставившиеся процессы в криогенных системах

12-7-0-0 Топливные элементы

- Б.А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С.П. Королева) (МРК)
 Ю.Н. Шалимов (Россия, Воронеж, ВГТУ) (МРК)
 В.П. Пахомов (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (МРК)
12-7-1-0 Разработка и производство топливных элементов
12-7-1-1 Мембраны для топливных элементов
12-7-1-2 Компьютерное моделирование функционирования топливных элементов
12-7-2-0 Применение топливных элементов
12-7-2-1 Устройства питания на топливных элементах с конверсией метанола в водород
12-7-3-0 Топливные элементы с предварительной обработкой водородсодержащего топлива

12-8-0-0 Конструкционные материалы

- П.Г. Бережко (Россия, Саратов, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)
 А.М. Полянский (Россия, С.-Петербург, ООО «НПК Электронные пучковые технологии») (МРК)
 В.М. Чертов (Россия, Москва) (МРК)
 Ю.Н. Шалимов (Россия, Воронеж, ВГТУ) (МРК)
 П.Сан-Грегуйар (Франция, Тулон-Вар, Университет Тулон-Вара) (ЗГР)
 А.Т. Пономаренко (Россия, Москва, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН) (МНКСР)
 Л.В. Сливак (Россия, Пермь, ПГУ) (МНКСР)
 А.А. Курдюмов (Россия, С.-Петербург, СПбГУ) (МНКСР)
 М.В. Гольцова (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МНКСР)

- Я.И. Бляшко (Россия, С.-Пб., АОЗТ «МНТО ИНСЭТ») (МРК)
 Н.М. Власов (Россия, Подольск, НИИ НПО «Луч») (МРК)
 И.И. Федик (Россия, Подольск, НИИ НПО «Луч») (МРК)

12-8-1-0 Водород в металлах и сплавах

- В.А. Гольцов (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МРК)
 Л.Ф. Гольцова (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МРК)

12-8-2-0 Водородная деградация**12-8-3-0 Системы наводороживания конструкционных материалов****12-8-4-0 Статическая и динамическая прочность материалов**

- Н.Н. Гердюков (Россия, Саратов, ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

12-8-5-0 Газары. Применение газаров**12-8-6-0 Электропечи для термовакуумных процессов. Вакуумные электропечи сопротивления**

- Э.Н. Мармер (Россия, Москва, ОАО «ВНИИЭТО») (МРК)

12-8-7-0 Новые конструкционные материалы для объектов альтернативной энергетики**12-9-0-0 Методы получения синтез-газа**

- А.Я. Столяревский (Россия, Москва, РНЦ «Курчатовский институт») (МРК)

12-9-1-0 Адиабатическая конверсия природного газа**12-10-0-0 Транспортные средства и приводы на водородном топливе**

- Т. Гертиг (Германия, Берлин) (МРК)
 А.Л. Дмитриев (Россия, С.-Петербург, РНЦ «Прикладная химия») (МРК)
 А.М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)
 Б.А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С.П. Королева) (МРК)
 А.Ю. Раменский (Россия, Москва, «Аудит-Премьер») (МНКСР)
 В.С. Соколов (Россия, С.-Петербург) (МНКСР)

12-11-0-0 Водородные автозаправочные станции**12-12-0-0 Водород для энергообеспечения зданий (водородные мини-электростанции на базе топливных элементов)****V. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ****13. Наноструктуры**

- А.М. Липанов, акад. РАН (Россия, Ижевск, Институт прикладной механики УрО РАН) (МРК)
 Ю.М. Шульга (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МРК)
 В.И. Кодолов (Россия, Ижевск, Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН) (МНКСР)
 Ю.С. Нечаев (Россия, Москва, ФГУП «Центральный институт черной металлургии им. И.П. Бардина») (МНКСР)
 Б.П. Тарасов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МНКСР)
 Ю.Д. Третьяков, акад. РАН (Россия, Москва, ФНМ МГУ) (РНС)

13-1-0-0 Наносистемы: синтез, свойства, применение

- Е.А. Гудилин (Россия, Москва, ФНМ МГУ) (РНС)
 В.В. Куршева (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА»)

13-2-0-0 Фуллереновые структуры и углеродные наноматериалы для теплоизоляции**13-3-0-0 Фуллереновые структуры**

- и углеродные наноматериалы для сенсоров водорода**
 М.В. Воробьева (Россия, Москва, ГИРЕДМЕТ) (МРК)
 В.М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Армения, Ереван, Ереванский гос. университет) (РНС)

13-4-0-0 Компьютерное моделирование синтеза углеродных наноматериалов с заданными свойствами**13-5-0-0 Углеродные наноструктуры для автотранспорта**



VI. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЭЭ



14. Термодинамический анализ в альтернативной энергетике

В.А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МПК)
А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

14-1-0-0 Термодинамический анализ основных энергетических процессов в альтернативной энергетике

14-2-0-0 Эксергетический анализ основных энергетических процессов в альтернативной энергетике



VII. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИКИ



15. Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики

15-1-0-0 Аккумулирование электрической энергии

15-2-0-0 Сверхпроводящие материалы.

Сверхпроводимость. Сверхпроводимость в энергетике

15-3-0-0 Новые циклы и схемы термотрансформаторов

15-4-0-0 Проблемы освещения мегаполисов



16. Применение гелия и специальных материалов в транспортных средствах

Ю.А. Рыжов, акад. РАН (Россия, Москва, Международный инженерный университет) (РНС)

16-1-0-0 Дирижабли для перевозки крупногабаритных грузов

16-2-0-0 Дирижабли для контроля за чрезвычайными ситуациями в мегаполисах: автоинспекция, пожарная безопасность, антитерроризм, наблюдение за техническим и экологическим состоянием промышленных зданий и сооружений. Энергоназор (контроль тепловых утечек зданий в масштабе города)

16-3-0-0 Пожарные, нейтрализационные, полицейские дирижабли



17. Энергетика и экология

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

О.Л. Фиговский (Израиль, Мигдал Ха'Емек, Израильский исследовательский центр «Polymate») (МПК)

М.В. Воробьева (Россия, Москва, ГИРЕДМЕТ) (МПК)

17-1-0-0 Парниковый эффект

17-2-0-0 Экологические проблемы мегаполисов

17-3-0-0 Экология воздушной среды и космического пространства

17-4-0-0 Экология водных ресурсов

17-5-0-0 Проблемы вредных выбросов в атмосферу тепловыми электрическими станциями

17-6-0-0 Проблемы загрязнения почвы традиционными энергоносителями

17-7-0-0 Экологический туризм и экокурорты

17-8-0-0 Проблемы переработки промышленных и бытовых отходов

17-9-0-0 Надежность сложных энергетических систем



18. Энергоэффективные способы и устройства разделения и очистки агрессивных газовых смесей

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

М.А. Казарян (Россия, Москва, ФИАН им. П.Н. Лебедева) (МПК)

А.А. Боброва (Россия, Саров, РЯЦ-ВНИИЭФ)



19. Экология и энергоресурсы пустынь



20. Вода, ее свойства.

Водоподготовка, применение



21. Акустические воздействия энергетических объектов на окружающую среду



VIII. ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ БАЗА, СМИ, ПОДДЕРЖКА ГОСУДАРСТВА



22. Законодательная база

П.Б. Шелищ (Россия, Москва, Госдума РФ, президент НАВЭ) (МНКСР)

22-1-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики в России

22-2-0-0 Законодательное обеспечение инновационного развития водородной энергетики

22-3-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики стран СНГ

22-4-0-0 Законодательная база экологии



IX. КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ



23. Образование и научно-исследовательские центры

Л.А. Илькаева (Россия, Саров, РЯЦ-ВНИИЭФ) (МНКСР)

Б.Ф. Реутов (Россия, Москва, Федеральное агентство образования и науки РФ) (МПК)

А.В. Чувиковский (Россия, Саров, ИПК РЯЦ-ВНИИЭФ) (МПК)

Ю.П. Щербак (Россия, Саров, СарФТИ) (МНКСР)

Ж.-П. Концен (Бельгия, Кармановский институт гидрогазодинамики) (МПК)

23-1-0-0 Образовательная деятельность в области альтернативной энергетики и экологии

23-1-1-0 Образовательная деятельность

в рамках школьной программы.

23-1-2-0 Образовательная деятельность в вузах

23-2-0-0 Водородные технопарки, наукограды

23-3-0-0 Молодежь в науке и технике



X. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АЭЭ



24. Экономические аспекты

24-1-0-0 Инвестиционная привлекательность различных стран мира и фирм

24-2-0-0 Запасы традиционных энергоресурсов стран экспортеров и мировые запасы

24-3-0-0 Государственные научно-технические программы развития водородной энергетики

24-4-0-0 Экономический анализ

В.А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МРК)

24-5-0-0 Бизнес-планирование



XI. ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ, УСТРОЙСТВА И ИХ ВНЕДРЕНИЕ



25. Нанотехнологии для альтернативной энергетики

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

В.В. Куршева (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

О.Н. Ефимов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН)



26. Инновационные решения в области энергетики и альтернативной энергетики

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)



27. Информационные технологии



XII. ТРАНСПОРТНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА



28. Криогенные и пневматические транспортные средства

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

28-1-0-0 Криогенный азотный транспорт

28-2-0-0 Автомобили на инертных газах для опасных объектов (пожарные, служебные аэропортов, складов горючесмазочных материалов, для взрывоопасных химических производств и др.)

28-3-0-0 Пневматические транспортные средства



29. Бортовые аккумуляторы

29-1-0-0 Тепловые аккумуляторы энергии

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

29-1-1-0 Температура выше 273 К

29-1-2-0 Температура ниже 273 К

29-1-3-0 Температура ниже 77 К

29-2-0-0 Маховичные аккумуляторы энергии

29-3-0-0 Электрические аккумуляторы энергии

29-4-0-0 Пружинные аккумуляторы энергии

29-5-0-0 Пневматические аккумуляторы энергии

29-6-0-0 Химические аккумуляторы энергии



30. Мультирежимные транспортные средства

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

О.Б. Баклицкая (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

М.А. Казарян (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)



31. Системы внешней и бортовой рекуперации энергии транспортных средств

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)



32. Литий-ионные источники тока и суперконденсаторы



XIII. ДОБЫЧА ПРИРОДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ



33. Ювенильный водород в процессах геотектоники и геохимии

С.В. Дигонский (Россия, Екатеринбург, ФГУП «Урангеологоразведка») (МРК)

В.Л. Сывороткин (Россия, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова) (МРК)

33-1-0-0 Роль водорода в химическом строении мироздания

33-2-0-0 Движущие силы развития Земли и планет

33-3-0-0 Водород в ядре Земли

33-4-0-0 Геология и геохимия природных газов зон глубинных разломов

33-5-0-0 Транспорт ювенильного водорода через толщу Земли и формирование электроразряженных зон

33-6-0-0 Природный синтез углеродистых веществ

33-7-0-0 Глубинная дегазация Земли, глобальные катастрофы и аномальные явления



XIV. КАТАЛИЗ В АЭЭ



34. Катализ

З.Р. Исмаилов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) (МРК)

С.М. Алдошин, акад. РАН (Россия, ИПХФ РАН, Черноголовка) (РНС)

В.Н. Пармон, акад. РАН (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) (РНС)

В.А. Кириллов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) (МРК)

О.Н. Ефимов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МРК)

Н.Н. Вершинин (Россия, ИПХФ РАН, Черноголовка)

34-1-0-0 Каталитические методы синтеза альтернативного топлива

34-2-0-0 Катализ в совмещенных схемах «производство энергии и получение полезных продуктов из природного газа»

34-3-0-0 Катализ в генерации рабочего тела в газотурбинных установках

34-4-0-0 Катализ в топливных элементах

34-5-0-0 Катализ в процессах получения синтез-газов и водорода

34-6-0-0 Каталитические методы очистки водорода

34-7-0-0 Катализ в очистке промышленных газовых выбросов энергетических систем

34-8-0-0 Катализ в системах очистки технических вод
34-9-0-0 Фотокаталитические и электрокаталитические методы получения водорода

34-10-0-0 Разработка и исследование свойств материалов для формирования каталитических слоев в топливных элементах

34-11-0-0 О механизмах каталитического действия. Влияние природы металлов и степени их окисления на каталитическую активность

34-12-0-0 Наноккомпозиты для применения в качестве катализаторов. Влияние размерного фактора на каталитическую активность

34-13-0-0 Альтернативные катализаторы без применения платины

34-14-0-0 Проблемы отравления катализаторов

34-15-0-0 Носители катализаторов: дизайн, синтез, свойства

А.Я. Вуль (Россия, С.-Пб., ФТИ им. Иоффе)

34-16-0-0 Каталитические слои для топливных элементов в планарном исполнении

34-17-0-0 Золь-гель метод для получения катализаторов и носителей катализаторов



XVIII. ГАЗОТУРБИННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



39. Газотурбинные технологии



XIX. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПРОИЗВОДСТВА



XX. ПРОБЛЕМЫ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА



XXI. НАУКИ О ЗЕМЛЕ



XXII. ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ



40. Информация

А.И. Саликов (Россия, Москва, ДОР ЦНИИАтоминформ) (МНКСП)

Е.М. Тарараева (Россия, Москва, ДОР ЦНИИАтоминформ) (МНКСП)

Е.А. Гудилин (Россия, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова) (РНС)

И.В. Лобанова (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА»)

40-1-0-0 Периодические издания

40-2-0-0 Интернет-ресурсы

40-3-0-0 Научные биографии ученых мира

40-4-0-0 Научные фонды, научные проекты

40-5-0-0 Международные научные конференции

40-6-0-0 Рекламные материалы научных организаций, инвестиционных фирм и фирм-производителей

40-7-0-0 Новые научные книги

40-8-0-0 Интеллектуальная собственность

40-9-0-0 Энциклопедия альтернативной энергетики.

Термины и определения

40-10-0-0 Отзывы, письма в редакцию, краткие сообщения

40-11-0-0 Обращения членов редакционного научного совета

40-12-0-0 Энергетические компании

40-13-0-0 Новости Редколлегии

40-14-0-0 Научные организации

40-15-0-0 Новости науки и техники



XV. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ



35. Энергосберегающие технологии, системы, материалы и приборы

А.Л. Гусев (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА»)



XVI. ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА



36. Проблемы нефтегазовой и угольной промышленности

А.Л. Гусев (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА»)

36-1-0-0 Постановка задач для ученых и инженеров с целью формулировки ТЗ для НИР и НИОКР с учетом экологического аспекта.



37. Нефтегазовые трубопроводы и экология окружающей среды



XVII. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВА



38. Оптические явления и устройства

РНС — Редакционный научный совет; МПК — Международный редакционный комитет;

МНКСП — Международный научно-консультативный совет редакции;

ЭС — Экспертный совет; МСП — Международный совет рецензентов


I. RENEWABLE ENERGY

1. Solar energy

A. Steinfeld (Switzerland, Zurich, ETH-Swiss Federal Institute) (IEB)
G.I. Isakov (Azerbaijan, Baku, Institute of Physics of NAS of Azerbaijan) (DECH)

I.G. Khidirov (Uzbekistan, Tashkent, Institute of Nuclear Physics of NAS of Uzbekistan) (IEB)

S. Geruny (Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (IEB)

S.M. Raza (Pakistan, Quetta, University Of Balochistan) (IEB)

S.Z. Ilyas (Pakistan, Quetta, University Of Balochistan) (IEB)

A.M. Pendjiev (Turkmenistan, Ashkhabat-32, Turkmenian Polytechnic Institute) (IEB)

V.F. Gremenok (Belorussia, Minsk, Jointed Institute of Solid State and Semi-conductor Physics) (IEAB)

V.A. Butuzov (Russia, Krasnodar, "Yuzhgeoteplo")

V.A. Butuzov (Russia, Krasnodar, "Yuzhgeoteplo")

1-1-0-0 History of solar energy
1-2-0-0 Solar-hydrogen energy

T.N. Veziroglu (USA, Miami, IAHE, UNIDO-ICHET) (HECH)

1-2-1-0 Materials for solar-hydrogen energy
1-3-0-0 Solar power plants
1-3-1-0 Silicone solar thermal electric plants
1-3-2-0 Space solar stations
1-3-3-0 Photoelectric cell
1-3-4-0 Photovoltaic effect in semiconductor structures.
Photoelectric modules
1-4-0-0 Ground solar stations
1-4-1-0 Solar collectors
1-5-0-0 Solar cities
1-5-1-0 Solar buildings
1-5-2-0 Solar refrigerators
1-5-3-0 Solar water-lifting systems
1-5-4-0 Solar energy units
1-6-0-0 Solar transport
1-7-0-0 Solar radiation concentrators

2. Wind energy

I.Z. Boguslavskiy (Russia, Moscow, DBREPE RAS) (IEB)

V.L. Okulov (Russia, Novosibirsk, SB RAS)

G.A.M. van Kuik (Netherlands, Delft, Wind Energy Research Institute)

2-1-0-0 Wind Energy and Architecture
2-2-0-0 Wind Energy and Ecology
2-3-0-0 Unique Wind Energy Solutions
2-4-0-0 Sail-Driven Wind Energy
2-5-0-0 Hybrid Wind Turbines
2-6-0-0 History of Wind Energy
2-7-0-0 Combined Wind and Hydrogen Energy
2-8-0-0 Electric Power Generators for Wind Energy
2-9-0-0 New Designs of Vertical-Axis Wind Turbines
2-10-0-0 Horizontal-Axis Wind Turbines
2-11-0-0 Savonius Vertical-Axis Wind turbines
2-12-0-0 Darrieus Vertical-Axis Wind Turbines
2-13-0-0 Combined Wind and Solar Power Plants
2-14-0-0 Future of Wind Energy
2-15-0-0 Balloon-Based Wind Energy
2-16-0-0 Wind Energy Materials
2-17-0-0 Computer Simulations of the Time Profile of Dynamic Wind Velocity Component
2-18-0-0 Integrated Modeling of Vertical-Axis Wind Turbines
2-19-0-0 Energy Conversion in Wind Turbines
2-20-0-0 Wind Energy Applications. Engineering, Economy, Ecology

3. Marine hydroenergetics
3-1-0-0 History of energy of tides

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

3-2-0-0 Sea waves energy
3-3-0-0 Sea tide energy

4. Geothermal energy

V.A. Butuzov (Russia, Krasnodar, "Yuzhgeoteplo")

4-1-0-0 History of geothermal energy
4-2-0-0 Basic research into geothermal energy
4-3-0-0 Problems of geothermal energy assimilation
4-4-0-0 Role of modeling and monitoring in geothermal energy assimilation. Appraisal of geothermal resources
4-5-0-0 Geothermal plants
4-5-1-0 Geothermal power plants
4-5-2-0 Geothermal heat plants
4-6-0-0 Efficiency and reliability of geothermal heat and power plants. Major ways to improve the efficiency of geothermal heat and power plants
4-7-0-0 Geothermal resources of world countries and prospects of their development

5. Energy of biomass

S.A. Markov (USA, Greencastle, DePauw University) (IEB)

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

5-1-0-0 Biogas plants
5-2-0-0 Thermochemical gas generators
5-3-0-0 Energy of biomass and ecology

6. Small hydroenergetics

S. Shatvoryan (Armenia, Yerevan, Energy Strategy Center) (IEB)

6-1-0-0 Equipment for small and micro hydro-power plants (HPP)
6-2-0-0 Derivation micro hydro-power plants

7. Unconventional sources of renewed energy

V.A. Khusnutdinov (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

7-1-0-0 Application of ice in energy. Glacial power stations
7-2-0-0 Application of cold of permafrost for thermostatic control of domestic and process structures
7-3-0-0 Physical and chemical properties of ice
7-4-0-0 Thermal properties of ice

- 7-5-0-0 Thermodynamic basis for production and application of ice
 7-6-0-0 Equipment for ice testing
 7-7-0-0 Facilities for ice production
 7-8-0-0 Methods and machinery for ice emergent break up for safety depth devices and over-land vehicles undergoing disaster
 7-9-0-0 Binary ice in science and technique
 7-10-0-0 Application of ice for construction of engineering and technical, and architecture structures
 7-11-0-0 Ice dynamics and strength. Embrittlement dynamics. Experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
 7-12-0-0 Numerical and combined numerical and experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
 7-13-0-0 Techniques for removing ice from water reservoirs
 7-14-0-0 Cold storage and application
 7-15-0-0 Transport of icebergs and production of fresh water
 7-16-0-0 Thermogradient energy



8. RES based power complexes



II. NONRENEWABLE ENERGY



9. Atomic energy

- Yu.A. Trutnev, Acad. RAS (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (HECH)
 A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 A.G. Chudin (Russia, Moscow, Federal Agency for Nuclear Energy) (IEAB)
 V.A. Afanas'ev (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)
 M.A. Prelas (USA, Columbia, University of Missouri) (IEB)
9-1-0-0 Atomic-hydrogen energy
 N.N. Ponomaryov-Stepnoy, Acad. RAS (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (SEB)
 A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 V.N. Fateev (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")
9-1-1-0 History of atomic-hydrogen energy
 N.N. Ponomaryov-Stepnoy, Acad. RAS (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (SEB)
 A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")
9-1-2-0 High-temperature gas reactors (HTGR) for hydrogen production via high-temperature processes
9-1-3-0 Fast reactors with sodium cooling (SC) to produce mid-temperature heat, and synthesis gas and hydrogen
9-1-4-0 Fast reactors with lead cooling as reactors of future generation to produce high-temperature heat
 G.L. Khorasanov (Obninsk, SSC of the RF – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I. Leypunsky) (IEB)
9-2-0-0 Atomic energy for vehicles
 M.A. Kazaryan (Russia, Moscow, P.N. Lebedev FIAN) (IEB)
 I.V. Shamanin (Russia, Tomsk, Tomsk Polytechnical Univ.) (IEB)
9-2-1-0 Radionuclide heat sources
9-2-2-0 Radionuclide thermoelectric generators

- 9-2-3-0 Thermo- and radiation-stimulated phase transformation in alloys incorporated (carbides, nitrides, nitrides-hydrides, carbohydrides and hydrides of transition metals, high-temperature, super-conducting materials, intermetallic composition)**



10. Explosion energy

- V.E. Fortov, Acad. RAS (Russia, Moscow, Institute of thermal physics of extremal state RAS) (SEB)
 A.L. Mikhailov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
 N.N. Gerdyukov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
 A.A. Sterzer (Russia, Novosibirsk, MATEM Co. Ltd) (IEB)
 V.N. German (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
10-1-0-0 Explosion technologies
10-2-0-0 Computer simulation of problems for explosion energy
 M.A. Syrunin (Russia, Sarov, IEB RFNC-VNIIEF)
10-2-1-0 Setting up problems for explosion energy
10-2-2-0 Mobile Lagrangian and Euler grids
10-3-0-0 Explosion deuterium energy
10-4-0-0 Explosion energy for syntheses of new materials
10-4-1-0 Materials synthesis and sticking by the explosion
10-4-2-0 Shock-wave sticking
10-4-3-0 Computer modelling of processes of material shock-wave sticking
10-5-0-0 Explosives
10-6-0-0 Blasting chambers
 A.A. Sterzer (Russia, Novosibirsk, MATEM Co. Ltd) (IEB)
10-7-0-0 Extremal state of matter. Detonation. Shock waves
10-8-0-0 Energy materials and physics of detonation
10-9-0-0 Equations of the state and phase transition



III. THERMONUCLEAR ENERGY



11. Thermonuclear energy

- V.N. Lobanov (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)
11-1-0-0 Investigations on the controlled thermonuclear fusion
11-2-0-0 X-ray thermonuclear fusion
11-3-0-0 Beam fusion
11-4-0-0 Inertial fusion
11-5-0-0 Isotope effect
11-6-0-0 Cryogenic tritium targets
11-7-0-0 High-pressure targets designed for research of nuon catalysis processes in nuclear fusion
11-8-0-0 International project of thermonuclear fusion reactor, ITER
11-9-0-0 Radiological protection and nuclear security
11-10-0-0 Production of radioisotopes and application
 M.A. Kazaryan (Russia, Moscow, FIAN Lebedev Institute of Physics of RAS) (IEB)
11-11-0-0 Fuel cycle and ecology
11-12-0-0 Design, construction and maintenance of nuclear research and power reactors

11-13-0-0 Production of components and materials required for application in nuclear reactors and fuel cycles thereof

11-14-0-0 TOKAMAK systems

11-15-0-0 Auxiliary magnetocumulative systems



IV. HYDROGEN ECONOMY



12. Hydrogen economy

F. Karaosmanoglu (Turkey, Istanbul, Istanbul Technical Univ.) (IEB)

Z. Sen (Turkey, Istanbul, Istanbul Technical University) (IEB)

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

12-1-0-0 History of hydrogen economy

T.N. Veziroglu (USA, Miami, IAHE, UNIDO-ICHET) (HECH)

A.G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

12-2-0-0 Safety of hydrogen energy

A.G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

L.F. Belovodskiy (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEAB)

12-2-1-0 Hydrogen recombinators

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

12-2-2-0 Systems of inert gas blowing off

12-2-3-0 Ensuring of the safe operation of cryogenic systems

12-2-4-0 Safe application of hydrogen on board the vehicle

12-3-0-0 Gas analytical systems and hydrogen sensors

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

A.M. Polyansky (Russia, S.-Petersburg, "Electronic & Beam Technologies Ltd.") (IEB)

V.M. Aroutiounian, Academician NAS of Armenia

(Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (SEB)

J. Schoonman (Netherlands, Delft, Delft University of Technology) (IEAB)

L.I. Trakhtenberg (Russia, Moscow, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS) (IEB)

12-4-0-0 Hydrogen storage

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

O.N. Srivastava (India, Varanasi, Banaras Hindu University) (IEB)

S.M. Aldoshin, Acad. RAS (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (SEB)

B.P. Tarasov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

12-4-1-0 Hydrogen storage in carbon nanosystems

O.N. Efimov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

B.K. Gupta (India, Varanasi, Banaras Hindu University) (IEB)

A.V. Vakhroushev (Russia, Izhevsk, Institute of Applied Mechanics of Ural branch of RAS) (IEB)

12-4-2-0 Hydrogen storage in an incapsulated gaseous state: in microspheres, in foam metals, in zeolites and others

V.S. Kogan (Ukraine, Khar'kov, NSC Kharkov Institute of Physics and Technology) (IEB)

A.F. Chabak (Russia, Moscow, Academy of perspective technologies) (IEB)

E. F. Medvedev (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)

12-4-3-0 Hydrogen storage in gaseous state under pressure

A.S. Koroteev, Academician RAS (Russia, Moscow, Keldysh Research Center) (SEB)

12-4-3-1 Hydrogen storage in gaseous state in large reservoirs

12-4-3-2 Hydrogen storage in gaseous state in tank

12-4-4-0 Hydrogen storage in liquid state

A.M. Arkharov (Russia, Moscow, Bauman Moscow State Technical University) (IEB)

A.M. Domashenko (Russia, Balashikha, "Cryogenmash") (IEB)

V.I. Kupriyanov (Russia, Balashikha, "Cryogenmash") (IEB)

A.A. Makarov (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

G.G. Shevyakov (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

V.S. Travkin (USA, Los Angeles, University of California) (IEB)

V.S. Kogan (Ukraine, Khar'kov, NSC Kharkov Institute

of Physics and Technology) (IEB)

I.F. Kuz'menko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEAB)

A.G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

12-4-4-1 Hydrogen storage in cryogenic liquid state in large reservoirs

12-4-4-2 Hydrogen storage in cryogenic liquid state on board the vehicles

B.A. Sokolov (Russia, Korolyov, S.P. Korolyov Energia RSC) (IEB)

12-4-5-0 Hydrogen storage in chemically-bonded state in liquid media

12-4-6-0 Hydrogen storage in solid phase state in metal hydride systems

M.D. Hampton (USA, Orlando, Univ. of Central Florida) (DECH)

B.P. Tarasov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

S.P. Gabuda (Russia, Novosibirsk, IIC SO RAS) (IEB)

V.L. Kozhevnikov (Russia, Ekaterinburg,

ISSC Ural Branch of RAS) (IEB)

12-4-7-0 Hydrogen storage in combined systems

12-4-8-0 Hydrogen storage in adsorbed state in cryogenic adsorbents

12-4-9-0 Novel methods of hydrogen storage

12-5-0-0 Hydrogen production methods

I.F. Kuz'menko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEAB)

V.V. Lunin, Acad. RAS (Russia, Moscow, M.V. Lomonosov MSU)

12-5-1-0 Radiolysis

M.A. Prelas (USA, Columbia, University of Missouri-Columbia) (IEB)

12-5-2-0 Electrolysis

12-5-3-0 Hydrogen production via thermochemical dissociation of water

12-5-4-0 Hydrogen production by ammonia decomposition

V.A. Kirillov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis) (IEB)

12-5-5-0 Method of catalytic conversion (reforming) of gaseous and liquid hydrocarbons

12-5-6-0 Hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons

12-5-7-0 High-temperature process for hydrogen production

12-5-8-0 Hydrates

S.P. Gabuda (Russia, Novosibirsk, IIC SO RAS) (IEB)

12-5-9-0 Hydrogen production on board of the vehicle from organic fuels

12-5-10-0 On board hydrogen production via reaction of interaction of water and metals (aluminium, magnesium etc.)

12-5-10-1 Mechanic and electric methods of removal of oxide layer during reaction

12-5-10-2 Chemical methods of removal of oxide layer during reaction

12-5-10-3 Ultrasonic methods of removal of oxide layer during reaction

12-5-10-4 Methods of increase of specific surface of metals

1-5-10-5 Thermal and pressure methods of intensification of hydrogen production

12-5-10-6 Devices for on board hydrogen production via reaction of interaction of water and metals

12-5-10-7 Devices for hydrogen production via reaction of interaction of water and metals for domestic applications

12-5-10-8 Devices for hydrogen production via reaction of interaction of water and metals for commercial applications

12-5-10-9 Physico-mathematical model of processes of hydrogen production

12-5-10-10 Novel lines of development of method for on-board application

12-5-11-0 Hydrogen production from deep-sea hydrogen sulphide

I.M. Neklyudov (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)
N.A. Azarenkov (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)
V.I. Tkachenko (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)

12-5-12-0 Novel hydrogen production methods

12-6-0-0 Hydrogen transport

A.G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

12-6-1-0 Transport of liquid cryogenic products by pipelines

A.M. Domashenko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

12-6-2-0 Cooling of cryogenic system mains

12-6-3-0 Transient processes in cryogenic systems

12-7-0-0 Fuel cells

B.A. Sokolov (Russia, Korolyov, S.P. Korolyov Energia RSC) (IEB)

Yu.N. Shalimov (Russia, Voronezh, VSTU) (IEB)

V.P. Pakhomov (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)

12-7-1-0 Research and production of fuel cells

12-7-1-1 Membranes for fuel cells

12-7-1-2 Computer simulation of fuel cell operation

12-7-2-0 Fuel cells application

12-7-2-1 Power supply on fuel cells with methanol conversion for portable devices

12-7-3-0 Fuel cells with hydrogenous fuel pre-processing

12-8-0-0 Structural materials

P.G. Berezhenko (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)

A.M. Polyansky (Russia, S.-Petersburg, "Electronic & Beam Technologies Ltd.") (IEB)

V.M. Chertov (Russia, Moscow) (IEB)

Yu.N. Shalimov (Russia, Voronezh, VSTU) (IEB)

P.Saint-Gregoire (France, University de Toulon et du Var) (DECH)

F.A. Lewis (Great Britain, Belfast, The Queen's University of Belfast) (SEB)

A.T. Ponomarenko (Russia, Moscow, Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of RAS) (IEAB)

L.V. Spivak (Russia, Perm', Perm' State University) (IEAB)

M.V. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk, Donetsk STU) (IEAB)

N.M. Vlasov (Russia, Podol'sk, SRI SIA "Luch") (IEB)

I.I. Fedik (Russia, Podol'sk, SRI SIA "Luch") (IEB)

12-8-1-0 Hydrogen in metals and alloys

V.A. Gol'tsov (Ukraine, Donetsk, DonSTU) (IEB)

L.F. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk, DonSTU) (IEB)

12-8-2-0 Hydrogen degradation

12-8-3-0 Structural materials hydrogenation systems

12-8-4-0 Static and dynamic strength of structural materials

N.N. Gerdyukov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)

12-8-5-0 Gasars. Application of gasars in marine and air fleet, motor-car construction

12-8-6-0 Electrical furnaces for thermovacuum processes

E.N. Marmer (Moscow, VNIIEO)

12-8-7-0 New structural materials for renewable energy structures

12-9-0-0 Synthesis-gas production methods

A.Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)

12-9-1-0 Adiabatic conversion of the natural gas

12-10-0-0 Hydrogen fuel vehicles and engines

T.Gaertig (Germany, Berlin) (IEB)

A.L. Dmitriev (Russia, S.-Petersburg, RSC "Applied Chemistry") (IEB)

A.M. Domashenko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

B.A. Sokolov (Russia, Korolyov, S.P. Korolyov Energia RSC) (IEB)

A.Yu. Ramenskiy (Russia, Moscow, Audit-Premier) (IEAB)

V.S. Sokolov (Russia, S.Petersburg) (IEAB)

12-11-0-0 Hydrogen filling stations

12-12-0-0 Hydrogen for providing buildings, structures and houses with energy. Micro hydrogen power plants based on fuel cells



V. STRUCTURAL MATERIALS



13. Nanostructures

A.M. Lipanov, Acad. RAS (Russia, Izhevsk, Institute of Applied Mechanics UB RAS) (IEB)

Yu.M. Shul'ga (Russia, Chernogolovka, JSC "Cryogenmash") (IEB)

V.I. Kodolov (Russia, Izhevsk, BRHE Centre of Chemical Physics and Mesoscopy) (IEAB)

Yu.S. Nechaev (Russia, Moscow, Bardin Research Institute of the Ferrous-Metals Industry) (IEAB)

B.P. Tarasov (Chernogolovka, IPCP RAS) (IEAB)

Yu.D. Tretiakov, Acad. RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)

13-1-0-0 Nanosystems: synthesis, properties, and application

E.A. Goodilin, Member Corresp. RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)

V.V. Kyrsheva (Russia, Sarov, STC "TATA")

13-2-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for heat insulation

13-3-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for hydrogen sensors

M.V. Vorobiova (Russia, Moscow, GIREDMET) (IEAB)

V.M. Aroutiounian, Acad. NAS of Armenia (Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (SEB)

13-4-0-0 Computer simulation of synthesis of carbon nanomaterials with specified properties

13-5-0-0 Carbon nanostructures for vehicles



VI. THERMODYNAMIC BASICS OF AEE



14. Thermodynamic analysis in renewable energy

V.A. Khusnutdinov (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

14-1-0-0 Thermodynamic analysis of basic energy generation processes in alternative energy

14-2-0-0 Exergetic analysis of basic energy generation processes in alternative energy



VII. ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ENERGY



15. Basic problems of energy and renewable energy

15-1-0-0 Electric energy storage

15-2-0-0 Superconductive materials. Superconductivity. Superconductivity of energy

15-3-0-0 New cycles and schemes for thermotransformers

15-4-0-0 Problems of megapolise illumination



**16. Application of helium and special materials in vehicles**

Yu.A. Ryjov, Acad. RAS (Russia, Moscow, International Univ. of Engineering) (SEB)

16-1-0-0 Airships to transfer large-sized cargoes

16-2-0-0 Airships to control states of emergency in megapolises: car inspection, fire safety, terrorism combat, technical and ecological state control of industrial buildings and structures. Energy control (heat leak control in buildings on a city's scale)

16-3-0-0 Fire fighting airships, counteracting, and police airships

**17. Energy and ecology**

O.L. Figovsky (Israel, Israel Research Center Polymate) (IEB)

M.V. Vorobiova (Russia, Moscow, GIREDMET) (IEB)

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

17-1-0-0 Greenhouse gas effect

17-2-0-0 Ecological problems of industrial megapolises

17-3-0-0 Ecology of air atmosphere and space

17-4-0-0 Ecology of water resources

17-5-0-0 Problems of unhealthy atmospheric emissions by heat-electric generating plants

17-6-0-0 Problems of ground pollution by energy carriers

17-7-0-0 Ecological tourism and ecological resorts

17-8-0-0 Problems of factory and domestic waste utilization

17-9-0-0 Reliability of complex energy systems

**18. Energy efficiency methods and facilities for aggressive gas mixture separation and purification**

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

M.A. Kazaryan (Russia, Moscow, P.N. Lebedev FIAN) (IEB)

A.A. Bobrova (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF)

**19. Ecology and power resources of deserts****20. Water, its properties. Water preparation, application****21. Acoustic effects of energy facilities on the environment****VIII. LEGISLATIVE BASIS, MASS MEDIA, STATE SUPPORT****22. Legislative basis**

P.B. Shelishch (Russia, Moscow, RF State Duma, President of National Association of Hydrogen Energy) (IEAB)

22-1-0-0 Legislation basis for renewable energy in Russia

22-2-0-0 Legislation assurance for innovation development of hydrogen energy

22-3-0-0 Legislation basis for renewable energy in CIS

22-4-0-0 Legislation basis for ecology

**IX. PERSONNEL MANAGEMENT AND EDUCATION****23. Education and scientific research centres**

B.F. Reutov (Russia, Moscow, Federal Agency for Education and Sciences of RF) (IEB)

A.V. Chuvikovskiy (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)

Yu.P. Shcherbak (Russia, Sarov, Sarov Physicotechnical Institute) (IEB)

J.-P. Contzen (Belgium, von Karman Institute for Fluid Dynamics) (IEB)

23-1-0-0 Educational activities in the field of alternative energy and ecology

23-1-1-0 Educational activity within school program

23-1-2-0 Educational activity in institutes of higher education

23-2-0-0 Hydrogen trading estates and science and research cities

23-3-0-0 Young people in alternative energy and ecology science and technology

**X. ECONOMIC ASPECTS OF AEE****24. Economical aspects**

24-1-0-0 Investment attractiveness of various countries and companies in renewable energy

24-2-0-0 Resources of conventional energy sources in exporting countries and world resources

24-3-0-0 National scientific and technological programmes of the development of hydrogen economy

24-4-0-0 Economical analysis in renewable energy

V.A. Khusnutdinov (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)

24-5-0-0 Business-planning in renewable energy

**XI. INNOVATION SOLUTIONS, TECHNOLOGIES, FACILITIES AND THEIR INNOVATION****25. Nanotechnology for renewable energy**

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

V.V. Kursheva (Russia, Sarov, STC "TATA")

O.N. Efimov (Russia, Sarov, STC "TATA")

**26. Innovative solutions in alternative energy and ecology**

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

**27. Information technologies (IT)**



XII. ENVIRONMENTAL VEHICLES



28. Cryogenic and pneumatic vehicles

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

28-1-0-0 Cryogenic nitrogen transport

28-2-0-0 Inert gas-based cryogenic vehicles for hazardous structures: fire engines, air port auxiliary vehicles, fuel and lubricant storage, vehicles in dangerously explosive chemical production

28-3-0-0 Pneumatic vehicles



29. On-board energy accumulators

29-1-0-0 Thermal energy accumulators

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

29-1-1-0 Temperature above 273 K

29-1-2-0 Temperature below 273 K

29-1-3-0 Temperature below 77 K

29-2-0-0 Flywheel energy accumulators

29-3-0-0 Electrical energy accumulators

29-4-0-0 Spring energy accumulators

29-5-0-0 Compressed-air energy accumulators

29-6-0-0 Chemical energy accumulators



30. Multy mode vehicles

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

O.B. Baklitskaya (Russia, Sarov, STC "TATA")

M.A. Kazaryan (Russia, Sarov, STC "TATA")



31. External and onboard vehicle energy recovery systems

A.L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")



32. Lithium-ion current sources and supercapacitor



XIII. RECOVERY TECHNIQUES FOR AEE



33. Juvenile hydrogen in geotectonics and geochemistry processes

S.V. Digonskiy (Russia, Ekaterinburg, FGUP "Urangologorazvedka") (IEB)

V.L. Syvrotkin (Russia, Moscow, M.V. Lomonosov MSU) (IEB)

33-1-0-0 Role of hydrogen in chemical composition of the universe

33-2-0-0 Diving forces in the evolution of Earth and planets

33-3-0-0 Hydrogen in the Earth's core

33-4-0-0 Geology and geochemistry of natural gases in deep fault areas

33-5-0-0 Transport of juvenile hydrogen through the Earth stratum and formation of electrically charged zones

33-6-0-0 Natural synthesis of carbon-based substances

33-7-0-0 Deep degasifying of the Earth, global disasters and anomalous phenomena



XIV. CATALYSIS FOR AEE



34. Catalysis for renewable energy

Z.R. Ismagilov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis) (IEB)

S.M. Aldoshin, Acad. RAS (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (SEB)

V.N. Parmon, Acad. RAS (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis of SD RAS) (SEB)

V.A. Kirillov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis of SD RAS) (IEB)

O.N. Efimov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

N.N. Vershinin (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS)

34-1-0-0 Catalytic methods for synthesis of alternative fuel

34-2-0-0 Catalysis in combined schemes «energy generation and production of useful products from natural gas»

34-3-0-0 Catalysis in generation of working fluid in gas turbines as an effective alternative flare generation method

34-4-0-0 Catalysis of fuel cells

34-5-0-0 Catalysis in processes of production of synthesis gas and hydrogen

34-6-0-0 Catalytic methods of hydrogen treatment

34-7-0-0 Catalysis in treating of power reactor waste gases

34-8-0-0 Catalysis in process water treatment systems

34-9-0-0 Photocatalytic and electrocatalytic methods for hydrogen production

34-10-0-0 Development and study of material properties to form catalytic layers in fuel cells

34-11-0-0 On mechanism of catalytic action. Effect of metal nature and degree of oxidation thereof on catalytic activity

34-12-0-0 Nanocomposites for application as catalysts. Effect of dimension factor on catalytic activity

34-13-0-0 Alternative catalysts with no platinum

34-14-0-0 Problems of catalyst poisoning

34-15-0-0 Catalyst carriers: design, synthesis, and properties

A.Ya. Vul' (Russia, St. Petersburg, Ioffe Institute)

34-16-0-0 Catalytic layers for fuel cells in planar design

34-17-0-0 Sol-gel process for production of catalysts and catalyst carriers



XV. ENERGY SAVING



35. Energy-saving technologies, materials, systems, and instruments

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)



XVI. PROBLEMS OF OIL-AND-GAS COMPLEX



36. Problems of oil, gas, and coal industry

А.Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

36-1-0-0 Problem definition for scientists and engineers to form a Task Order for research and R&D works taking into account ecological aspect



37. Oil and gas pipelines and ecology



XVII. OPTICAL PHENOMENA AND FACILITIES



38. Optical phenomena and facilities



XVIII. GAS-TURBINE TECHNOLOGIES



39. Gas-turbine technologies



XIX. ENVIRONMENTALLY CONSCIOUS FACTORIES



XX. ISSUES OF AGRICULTURE

SEB — Scientific Editorial Board
IEB — International Editorial Board
IEAB — International Editorial Advisory Board
EB — Experts Board
IRB — International Reviewers Board



XXI. EARTH SCIENCES



XXII. INFORMATION FOR AEE



40. Information

A.I. Salikov (Russia, Moscow, CNIIATOMINFORM) (IEAB)
E.M. Tararava (Russia, Moscow, CNIIATOMINFORM) (IEAB)
E.A. Goodilin, Member Corresponding RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)
I.V. Lobanova (Russia, Sarov, STC "TATA")

- 40-1-0-0 Review of periodicals**
- 40-2-0-0 Review of leading internet-resources**
- 40-3-0-0 Prominent scientists' biographies**
- 40-4-0-0 Scientific funds and scientific projects**
- 40-5-0-0 International scientific conferences**
- 40-6-0-0 Advertising matters of investment companies and manufacturers**
- 40-7-0-0 Review of new scientific books**
- 40-8-0-0 Intellectual property**
- 40-9-0-0 Encyclopedia of renewable energy. Terms and definitions**
- 40-10-0-0 Opinions, letters in publishing office, short articles**
- 40-11-0-0 Messages of members of Scientific editorial board**
- 40-12-0-0 Energetic companies**
- 40-13-00 News of Editorial board**
- 40-14-0-0 Scientific organizations**
- 40-15-0-0 News**





ПОДПИСКА-2016

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

ISJAEE

Уважаемые коллеги! Начинается подписка на первое полугодие 2016 г.

Наименование:

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

Индекс издания: ISSN1608-8298

Периодичность: 2 раза в месяц

Объем издания (страниц): 200–270

Вид рассылки: адресный

Официальный сайт:

<http://isjaee.hydrogen.ru>

Подписка: через редакцию

или по каталогам: Роспечать,

МК-Периодика, Интерпочта и др.

Уважаемые читатели!

Вы можете подписаться на Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» на 2015 год, заполнив извещение (форма ПД-4) и перечислив на счет НТЦ «ТАТА» сумму в соответствии с таблицами 1 и 2. Копию корешка извещения, пожалуйста, направьте по адресу:

НТЦ «ТАТА»

607183, Нижегородская обл., г. Саров, а/я 687

Генеральному директору А.Л.Гусеву

Пожалуйста, не забудьте в сопроводительном письме указать почтовый адрес получателя подписки.

Оплата осуществляется перечислением денежной суммы на расчетный счет. Юридическим лицам для получения счета необходимо направить запрос по электронной почте info@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07 с указанием реквизитов организации.

✂ Извещение Кассир	Форма ПД-4 ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа) 5254022656 / 525401001 (ИНН получателя платежа) N 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа) В ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты) к/с 30101810200000000721 042204721 БИК (*наименование платежа) Дата _____ Сумма платежа: _____ руб. ____ коп. Платательщик (подпись) _____
	Форма ПД-4 ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа) 5254022656/525401001 (ИНН получателя платежа) N 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа) В ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты) к/с 30101810200000000721 042204721 БИК (*наименование платежа) Дата _____ Сумма платежа: _____ руб. ____ коп. Платательщик (подпись) _____
Квитанция Кассир	

*Внимание! В графе извещения «Наименование платежа» просьба указать Ф.И.О., почтовый адрес получателя, порядковый номер и год выпуска журнала(ов), например: Иванов И.И., 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 67-14, № 1-6 за 2004 г., или № 4 за 2002 г.





ПОДПИСКА-2016

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

ISJAEE

Продолжается подписка на «ЗОЛОТУЮ КОЛЛЕКЦИЮ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ»
- 185-томник ISJAEE

Наименование:
Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»
Индекс издания: ISSN1608-8298
Периодичность: 2 раза в месяц
Объем издания (страниц): 200–270
Вид рассылки: адресный
Официальный сайт:
<http://isjaee.hydrogen.ru>
Подписка: через редакцию
или по каталогам: Роспечать,
МК-Периодика, Интерпочта и др.

Уважаемые читатели!

Вы можете подписаться на «Золотую коллекцию», заполнив извещение (форма ПД-4) и перечислив на счет НТЦ «ТАТА» 42 000 руб. Копию корешка извещения, пожалуйста, направьте по адресу:

НТЦ «ТАТА»

607183, Нижегородская обл., г. Саров, а/я 687

Генеральному директору А.Л.Гусеву

Пожалуйста, не забудьте в сопроводительном письме указать почтовый адрес получателя подписки.

Оплата осуществляется перечислением денежной суммы на расчетный счет. Юридическим лицам для получения счета необходимо направить запрос по электронной почте info@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07 с указанием реквизитов организации.

Извещение		Форма ПД-4
Кассир		ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа) 5254022656 / 525401001 (ИНН получателя платежа) N 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа) В ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты) к/с30101810200000000721 042204721 БИК
		(*наименование платежа) Дата _____ Сумма платежа: 42_000_руб. ____ коп. Плательщик (подпись) _____
Кассир		ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа) 5254022656/525401001 (ИНН получателя платежа) N 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа) В ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты) к/с30101810200000000721 042204721 БИК
		(*наименование платежа) Дата _____ Сумма платежа: 42_000_руб. ____ коп. Плательщик (подпись) _____

*Внимание! В графе извещения «Наименование платежа» просьба указать Ф.И.О., почтовый адрес получателя, «Золотая коллекция», например: Иванов И.И., 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, «Золотая коллекция».



Стоимость подписки для различных категорий подписчиков на 2016 год

Категория подписчиков	Цена, руб.	
	за полугодие	за год
Аспиранты	9000	18000
Пенсионеры	9000	18000
Физические лица	12000	24000
Малые предприятия	14000	28000
Вузы	14000	28000
Научно-исследовательские организации	15000	30000
Российские научные центры	16000	32000
Муниципальные библиотеки	17000	34000
Национальные библиотеки	18000	36000

Информация о плательщике: _____ (Ф.И.О., адрес плательщика) _____ (ИНН налогоплательщика) N _____ (номер лицевого счета (код) плательщика)	
Информация о плательщике: _____ (Ф.И.О., адрес плательщика) _____ (ИНН налогоплательщика) N _____ (номер лицевого счета (код) плательщика)	

В редакции журнала можно оформить подписку на любой номер, или полугодие, или коллекцию ISJAEE

ВНИМАНИЕ! По этой квитанции Вы можете оплатить как годовую подписку, так и отдельные номера нашего журнала за 2002–2013 гг.





SUBSCRIPTION-2016

International Scientific Journal for
Alternative Energy and Ecology

ISJAE

Dear Colleagues! Subscription for the year 2016 is available

Issue: International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)

ISSN 1608-8298

Periodicity: 2 times per month

Issue volume (pages): 200–270

Distribution: Address

Official site: <http://isjaee.hydrogen.ru>

Subscription: via editorial board and catalogue

Table 3

Subscription	Physical person	Juridical person	Member of International Association for Hydrogen energy	Member of Editorial board of ISJAE
Quarter	\$100	\$150	\$90	\$90
Half year	\$200	\$350	\$180	\$180
Annual	\$400	\$700	\$360	\$360

To have an account, juridical persons are to send order by e-mail to info@hydrogen.ru or by fax (83130) 6-31-07 mentioning the institution address.



ORDER FORM



To: Scientific Technical Centre «TATA»
P. O. Box 687
Sarov, Nizhnii Novgorod region 607183, Russia
Phone/Fax: +7 (83130) 6-31-07
Phone: +7 (83130) 9-74-72
E-mail: gusev@hydrogen.ru



Please, send me _____ copy/copies of “International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology”, ISSN 1608-8298 (_____ issues, 20__ year, _____ \$ (please, see Table 1), postage included)

Payments options

Our Bank details:

Beneficiary Name:	STC "Tata" LC INN5254022656
Beneficiary Address:	SAROV, RUSSIA
Beneficiary Tel:	+7 8313063107
Beneficiary Account Number:	ACC 40702840600000001680
Bank name	SAROVBUSINESSBANK
Bank Address:	SAROV, RUSSIA
Bank ABA:	SWIFT: SARORU2SXXX
Intermediary Bank Name:	DEUTSCHE BANK TRUST COMPANY AMERICAS SWIFT: BKTRUS33 METALLINVESTBANK SWIFT: SCBMRUMM
Intermediary Bank Address:	NEW YORK, USA,
Intermediary Bank ABA:	04457374

Details of payment: «International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology»
Name _____

Organization _____

Mailing Address _____

Number Building _____ Street _____

City _____ State _____

Postal code _____ Country _____

E-mail _____ Phone _____

Fax _____

Signed _____ Date _____





SUBSCRIPTION TO

Golden Collection of Hydrogen Energy

ISJAEE

Dear Colleagues! Subscription to **Golden Collection of Hydrogen Energy** is now available! The **Golden Collection of Hydrogen Energy** consists of 185 volumes of International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology

Issue: International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)

ISSN 1608-8298

Number of volumes: 185

Official site: <http://isjaee.hydrogen.ru>

Distribution: Address

Subscription: via editorial board and catalogue Table 4

Order	Physical person	Juridical person	Member of International Association for Hydrogen energy	Member of Editorial board of ISJAEE
Golden Collection of Hydrogen Energy	1000 USD	1500 USD	900 USD	900 USD

To have an account, juridical persons are to send order by e-mail to gusev@hydrogen.ru or by fax (83130) 6-31-07 mentioning the institution address.



ORDER FORM



Please, send me Golden Collection of Hydrogen Energy of International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, ISSN 1608-8298 (160 volumes, _____ USD (please, see Table 4), postage included)

Payments options

I've arranged a bank transfer to:

STC «TATA» Limited

ACC: 40702840200001001681

BEN. BANK: SAROVBUSINESSBANK
SAROV, RUSSIA

CORR. ACC USD: 30109840300000000142

CORRESP. BANK: ALFA-BANK,

MOSCOW, RUSSIA, SWIFT: ALFARUMM

CORR. ACC USD: 400927098 with «CHASE MANHATTAN BANK», NEW YORK, N.Y.10004, USA. SWIFT: CHASUS33

Details of payment: «Golden Collection of Hydrogen Energy»

Name _____

Organization _____

Mailing Address _____

Number Building _____ Street _____

City _____ State _____

Postal code _____ Country _____

E-mail _____ Phone _____

Fax _____

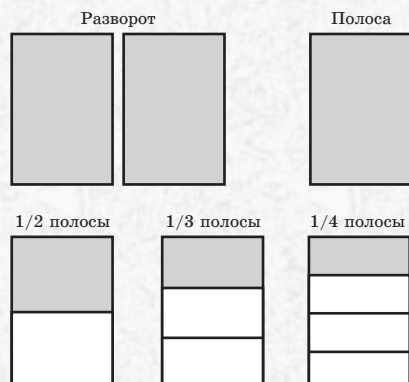
Signed _____ Date _____



РЕКЛАМА В МЕЖДУНАРОДНОМ НАУЧНОМ ЖУРНАЛЕ «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ»

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» приглашает научные институты, организации и промышленные предприятия разместить информацию о конференциях, выставках, разрабатываемой и выпускаемой продукции в области альтернативной энергетики и экологии.

Площади рекламного модуля



Требования к макетам рекламных модулей, изготовленных заказчиком

Макет рекламного модуля должен иметь размер, соответствующий размеру печатного оттиска. Форматы макетов: растровый — TIFF (см. требования), векторный — Corel Draw (см. требования). Использование редактора Microsoft Word для проектирования макетов рекламных модулей не допускается.

Допускается предоставление макета модуля (кроме обложки) в формате Adobe PageMaker версий 6.0, 6.5, 7.0. В этом случае должны предоставляться все связанные элементы, а также все используемые шрифты.

Требования к исходным рекламным материалам

Все элементы рекламного модуля (иллюстрации, логотипы, текст и др.) предоставляются в отдельных файлах.

1. Текст

Текст набирается гарнитурой Times New Roman, кегль 14, интервал полутонный. Допускается выделение важной информации полужирным начертанием. Формат Microsoft Word for Windows.

Использование OLE-объектов (графики, слайды презентаций, диаграммы в формате Microsoft Excel, результаты вычислений в математических и иных, в том числе собственных программах) в документах не допускается. Такие объекты присылаются в формате исходной программы и дублируются изображением (см. требования к иллюстрациям).

Использование дополнительных шрифтов (например, логотип выполнен специфической гарнитурой) оговаривается дополнительно. В этом случае предоставляется файл, содержащий начертание букв в формате TTF. Использование PS-шрифтов не допускается.

2. Иллюстрации

Все иллюстрации, находящиеся в рекламном модуле, должны предоставляться в отдельных файлах в форматах TIFF или BMP. Не допускается использование многослойных изображений. Черно-белые изображения должны быть в модели Grayscale. Цветные (обложка) — в модели CMYK. Все ч/б растровые изображения должны иметь разрешение 200 dpi, цветные — 250–400 dpi.

Для векторных изображений предпочтительным является использование формата Corel Draw (*.cdr) до версии 12.0 включительно.

Все встроенные эффекты (линзы, текстурные заливки, тени и т.д.) должны быть переведены в растровое изображение (bitmap). Векторные эффекты (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) должны быть преобразованы в кривые. Все текстовые объекты должны быть переведены в кривые. Размещение растровых рисунков в документе Corel Draw не допускается.

Стоимость размещения рекламных модулей

Объем рекламного модуля	Технические параметры	Цена публикации в одном номере (руб.)
Обложка (полноцветная)	285x205 мм	300 000
2-я или 3-я страницы обложки (полноцветная)	285x205 мм	25 000
Полный разворот на две полосы*	257x336 мм	10 000
Полная полоса 1/1*	257x168 мм	5 000
1/2 Полосы*	128x168 мм	5 000
1/3 Полосы*	85x168 мм	2 000
1/4 Полосы*	64x168 мм	1 000
СИСТЕМА СКИДОК		
При публикации в 2-3 номерах		10%
При публикации в 4-6 номерах		15%
При публикации в 7-9 номерах		20%
При публикации в 10-12 номерах		50%

Для заказа рекламной площади и получения счета необходимо заполнить форму заявки и отправить ее по адресу gusev@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07.

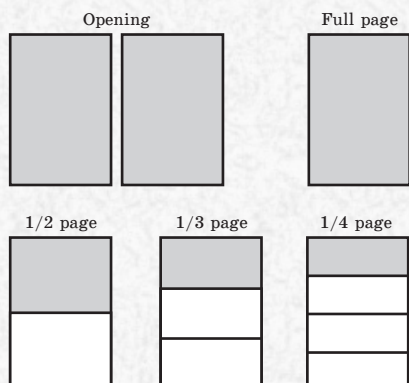
Редакция журнала оставляет за собой право отбора поступивших рекламных объявлений.



ADVERTISEMENT IN INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL FOR ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY

The International scientific journal "Alternative energy and economy" invites scientific institutes, organizations and industrial enterprises to place advertisements on conferences, exhibitions, designed and production products in the field of alternative energy and ecology.

Spaces for advertisement module



General information on lay-outs of advertisement modules fabricated by a customer

The lay-out of an advertisement module is to have the dimension in accordance with that of a print. Lay-out formats: raster — TIFF (see General information), vector — Corel Draw (see General information). The use of Microsoft Word editor to design lay-outs of advertisement modules is not allowed.

The module lay-out (except the cover) in the format of 6.0, 6.5, 7.0 Adobe Pagemaker versions is allowed to be provided. In this case, all combined elements, and also all available fonts that are not included in the Microsoft Windows structure are to be provided.

Information on original advertisements

All elements of the advertisement module (illustrations, symbols, text, etc.) have to be put in individual files.

1. Text

Text is has to be composed by Times New Roman types, font 14, print interval: one and a half. Important information can be printed in italics. Format — Microsoft Word for Windows.

OLE-objects (graphs, presentation slides, diagrams in Microsoft Excel format, results of computations in mathematical and others including own programmes) are not allowed in documents. The objects as such are required to be sent in original programme format, and are copied by illustrations (see General information on illustrations).

The use of additional fonts (for example, a symbol is given by a specific type) is additionally specified. In this case, a file containing letter design in TTF format. PS-fonts is not allowed.

2. Illustrations

All illustrations available in the advertisement module are to be displayed in TIFF or BMP formats. Multilayer displays are not allowed. Black-and white displays are to be used in Grayscale model. Coloured displays (cover) are in CMYK model. All black-and-white raster displays are to be of resolution of 200 dpi, colour — of 250–400 dpi.

The use of Corel Draw (*.cdr) format to 12 version inclusive is considered to be advantageous for vector display.

All incorporated effects (lenses, texture fillings, shadows, etc.) are to be converted to raster display (bitmap). Vector effects (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) are to be transformed to curves. All text objects are to be converted to curves. Raster figures are not allowed to be placed in Corel Draw document.

Advertisement space price

Advertisement module space	Technical parameters	Publication price in one issue (\$US)
1 st page of the cover (full-coloured)	160x145 mm	10000
Full opening in two pages	257x336 mm	1000
2 nd or 3 ^d pages of the cover (full-coloured)	257x168 mm	300
Full page	128x168 mm	200
1/2 page	85x168 mm	200
1/3 page	64x168 mm	60
1/4 page	64x168 mm	30
Price rebate		
When published in 2-3 issues		5%
When published in 4-6 issues		7%
When published in 7-9 issues		10%
When published in 10-12 issues		15%

To order an advertisement space and make up a bill, please fill in an order form and send it using the following address: gusev@hydrogen.ru or by fax +7 (83130) 6-31-07.

The editorial board reserves the right to choose advertisements entered.





607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 683, 687, НТЦ «ТАТА»
Главному редактору Гусеву Александру Леонидовичу
Тел.: 8 (83130) 63107, 94472, 90708, 91846; факс: 8 (83130) 63107; 90708
E-mail: gusev@hydrogen.ru, <http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>
Для справок E-mail: info@hydrogen.ru

To Alexander L. Gusev, Editor-in-Chief
Scientific Technical Centre "TATA", P.O.B. 683 or 687, Sarov, Nizhni Novgorod region, 607183, Russia
Phone: +7 (83130) 63107, 94472; fax: +7 (83130) 63107; 90708
E-mail: gusev@hydrogen.ru, <http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>
Information: E-mail: info@hydrogen.ru

*Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»*
Подписано в печать 06.12.2015 г.
Формат 60×84/8 Тираж 6000 экз.
Цена договорная

*Журнал включен в каталог «Роспечать» (индекс 10337 «Альтернативная энергетика и экология») и
Объединенный каталог «Пресса России. Российские
и зарубежные газеты и журналы» (индекс 41935
«Альтернативная энергетика и экология»).*

