



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ISSN (print) – 2500-1019
ISSN (on-line) – 2413-1830

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 329, № 11, 2018

Издательство
Томского политехнического университета
2018

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Остальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиятдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
Зюев А.М., д-р техн. наук (Россия)
Кирыянова Л.Г., выпуск. редактор, канд. филос. наук (Россия)
Глазырин А.С., выпуск. редактор, д-р техн. наук (Россия)

Входит в Перечень ВАК РФ – ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Подписной индекс в объединённом каталоге
«Пресса России» – 18054

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2018

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Журнал «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» – рецензируемый научный журнал, издающийся с 1903 года.

Учредителем является Томский политехнический университет.

Журнал зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций – Свидетельство ПИ № ФС 77-65008 от 04.03.2016 г.

ISSN (print) – 2500-1019

ISSN (on-line) – 2413-1830

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ за 2015 г. – 0,339
(без самоцитирования – 0,287)

«Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» публикует оригинальные работы, обзорные статьи, очерки и обсуждения, охватывающие последние достижения в области геологии, разведки и добычи полезных ископаемых, технологии транспортировки и глубокой переработки природных ресурсов, энергоэффективного производства и преобразования энергии на основе полезных ископаемых, а также безопасной утилизации геоактивов.

Журнал представляет интерес для геологов, химиков, технологов, физиков, экологов, энергетиков, специалистов по хранению и транспортировке энергоресурсов, ИТ-специалистов, а также ученых других смежных областей. Тематические направления журнала «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов»:

- Прогнозирование и разведка георесурсов
- Добыча георесурсов
- Транспортировка георесурсов
- Глубокая переработка георесурсов
- Энергоэффективное производство и преобразование энергии на основе георесурсов
- Безопасная утилизация георесурсов и вопросы геоэкологии
- Инженерная геология Евразии и окраинных морей.

К публикации принимаются статьи, ранее нигде не опубликованные и не представленные к печати в других изданиях.

Статьи, отбираемые для публикации в журнале, проходят закрытое (слепое) рецензирование.

Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

Полнотекстовый доступ к электронной версии журнала возможен на сайтах www.elibrary.ru, scholar.google.com

**BULLETIN
OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
GEO ASSETS ENGINEERING**

Volume 329, № 11, 2018

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY. GEO ASSETS ENGINEERING

Editorial Board

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
 Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia)
 Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
 Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
 Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
 Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
 Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
 Belozarov V.B., Dr. Sc. (Russia)
 Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
 Silkin V.M., PhD (Spain)
 Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
 Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
 Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
 Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
 Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
 Teipel U., Dsc (Germany)
 Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
 Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)
 Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
 Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
 Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
 Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
 Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
 Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
 Rui D., PhD (Portugal)
 Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
 Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
 Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
 Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
 Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
 Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
 Bouznic V.M., Dr. Sc. (Russia)
 Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
 Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
 Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
 Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
 Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
 Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
 Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
 Kiryanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia)
 Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

AIMS AND SCOPE

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering is peer-reviewed journal owned by Tomsk Polytechnic University.

The journal was founded in 1903.

The journal is registered internationally (ISSN 2413-1830) and nationally (Certificate PE no. FM 77-65008, March 04, 2016 from the RF Ministry of Press, Broadcasting and Mass Communicationss).

ISSN (print) – 2500-1019
 ISSN (on-line) – 2413-1830

The journal publishes research papers in the field defined as "life cycle of georesources". It presents original papers, reviews articles, rapid communications and discussions covering recent advances in geology, exploration and extraction of mineral resources, transportation technologies and deep processing of natural resources, energy-efficient production and energy conversion based on mineral resources as well as on safe disposal of geo assets.

The journal will be of interest to geologists, chemists, engineers, physicists, ecologists, power engineers, specialists in storage and transportation of energy resources, IT specialists as well as to other specialists in the related fields.

Scope of the journal issue "Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering" in accordance with Geo Assets (GA) strategy includes:

- Geo Assets Exploration and Refining;
- Geo Assets Mining;
- Geo Assets Transportation;
- Geo Assets Deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and questions Geoecology;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea.

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering publishes only original research articles. All articles are peer reviewed by international experts. Both general and technical aspects of the submitted paper are reviewed before publication. Authors are advised to suggest 2 potential reviewers who are familiar with the research focus of the article. Final decision on any paper is made by the Editor in Chief.

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering is published monthly.

The publication of manuscripts is free of charge.

The journal is on open access on
www.elibrary.ru, scholar.google.com.

СОДЕРЖАНИЕ

- Органическое вещество в гидротермальных системах
Дальнего Востока разных типов и обстановки**
Потурай В.А.
- Преобразования азоторганических оснований смолистых
компонентов нефти Крапивинского месторождения при
термическом воздействии**
Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.
- Кавитация на рифленом двумерном гидрокрыле при
малом угле атаки**
Тимошевский М.В., Первунин К.С., Маркович Д.М.
- Разработка способа утилизации отходов горно-
обогажительных комбинатов созданием активных
фильтрующих обезжелезивающих материалов**
Вадулина Н.В., Абдрахманов Н.Х.,
Федосов А.В., Бадртдинова И.И.
- Интенсификация процесса эмульгирования в условиях
одновременного воздействия прямых и отраженных
ультразвуковых колебаний**
Афанасенко В.Г., Кузеев И.Р., Ковшова Ю.С., Кулаков П.А.
- Особенности окислительного
обессеривания вакуумного газойля**
Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.
- Импульсный стабилизатор напряжения с цифровым
управлением для автономной системы электропитания**
Краснобаев Ю.В., Непомнящий О.В., Иванчура В.И.,
Пожаркова И.Н., Яблонский А.П.
- Технологический комплекс для переработки
вермикулитовых концентратов и конгломератов**
Нижегородов А.И., Гаврилин А.Н., Мойзес Б.Б., Кувшинов К.А.
- Ситаллы из местного сырья для производственных
инновационных инфраструктур с высокой
технично-экономической эффективностью
в экстремальных условиях крайнего Севера**
Мананков А.В., Гасанова Э.Р.к.
- Синтез нитрида ниобия в условиях теплового взрыва
смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия**
Чудинова А.О., Ильин А.П., Рот Л.О.,
Мостовщиков А.В., Беспалова Е.А., Манурадж А.
- Развитие нефтегазового комплекса Югры,
трудноизвлекаемые запасы**
Кузьменков С.Г., Исаев В.И., Булатов В.И., Аюпов Р.Ш.,
Игенбаева Н.О., Кузьмин Ю.А., Стулов П.А.
- Нелинейная модель системы электропитания погружных
объектов с учетом изменения длины кабель-троса**
Букреев В.Г., Шандарова Е.Б., Рулевский В.М.
- Структурные аспекты циклической прочности
сварного узла пароперегревателя**
Заворин А.С., Любимова Л.Л., Ташлыков А.А., Буваков К.В.
- Исследование распределения выходов углеводородных
газов в зависимости от геологического строения Южного
Каспия по данным газовой съемки**
Полетаев А.В., Полетаева Е.В.
- Новый акустический метод количественной оценки
пузырькового потока метана в системе донные
отложения – водная толща и его реализация на примере
моря Лаптевых, Северный ледовитый океан**
Черных Д.В., Юсупов В.И., Саломатин А.С., Космач Д.А.,
Константинов А.В., Силионов В.И., Мазуров А.К.,
Салюк А.Н., Шахова Н.Е., Густафсон О., Колюбакин А.А.,
Гершелис Е.В., Лобковский Л.И., Семилетов И.П.

CONTENTS

- 6 Organic matter in hydrothermal systems of the Far East
of different types and situations**
Poturay V.A.
- 17 Transformations of organic nitrogen bases in resin
components of oil recovered from the Krapivinsk deposit
at thermal treatment**
Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.
- 25 Cavitation on a grooved two-dimensional hydrofoil
at a small angle of attack**
Timoshevskiy M.V., Pervunin K.S., Markovich D.M.
- 37 Development of a methods for utilization of waste
from mining and processing plants by creating active
filtering deironing materials**
Vadulina N.V., Abdrakhmanov N.Kh.,
Fedosov A.V., Badrtidinova I.I.
- 44 Emulsification intensification
under simultaneous impact of original
and reflected ultrasonic vibrations**
Afanasenkov V.G., Kuzeev I.R., Kovshova Yu.S., Kulakov P.A.
- 52 Characteristics of oxidative desulfurization
of vacuum gas oil**
Iovik Yu.A., Krivtsov E.B., Golovko A.K.
- 61 Pulsed voltage regulator with digital control
for autonomous power supply system**
Krasnobaev Yu.V., Nepomnyashchii O.V., Ivanchura V.I.,
Pozharkova I.N., Yablonskiy A.P.
- 74 Technological complex for processing vermiculite
concentrates and conglomerates**
Nizhegorodov A.I., Gavrilin A.N., Moyzes B.B., Kuvshinov K.A.
- 87 Sitals made from local raw materials
for industrial innovation infrastructures
with high techno-economic efficiency
in extreme conditions of the far North**
Manankov A.V., Gasanova E.R.
- 97 Synthesis of niobium nitride in conditions of heat explosion
of aluminum nanopowder and niobium pentoxide mixtures**
Chudinova A.O., Ilyin A.P., Root L.O.,
Mostovshchikov A.V., Bepalova E.A., Manuraj A.
- 103 Development of Yugra oil and gas complex,
hard-to-extract reserves**
Kuzmenkov S.G., Isaev V.I., Bulatov V.I., Ayupov R.Sh.,
Iginbaeva N.O., Kuzmin Yu.A., Stulov P.A.
- 114 Nonlinear power supply model of submersible objects based
on change in the cable-rope length**
Bukreev V.G., Shandarova E.B., Rulevskiy V.M.
- 124 Structural aspects of cyclical strength
of a superheater weldment**
Zavorin A.S., Lyubimova L.L., Tashlykov A.A., Buvakov K.V.
- 136 Study of hydrocarbon gas outputs
distribution depending on geological structure
of the southern Caspian by gas survey**
Poletayev A.V., Poletayeva Y.V.
- 153 New acoustical technique to quantify
methane ebullition in sediment
water column: a case study in the Laptev sea,
the Arctic ocean**
Chernykh D.V., Yusupov V.I., Salomatin A.S., Kosmach D.A.,
Konstantinov A.V., Silionov V.I., Mazurov A.K., Salyuk A.N.,
Shakhova N.E., Gustafsson O., Kolyubakin A.A., Gershelis E.V.,
Lobkovsky L.I., Semiletov I.P.

УДК 550.461(571.6)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РАЗНЫХ ТИПОВ И ОБСТАНОВКИ

Потурай Валерий Алексеевич,
poturay85@yandex.ru

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,
Россия, 679000, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4.

Актуальность исследования определяется необходимостью изучения состава органического вещества в обитаемой и необитаемой областях гидротермальных систем разных типов. Органические соединения в термальных водах, населенных сообществами термофилов и лишенных жизни (стерильная пароводяная смесь), формируют, соответственно, частный биотический и абиотический круговорот органического вещества. Учитывая слабую изученность данных процессов в дальневосточных гидротермальных системах, изучение состава и генезиса органического вещества в них представляется важным для выявления закономерностей превращения вещества в ходе круговорота. Кроме этого, данные по органическим веществам в обитаемой и необитаемой областях гидротермальных систем имеют значение для региональной экологии и бальнеологии, поскольку термальные воды используются для лечения людей в санаториях и бальнеолечебницах.

Цель исследования: провести сравнительный анализ состава органического вещества в разных по типу и обстановкам гидротермальных системах Дальнего Востока и выявить наиболее характерные органические соединения, формирующие частные биотический и абиотический круговороты.

Объекты: гидротермальные системы континентальной части юга Дальнего Востока (термальная вода из неглубоких скважин Кульдурского, Анненского и Тумнинского геотермальных месторождений) и полуострова Камчатки (стерильная пароводяная смесь, высокотемпературный раствор и горячие источники Мутновского и Паратунского геотермальных районов).

Методы: полевые маршруты, твердофазная экстракция, капиллярная газовая хроматомакс-спектрометрия, расчет индексов нечетности, картографический метод.

Результаты. Установлено 210 органических соединений, принадлежащих 22 гомологическим рядам. Характерной чертой всех изученных горячих вод и флюида является преобладание простых углеводов (предельных и ароматических). В основном только эти компоненты формируют абиогенный круговорот органического вещества во флюиде из необитаемой зоны. В воде горячих источников Камчатки и из неглубоких скважин континентальных термальных полей, кроме простых углеводов, широко распространены биогенные карбоновые кислоты и их эфиры, а в континентальных термальных водах еще и биогенные альдегиды и терпены. Эти соединения в основном формируют биогенный круговорот органического вещества в гидротермальных системах. Отличием термальных вод и флюида п-ова Камчатка от континентальных терм является более широкое распространение предельных и ароматических углеводов, спиртов, кетонов, а также наличие изопренов, изоалкенов и циклоалканов. Наиболее разнообразный состав органического вещества наблюдается в термальных водах на континенте. Здесь, наряду с компонентами, найденными в термальных водах Камчатки, присутствуют алкены, диэтоксисиланы, диоксисиланы, азотсодержащие и хлорароматические углеводороды и хиноны.

Ключевые слова:

Термальная вода, высокотемпературный раствор, пароводяная смесь, органическое вещество, биотический и абиотический круговороты.

Введение

Территория Российского Дальнего Востока характеризуется многочисленными проявлениями термальных вод с температурой до 100 °C и выше. Их формирование обусловлено как нормальным геотермическим режимом, при котором воды нагреваются за счет термоградиента в результате циркуляции в глубокие области земной коры (континентальная часть юга Дальнего Востока), так и магматогенным геотермическим режимом, который поддерживается близким расположением магматического очага к поверхности (полуостров Камчатка). В первом случае термальные воды обладают сравнительно невысокой температурой (ниже 80 °C), что позволяет здесь жить и развиваться различным термофильным комплексам [1, 2]. Наиболее мощные геотермальные месторождения здесь – Кульдурские, Анненские и Тумнинские термальные воды. Во втором случае гидротермальные системы имеют очень высокую температуру воды (выше 80 °C), и их приповерхностные области насе-

лены сообществами гипертермофилов, обитающих при температуре от 80 до 110–120 °C [3, 4], однако более глубокие области остаются стерильными (безжизненными), вследствие экстремально высоких температур (выше 110–120 °C) и давления (рис. 1). Одни из наиболее мощных и высокотемпературных гидротермальных систем здесь – Мутновский и Паратунский геотермальные районы.

Органическое вещество (ОВ) в обитаемой области гидротермальных экосистем, как на континенте, так и на п-ове Камчатка, большей своей частью продуцируется живыми организмами и формирует частный биотический круговорот ОВ, который поддерживается через деструкцию микроорганизмов с последующим вовлечением биогенного ОВ в процессы жизнедеятельности. Некоторая часть ОВ может поступать в термальные воды в результате ре-синтеза экстрагированных из вмещающих пород органических остатков. В необитаемой области гидротермальных систем биотический круговорот ОВ маловероятен, поскольку жизни в таких обла-

стях нет. Вследствие этого органические соединения в этих зонах составляют частный абиотический круговорот ОВ, происходящий без участия живых организмов.

Исследования в области органической гидрогеохимии направлены в основном на изучение органических соединений в подводных океанических гидротермальных системах. Здесь установлены разнообразные органические компоненты, в основном простые углеводороды (УВ), имеющие абиогенный генезис [5–15, и др.]. Кроме этого, химический синтез УВ рассматривается и в лабораторных экспериментах, моделирующих гидротермальные процессы и верхнюю мантию земной коры [12, 16–21, и др.]. Исследования ОВ в континентальных гидротермальных системах ДВ и высокотемпературных водах полуострова Камчатка немногочисленны. В основном они касаются изучения УВ нефтепроявлений кальдеры Узон [22–25], высоколетучих органических соединений и аминокислот Мутновского и Паужетского гидротермальных районов [26, 27]. Эти гидротермаль-

ные системы подвергались также и изучению различных аспектов геологии, химического состава и условий формирования термальных вод [28–33, и др.]. Кроме этого, нами уже проводилось изучение ОВ в гидротермальных системах на континенте ДВ [34–37] и в Мутновском геотермальном районе (пов Камчатка) [38, 39]. Однако полученные данные по составу ОВ в разных по типу (термальные воды, высокотемпературный раствор, пароводяная смесь) и обстановкам (обитаемая и необитаемая области) гидротермальных системах не сравнивались между собой. Также не рассматривались особенности биотического и абиотического круговорота ОВ в изученных гидротермальных системах ДВ. Учитывая слабую изученность данных процессов в дальневосточных гидротермальных системах, цель настоящего исследования – провести сравнительный анализ состава ОВ в разных по типу и обстановкам гидротермальных системах ДВ и выявить наиболее характерные органические соединения, формирующие частные биотический и абиотический круговороты.

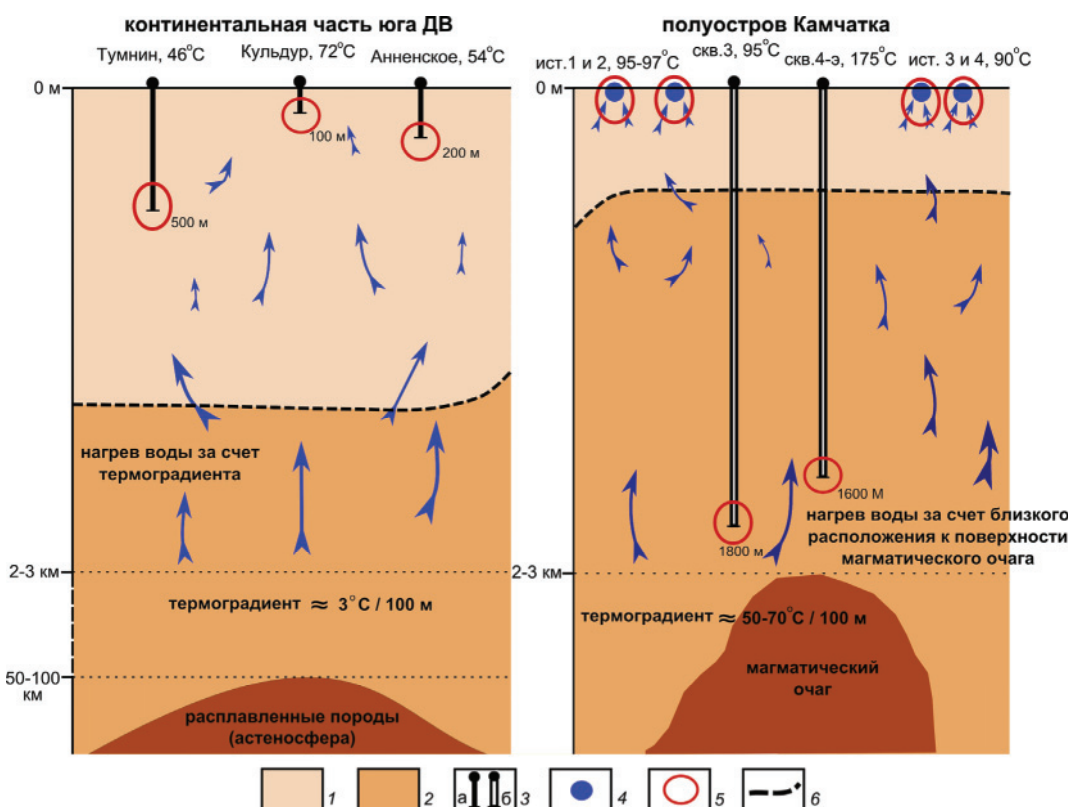


Рис. 1. Расположение мест опробования гидротермального флюида в пределах обитаемой и необитаемой зон изученных гидротермальных систем: 1 – обитаемая зона гидротермальных систем; 2 – необитаемая зона гидротермальных систем; 3 – скважины с выходом: а) термальной воды, б) перегретой пароводяной смеси; 4 – естественные выходы горячих источников; 5 – области опробования гидротермальных систем; 6 – ориентировочная граница обитаемой и необитаемой зон гидротермальных систем

Fig. 1. Location of hydrothermal fluid sampling sites within inhabited and uninhabited zones of hydrothermal systems studied: 1 is the inhabited zone of hydrothermal systems; 2 is the uninhabited zone of hydrothermal systems; 3 are the wells with the output of: a) thermal water, b) superheated steam-water mixture; 4 are the natural outlets of hot springs; 5 are the areas of testing of hydrothermal systems; 6 is the indicative boundary of inhabited and uninhabited zones of hydrothermal systems

Объекты и методы исследования

Гидротермальные системы п-ова Камчатка

В качестве объектов исследования были выбраны Мутновский и Паратунский геотермальные районы, расположенные на юго-востоке полуострова (рис. 2). В пределах этих районов были обследованы как естественные выходы горячих источников, так и глубокие скважины, выводящие на поверхность высокотемпературные растворы и пароводяную смесь.

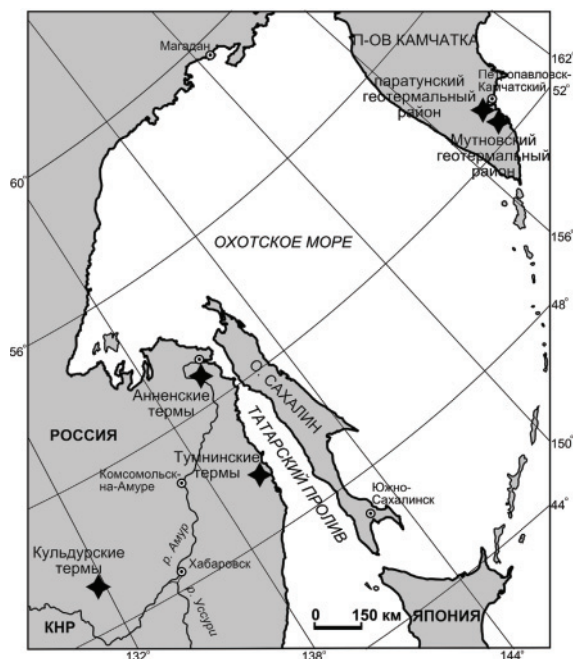


Рис. 2. Обзорная карта с местом расположения исследуемых гидротермальных систем Дальнего Востока

Fig. 2. Survey map with the location of the investigated hydrothermal systems of the Far East

Пароводяная смесь. Были опробованы три глубоких скважины (глубиной более 1000 м). Две из них – скважины Мутновского геотермального района – дают на выходе пароводяную смесь. Интерес к изучению ОВ в конденсатах пароводяной смеси заключается в том, что при очень высокой температуре они являются стерильными. Соответственно, обнаруженные в них органические соединения не могут являться прямыми продуктами деградации микроорганизмов, что предполагает их генезис за счет абиогенного хемосинтеза, включая ре-синтез первично биогенного материала, извлеченного из вмещающих пород. Кроме этого, глубина скважин позволяет опробовать безжизненную необитаемую область (учитывая высокий термоградиент) гидротермальных систем (рис. 1). Конденсат смеси был отобран из скважины № 4-Э Дачного термального поля, глубиной 1600 м и температурой на выходе 175 °С (содержание жидкой фазы в пределах 10 %), и скважины № 3 Северо-Мутновского термального поля. Эта скважина является открытой и фонтанирует на высоту до

40–50 м. Глубина 1800 м, температура на выходе 97 °С. Возможность наличия микроорганизмов в смеси из скважины № 3 представляется маловероятной, учитывая высокий геотермический градиент в пределах термального района (быстрое повышение температуры с глубиной) и существенное преобладание пара над жидкой фазой.

Высокотемпературный раствор. Третья глубокая скважина № ГК-9 вскрывает Нижнепаратунские источники Паратунского геотермального района. Глубина скважины 1080 м. На выходе температура воды – 82 °С, поэтому скважина дает не пароводяную смесь, а высокотемпературный раствор. На Нижнепаратунском термальном поле проводились микробиологические исследования, и в естественных горячих источниках были установлены различные термофильные цианобактерии [40]. Раствор из глубоких скважин, вскрывающих Нижнепаратунские термальные воды, не подвергался микробиологическому анализу, однако, учитывая высокую температуру воды на выходе, высокий термоградиент в пределах месторождения (50–70 °С на каждые 100 м) [32] и глубину скважины (1080 м), наличие здесь термофильных микроорганизмов представляется маловероятным. Кроме этого, скважина, имеющая глубину более 1000 м, вскрывает безжизненную область гидротермальной системы (температура глубинного резервуара Паратунской системы составляет около 126 °С [33]), поэтому на глубине это практически стерильная пароводяная смесь, в которой жизни быть не может. При этом следует отметить и сходство состава ОВ здесь с составом ОВ в стерильном конденсате пароводяной смеси. Однако вопрос о наличии в высокотемпературном растворе скважины ГК-9 гипертермофилов остается открытым.

Естественные выходы горячих источников Мутновского района. Всего было опробовано 4 горячих источника – по 2 в Дачном и Донном термальных полях. Во всех источниках наблюдается заметный выход газовых пузырьков. Их температура превышает 90 °С, являясь близкой к точке кипения для соответствующего гипсометрического уровня. Имеющиеся данные по микробиоте гидротерм Камчатки, в частности в термах Мутновского района и кальдеры вулкана Узон [4, 41–43], позволяют предполагать наличие в них гипертермофильных архей и бактерий. В верхней части Дачного поля опробован кипящий водяной котел 1 с небольшой примесью глины размером 0,4×0,4 м, имеющий рН 3,5. Другой опробованный кипящий котел 2 Дачного поля, имеющий сходный состав (рН 3) и размеры 0,8×1 м, расположен в его нижней части. В нижней части Донного фумарольного поля для опробования был выбран большой кипящий источник 1 с прозрачной водой, имеющий размер 1×1,5 м, располагающийся под большой фумаролой. Наиболее крупным в пределах Донного фумарольного поля является кипящий грязевой котел 2, расположенный в его самой верхней части. Размер котла примерно 5×10 м.

Гидротермальные системы континентальной части
юга Дальнего Востока

В качестве объектов исследования в этой части Дальнего Востока выбраны три крупных геотермальных месторождения – Кульдурское, Анненское и Тумнинское (рис. 2). Их естественные выходы давно ликвидированы, месторождения разведаны скважинами. В настоящее время термальная вода вскрывается и выводится на поверхность неглубокими скважинами (глубиной от 100 до 500 м). Учитывая невысокий термоградиент, скважины попадают в обитаемую область гидротермальных систем (рис. 1). Это типичные напорные трещинно-жильные воды, нагревающиеся за счет нормального термоградиента. Наиболее горячая вода – Кульдурская – имеет температуру 72 °С, позволяющую развиваться здесь термофильным комплексам. Даже на глубине порядка 2–3 км, в глубинном резервуаре гидротермальной системы температура воды по разным данным составляет от 103 до 110 °С [30–32], что позволяет даже на таких глубинах гипотетически предположить наличие гипертермофилов. В воде из Кульдурских эксплуатационных скважин были обнаружены термофильные микроорганизмы рода *Thermus aquaticus* [36]. Установлено, что для бактерий рода *Thermus* характерна первая форма гена *PuBisCO*. Это говорит об участии этих термофилов в цикле Кальвина–Бенсона, который является наиболее распространенным из механизмов автотрофной фиксации CO₂. Микроорганизмы, обладающие этим циклом, обычно не рассматриваются как продуценты ОВ в гидротермах из-за термоллабильности некоторых его интермедиатов (если температура воды выше 75 °С) [41]. На Анненском и Тумнинском месторождениях температура воды еще ниже – 54 и 46 °С соответственно. В этих источниках не проводились микробиологические изыскания, однако, учитывая благоприятную температуру, здесь также можно предполагать наличие сообществ термофильных микроорганизмов.

Методика исследования

При проведении исследования был осуществлен сбор и изучение ранее опубликованных статей [34–39]. Для обследования месторождений термальных вод на территории Дальнего Востока и отбора проб воды выполнялись полевые маршруты. Отбор проб производился в стеклянную тару. Пробоподготовка проводилась методом твердофазной экстракции в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС (КЦЭМП). Анализ состава ОВ средней летучести осуществлялся капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрией на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик В.Л. Рапопорт) и на Shimadzu GCMS-QP2010ultra в лаборатории ИКАРП ДВО РАН (аналитик В.А. Потурай). Были получены хроматограммы по общему ионному току (ОИТ), по которым идентифицировались орга-

нические соединения средней летучести. Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Для более надежной идентификации спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по характеристическим ионам (*m/z* 57; 60; 91; 112; 128; 142; 178; 256). Для каждого соединения была рассчитана относительная доля в процентах. Сумма всех соединений, установленных в пробе, равнялась 100 %. Подробно используемая методика описана в работах [34–39].

Результаты и их обсуждение

Всего в термальных водах (в т. ч. и пароводяной смеси) обнаружено 210 органических соединений, принадлежащих 22 гомологическим рядам. В необитаемой области гидротермальных систем (стерильная пароводяная смесь и высокотемпературный раствор глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов) обнаружено 56 органических компонентов, которые относятся к 12 гомологическим рядам. В естественных выходах горячих источников Мутновского района выявлено 59 компонентов органической природы, принадлежащих 13 гомологическим рядам. В неглубоких скважинах термальных вод на континенте установлен наиболее разнообразный состав ОВ. Здесь найдено 151 органическое соединение средней летучести, формирующие 19 гомологических рядов.

Широкого распространения во всех типах изученных термальных вод (конденсат пароводяной смеси, высокотемпературный раствор, естественные выходы горячих источников, термальная вода из неглубоких скважин) и обстановок (обитаемая и необитаемая зоны гидротермальных систем) достигают простые УВ (предельные и ароматические). Причем их максимальные доли наблюдаются в необитаемой зоне гидротермальных систем (глубокие скважины Мутновского и Паратунского районов) и колеблются в сумме от 70 до 80 %. В естественных выходах изученных горячих источников п-ова Камчатки эти ряды занимают от 5 до 65 %, а в термальной воде из неглубоких скважин термальных полей на континенте алканы и ароматические УВ имеют от 16 до 98 %. Как уже говорилось ранее, простые УВ (чаще всего предельные) способны синтезироваться абиогенно в высокотемпературных источниках на дне океанов [5–15]. В пароводяной смеси необитаемой области эти компоненты не могут иметь биогенный генезис, поскольку флюид обладает температурой 175 °С, при которой даже бактериальная жизнь является невозможной. Также нет основания считать обнаруженные УВ продуктом абиогенного хемосинтеза (т. е. синтез УВ из неорганических соединений). Вероятно, основная часть УВ, установленных в конденсате пароводяной смеси, имеет термогенный генезис (образование УВ в результате

термодиссоциации при высоких температурах органических остатков, извлеченных из вмещающих пород). Кроме этого, особенности молекулярно-массового распределения алканов в Нижнепаратунских источниках также свидетельствуют о термогенном синтезе предельных УВ в высокотемпературном флюиде, а в континентальных термальных водах (Кульдурские и Анненские источники) УВ образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков растительного происхождения [44].

Таблица 1. Гомологические ряды органических соединений в обитаемой и необитаемой зонах гидротермальных систем п-ва Камчатка, по [38, 39]

Table 1. Homological series of organic compounds in the inhabited and uninhabited zones of hydrothermal systems of the Kamchatka Peninsula, according to [38, 39]

Гомологический ряд Homology series	Глубокие скважины (необитаемая зона) Deep wells (uninhabited zone)			Естественные выходы горячих источников* Hot Springs			
	№ 4-Э	№ 3	№ ГК-9	1	2	3	4
	Доля/Content, %						
Алканы/Alkanes	17	33	19	32	3	33	19
Изоалканы Isoalkanes	7	–	–	1	0,2	7	–
Изоалкены Isoalkenes	–	–	–	–	0,5	–	–
Изопрены Isoprenes	1	–	–	–	–	–	–
Циклоалканы Cycloalkanes	–	–	–	–	0,6	2	–
Ароматические УВ Aromatic hydrocarbons	65	40	50	31	2	31	1
Карбоновые кислоты Carboxylic acids	–	3	–	–	42	4	–
Эфиры/Esters	–	–	3	24	14	3	73
Альдегиды Aldehydes	0,5	–	–	–	1	4	–
Кетоны/Ketones	2,5	6	9	6	0,1	3	–
Спирты/Alcohols	6	18	13	6	–	13	7
Серосодержащие УВ Sulfur-containing hydrocarbons	2	–	–	–	–	–	–
Терпены/Terpenes	–	–	6	–	28	–	–
Стероиды Steroids	–	–	–	–	9	–	–

Примечание: * 1 – кипящий водяной котел 1 Дачного поля; 2 – кипящий водяной котел 2 Дачного поля; 3 – кипящий водяной котел 1 Донного фумарольного поля; 4 – кипящий грязевой котел 2 Донного фумарольного поля. Полужирным выделены ряды, встречающиеся только во флюиде глубоких скважин; курсивом выделены соединения, найденные только в естественных выходах горячих источников.

Note: * 1 is the boiling water boiler 1 of the Dachnoe field; 2 is the boiling water boiler 2 of the Dachnoe field; 3 is the boiling water boiler 1 of the Donnoe fumarolic field; 4 is the boiling mud pot 2 of the Donnoe fumarolic field. Bolded rows were found only in the fluid of deep wells; italicized compounds were found only in the natural outlets of hot springs.

Остальные ряды органических соединений, типичные для необитаемой области изученных гидротермальных систем, представлены спиртами и кетонами (табл. 1). В естественных выходах горячих источников эти компоненты также значительно распространены, а для термальных вод на континенте они не характерны. Таким образом, в термальных водах вулканических областей, в отличие от континентальных термальных вод, доминируют простые УВ, спирты и кетоны. Обращает внимание наличие только в пароводяной смеси необитаемой зоны Мутновской гидротермальной системы изопренов – пристана и фитана. Причем найдены они в конденсате смеси из скважины 4-Э, которая дает наиболее высокотемпературный флюид из изученных.

В естественных выходах горячих источников Мутновского района, кроме простых УВ (алифатических и ароматических), спиртов и кетонов, широко развиты карбоновые кислоты и их эфиры (в сумме от 7 до 73 %). Эти соединения, преимущественно биогенного происхождения, появились здесь, по-видимому, в результате контакта термальных вод с приповерхностным почвенным слоем, содержащим биогенные органические остатки. Эти компоненты широко представлены и в термальных водах из неглубоких скважин на континенте (т. е. тоже в обитаемой зоне гидротермальных систем). Их относительные содержания здесь находятся в пределах от 6 до 80 % (табл. 2). Терпены и стероиды – явно биогенные компоненты, наблюдаются в изученных термальных водах Камчатки только в одном месте – кипящий водяной котел № 2 Дачного термального поля. Здесь относительные содержания этих соединений достигают в сумме 37 % и также, по-видимому, являются следствием контакта горячей воды с почвами и деятельностью сообществ термофильных микроорганизмов. К специфичным соединениям, которые встречаются только в естественных выходах горячих источников Мутновского района, относятся изомеры предельных и непредельных УВ – изоалкены и циклоалканы или нафтенy. Наличие различных изомеров преимущественно предельных УВ является характерной чертой термальных вод.

Наиболее разнообразный состав ОВ наблюдается в термальных водах изученных гидротермальных систем в континентальной части юга Дальнего Востока, вскрываемых неглубокими скважинами. Здесь установлен 151 компонент, относящийся к 21 гомологическому ряду. Наряду с простыми УВ (алифатическими и ароматическими), карбоновыми кислотами и их эфирами, широко распространены альдегиды и терпены. Эти компоненты, так же как и карбоновые кислоты и их эфиры, – биогенного генезиса, что не удивительно, учитывая сравнительно невысокую температуру, которая позволяет существовать различным термофильным комплексам. К тому же скважины вскрывают именно обитаемую зону гидротермальных систем. Поэтому, в результате деятельности и деструкции

термофильных микроорганизмов, населяющих эту зону, и поступают в термальные воды указанные выше соединения. Кроме этого, в термальных водах из неглубоких скважин установлен целый комплекс гомологических рядов органических соединений, которые отсутствуют в других типах изученных термальных вод и флюиде – это непредельные УВ (алкены), изомеры предельных УВ (диэтоксикалканы и диоксаалканы), азотсодержащие соединения, галогенароматические УВ (хлорбензол) и хиноны. В частности, этим тоже отличается состав ОВ континентальных термальных вод от состава ОВ гидротермальных систем зоны перехода от континента к океану. Стоит отметить, что хлорбензол установлен только в термальной воде из скважины № 2 Анненского месторождения и его наличие связано либо с взаимодействием в системе «вода – осадочная порода», либо с его извлечением из материала пластиковых труб, по которым поступает вода от насоса к накопительному резервуару [35].

Таблица 2. Гомологические ряды органических соединений в термальной воде из неглубоких скважин, изученных континентальных гидротермальных систем, по [34, 35, 37]

Table 2. Homological series of organic compounds in thermal water from shallow boreholes, studied continental hydrothermal systems, according to [34, 35, 37]

Гомологический ряд Homology series	Кульдур* Kuldur				Анненское* Annenskoye		Тумнин* Tumnin	
	K1	K2	K3	K4	A1	A2	T1	T2
	Доля/Content, %							
Алканы/Alkanes	18	39	15	19	50	16	17	27
Изоалканы/Isoalkanes	–	–	–	2	2	1,5	1,5	9,5
Алкены/Alkenes	–	–	–	–	–	1	0,5	–
Диэтоксикалканы Diethoxyalkanes	2	–	–	–	–	–	–	–
Диоксаалканы Dioxaalkanes	–	–	–	–	2	3	–	–
Ароматические углеводороды Aromatic hydrocarbons	80	45	1,5	2	–	–	20	5
Карбоновые кислоты Carboxylic acids	–	–	67	20	6	5	0,5	–
Эфиры/Esters	–	–	13	15	26	59	7	6
Альдегиды/Aldehydes	–	16	–	3	2	2	2,5	2
Кетоны/Ketones	–	–	–	2	1	1	0,4	–
Спирты/Alcohols	–	–	–	3	5	8	0,4	–
Азотсодержащие соединения Nitrogen-containing compounds	–	–	–	–	0,2	1,5	–	–
Галогенароматические УВ Halogenoaromatic hydrocarbons	–	–	–	–	1,5	–	–	–
Серосодержащие УВ Sulfur-containing hydrocarbons	–	–	–	–	–	–	1	–
Терпены/Terpenes	–	–	3,5	18	4	0,5	47	49
Стероиды/Steroids	–	–	–	8	1	2,5	0,4	–
Хиноны/Quinones	–	–	–	–	–	–	1	3

Кроме этого, проводились и исследования ОВ в холодных подземных и поверхностных водах [35–37] районов континентальных термальных вод Дальнего Востока. Согласно полученным результатам, в холодных водных экосистемах преобладают явно биогенные компоненты – терпены, стероиды, карбоновые кислоты и эфиры. Также значительное содержание демонстрируют алканы, но их происхождение (принимая во внимание значение индексов нечетности и особенности молекулярно-массового распределения УВ) связано здесь с бактериальной деятельностью. Эти компоненты типичны для холодных вод и донных осадков [45–50]. В отличие от них, в термальных водах преобладают алканы и ароматические УВ, причем алканы образованы в результате химического ресинтеза органических остатков. Различные изомеры предельных УВ, которые являются типичными для термальных вод, в холодных водах вообще не установлены.

Заключение

В результате проведенного исследования в гидротермальных системах Дальнего Востока разных типов (пароводяная смесь, высокотемпературный раствор, термальная вода) и обстановок (обитаемая и необитаемая области) установлено 210 органических соединений, принадлежащих 22 гомологическим рядам. Характерной чертой всех изученных горячих вод и флюида является преобладание простых УВ (предельных и ароматических). Предельные УВ образованы здесь, вероятно, в результате термогенных процессов под действием высоких температур (Мутновский и Паратунский геотермальные районы) и химического ресинтеза органических остатков растительного происхождения (Кульдурские и Анненские термальные воды). Следует отметить, что в основном только эти компоненты формируют абиогенный круговорот ОВ во флюиде из необитаемой зоны. Изомеры УВ также являются типичными компонентами в изученных горячих водах Дальнего Востока. В воде горячих источников Камчатки и из неглубоких скважин континентальных термальных полей, кроме простых УВ, широко распространены биогенные карбоновые кислоты и их эфиры, а в континентальных термальных водах еще и биогенные альдегиды и терпены. Эти соединения в основном формируют биогенный круговорот ОВ в гидротермальных системах.

Примечание: * K1–K4 – Кульдур, скважина 1–87 (годы, когда отбиралась проба: 2007, 2008, 2011 и 2013 гг.); A1 – Анненское, скважина 2; A2 – Анненское, скважина 21; T1 – Тумнин, скважина 8; T2 – Тумнин, скважина 9. Полужирным выделены ряды, установленные только в неглубоких скважинах континентальных термальных полей.

Note: * K1–K4 – Kuldur, well 1–87 (years, when the sample was selected: 2007, 2008, 2011 and 2013); A1 – Annenskoye, well 2; A2 – Annenskoye, well 21; T1 – Tumnin, borehole 8; T2 – Tumnin, borehole 9. Bolded rows are established only in shallow wells of continental thermal fields.

Отличительной особенностью термальных вод и флюида п-ова Камчатка от континентальных терм является более широкое распространение предельных и ароматических УВ, спиртов, кетонов, а также наличие изопренов, изоалкенов и циклоалканов. Наиболее разнообразный состав ОВ наблюдается в термальных водах на континенте. Здесь, наряду с УВ и биогенными карбоновыми кислотами и их

эфирами, альдегидами и терпенами, присутствуют алкены, диэтоксиалканы, диоксиалканы, азотсодержащие соединения и хиноны, наличие которых не установлено в термальных водах Камчатки.

Автор благодарит научного руководителя к.г.м.н. В.Н.Компаниченко, под руководством которого проводились полевые исследования гидротермальных систем Камчатки, за помощь в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калитина Е.Г., Харитонов Н.А., Вах Е.А. Распространение бактерий различных эколого-трофических групп в подземных термальных водах Кульдурского месторождения (Дальний Восток России) // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 5. – С. 351.
2. Филогенетическое и функциональное разнообразие прокариот мезотермального минерального источника Хойто-Гол (Восточный Сан, Бурятия) / Е.С. Кашкак, Н.Л. Белькова, Э.В. Данилова, О.П. Дагурова, Б.Б. Намсараев, В.М. Горленко // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 5. – С. 555–567.
3. Способность гипертермофильных Crenarchaeota к разложению труднодоступных белков (α - и β -кератинов) / С.Х. Биджиева, К.С. Дербикина, И.В. Кубланов, Е.А. Бонч-Осмоловская // Микробиология. – 2014. – Т. 83. – № 6. – С. 743–751.
4. Варфоломеев С.Д. Жизнь молекул в экстремальных условиях: горячий микромир Камчатки. – М.: КРАСАНД, 2013. – 480 с.
5. Aubrey A., Cleaves H., Bada J. The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids // Origin of Life and Evolution of Biospheres. – 2009. – V. 39. – P. 91–108. DOI: 10.1007/s11084-008-9153-2.
6. Corliss J.B., Baross J.A., Hoffman S.E. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on the Earth // Oceanologica Acta. – 1981. – № 4. – P. 59–69.
7. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH_4 / J. Fiebig, A.B. Woodland, J. Spangenberg, W. Oschmann // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 3028–3039. DOI: 10.1016/j.gca.2007.04.010.
8. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data / Q. Fu, L.B. Sherwood, J. Horita, G. Lacrampe-Couloume, W.E. Seyfried // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 1982–1998. DOI: 10.1016/j.gca.2007.01.022.
9. Fu Q., Socki R.A., Niles P.B. Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2015. – V. 154. – P. 1–17. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.027.
10. Hennes R.J.C., Holm N.G., Engel M.H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon // Naturwissenschaften. – 1992. – V. 79. – P. 361–365.
11. Holm N.G. Marine hydrothermal systems and the origin of life // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 1992. – V. 22. – P. 1–242.
12. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2001. – V. 191. – P. 1–8.
13. Holm N.G., Hennes R.I.C. Hydrothermal systems: Their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 1992. – V. 22. – P. 1–31.
14. Horita J., Berndt M.E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // Science. – 1999. – V. 285. – P. 1055–1057.
15. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge / C. Konn, J.L. Charlou, N.G. Holm, O. Mousis // Astrobiology. – 2015. – V. 15. – № 5. – P. 381–399. DOI: 10.1089/ast.2014.1198.
16. Синтез углеводородов при конверсии CO_2 флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7,8 ГПа и 1350 °C / А.Г. Сокол, А.А. Томиленко, Т.А. Бульбак, Н.В. Соболев // ДАН. – 2017. – Т. 477. – № 6. – С. 699–703.
17. Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 2009. – V. 39. – P. 109–126. DOI: 10.1007/s11084-008-9154-1.
18. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids / C. Konn, D. Testemale, J. Querellou, N.G. Holm, J.L. Charlou // Geobiology. – 2011. – V. 9. – № 1. – P. 79–93. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2010.00260.x.
19. McCollom T.M. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – V. 75. – P. 467–494. DOI: 10.2138/rmg.2013.75.15.
20. McCollom T.M., Seewald J.S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – № 2. – P. 382–401. DOI: 10.1021/cr0503660.
21. Shock E., Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems // Geofluids. – 2010. – V. 10. – P. 161–192. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2010.00277.x.
22. Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 953–956.
23. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке / Э.М. Галимов, В.С. Севастьянов, Г.А. Карпов, А.И. Камалеева, О.В. Кузнецова, И.В. Коноплева, Л.Н. Власова // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1059–1068.
24. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) – уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза / А.Э. Контарович, С.Б. Бортникова, Г.А. Карпов, В.А. Каширцев, Е.А. Костырева, А.Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 986–990.
25. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // Applied Geochemistry. – 2009. – V. 24. – P. 303–309. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.10.007.
26. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // Вулканология и сейсмология. – 1991. – № 3. – С. 19–25.
27. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки / Л.М. Мухин, В.Б. Бондарев, Е.А. Вакин, Н.И. Ильюхина, В.И. Калиниченко, Е.И. Милехина, Э.Н. Сафонова // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
28. Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2009. – Т. 28. – № 4. – С. 116–122.

29. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) / С.Б. Бортникова, Г.М. Гавриленко, Е.П. Бессонова, А.С. Лапухов // Вулканология и сейсмология. – 2009. – № 6. – С. 26–43.
30. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 66–79.
31. Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. – Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2017. – 474 с.
32. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
33. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова, С.Н. Рычагов, А.А. Нуждаев, И.А. Нуждаев // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.
34. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
35. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – № 4. – С. 372–380.
36. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – № 1. – Вып. 21. – С. 169–182.
37. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 44–52.
38. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35–50.
39. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 2015. – V. 45. – № 1–2. – P. 93–103. DOI: 10.1007/s11084-015-9429-2.
40. Ефимова М.В., Кузякина Т.И. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Паратунской гидротермальной системы Камчатки // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 12. – С. 87–88.
41. Продукция органического вещества и разнообразие генов рибулозо-бисфосфат карбоксилазы в осадках источника Солнечный, кальдера Узон, Камчатка / Н.А. Черных, И.В. Кубланов, М.И. Прокофьева, Н.В. Пименов, Е.Н. Фролов, А.В. Марданов, А.А. Хващевская, Н.В. Гусева, А.В. Лебединский, Е.А. Бонч-Осмоловская // Микробиология. – 2017. – Т. 86. – № 5. – С. 651–654.
42. Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка / В.М. Гумеров, А.В. Марданов, А.В. Белецкий, Е.А. Бонч-Осмоловская, Н.В. Равин // Микробиология. – 2011. – Т. 80. – № 2. – С. 258–265.
43. Разнообразие метаногенных архей в наземном горячем источнике 2012 (Долина гейзеров, Камчатка) / А.Ю. Меркель, О.А. Подсокорская, Т.Г. Соколова, Е.А. Бонч-Осмоловская // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 3. – С. 327–336.
44. Потурай В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 109–119.
45. Озеро Эбейты, Россия: химико-органический и минеральный состав воды и донных отложений / М.Н. Колпакова, О.Л. Гаскова, О.С. Наймушина, С.К. Кривоногов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 111–123.
46. Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов Томи и Верхней Оби / А.Э. Конторович, С.Л. Шварцев, В.А. Зуев, Н.М. Рассказов, Ю.П. Туров // Геохимия. – 2000. – № 5. – С. 533–544.
47. Углеводороды и кислородорганические соединения в донных отложениях озер Алтая и Хакасии / О.В. Серебренникова, И.В. Русских, Е.А. Гулая, Е.Б. Стрельникова, П.Б. Кадычагов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 1. – С. 130–135.
48. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. Особенности состава органических соединений донных отложений озер таежных и степных районов Сибири // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1100–1114.
49. Degens Egon T. Geochemistry of sediments: a brief survey. – New Jersey: Prentice-Hall, 1965. – 342 p.
50. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. – 617 p.

Поступила 21.02.2018 г.

Информация об авторах

Потурай В.А., научный сотрудник лаборатории экологии, генетики и эволюции Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН.

UDC 550.461(571.6)

ORGANIC MATTER IN HYDROTHERMAL SYSTEMS OF THE FAR EAST OF DIFFERENT TYPES AND SITUATIONS

Valery A. Poturay,
poturay85@yandex.ru

Institute for Complex Analysis of Regional Problems Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences,
4, Sholem-Aleichem street, Birobidzhan, 679000, Russia.

The relevance of the research is determined by the need to study the composition of organic matter in the inhabited and uninhabited areas of hydrothermal systems of different types. Organic compounds in thermal waters inhabited by communities of thermophiles and devoid of life (sterile steam-water mixture) form the biotic and abiotic circulation of organic matter, respectively. Taking into account poor knowledge of these processes in the Far Eastern hydrothermal systems, the study of the composition and genesis of the organic matter in them is important for detecting the patterns of matter transformation during the course of the cycle. In addition, the data on organic matter in the inhabited and uninhabited areas of hydrothermal systems are important for regional ecology and balneology, since thermal waters are used to treat people in sanatoriums and balneal hospitals.

The main aim of the research is to carry out a comparative analysis of the composition of organic matter in different types and conditions of hydrothermal systems of the Far East and to identify the most characteristic organic compounds forming private biotic and abiotic cycles.

Objects: hydrothermal systems of the continental part of the south of the Far East (thermal water from shallow wells of the Kuldur, An-nensky and Tummin of geothermal deposits) and the peninsula of Kamchatka (sterile steam-water mixture, high-temperature solution and hot springs of the Mutnovsky and Paratunsky geothermal regions).

Methods: field routes, solid-phase extraction, capillary gas chromatography-mass spectrometry, calculation of oddness indices, cartographic method.

Results. There are 210 organic compounds belonging to 22 homologous series. A characteristic feature of all the studied hot waters and fluid is the predominance of simple hydrocarbons (limiting and aromatic). Basically, only these components form an abiogenic circulation of organic matter in the fluid from the uninhabited zone. In the water of hot springs of Kamchatka and from shallow wells of continental thermal fields, in addition to simple hydrocarbons, biogenic carboxylic acids and their ethers are widely distributed, and in the thermal waters, biogenic aldehydes and terpenes are also widespread. These compounds, basically, form a biogenic circulation of organic matter in hydrothermal systems. A distinctive feature of the thermal waters and fluid of the Kamchatka Peninsula from continental terms is the wider distribution of limiting and aromatic hydrocarbons, alcohols, ketones, as well as the presence of isoprenes, isoalkenes and cycloalkanes. The most diverse composition of organic matter is observed in the thermal waters on the continent. Here, along with the components found in the thermal waters of Kamchatka, there are alkenes, diethoxyalkanes, dioxalkanes, nitrogen-containing and chloroaromatic hydrocarbons and quinones.

Key words:

Thermal water, high-temperature solution, steam-water mixture, organic matter, biotic and abiotic cycles.

The author thanks the scientific adviser Ph.D. (earth science) V.N. Kompanichenko, under whose guidance the field studies of the hydrothermal systems of Kamchatka were conducted, for help in discussing the results obtained.

REFERENCES

1. Kalitina E.G., Kharitonova N.A., Vakh E.A. Distribution of various ecologo-trophic groups of bacteria in the underground thermal waters of the Kuldur field (Far East Russia). *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2017, no. 5, pp. 351. In Rus.
2. Kashkak E.S., Bel'kova N.L., Danilova E.V., Dagurova O.P., Namsaraev B.B., Gorlenko V.M. Phylogenetic and functional prokaryotic diversity in the Hoito-Gol mesothermal mineral spring (Eastern Sayan mountains, Buryat republic). *Microbiology*, 2016, vol. 85, no. 5, pp. 592–603. In Rus.
3. Bidzhieva S.K., Derbikova K.S., Kublanov I.V., Bonch-Osmolovskaya E.A. Capacity of hyperthermophilic Crenarchaeota for decomposition of refractory proteins (α - and β -keratins). *Microbiology*, 2014, vol. 83, no. 6, pp. 880–887. In Rus.
4. Varfolomeev S.D. *Zhizn molekul v ekstremalnykh usloviyakh: goryachiy mikromir Kamchatki* [Life of molecules under extreme conditions: the hot microcosm of Kamchatka]. Moscow, KRA-SAND Publ., 2013. 480 p.
5. Aubrey A., Cleaves H., Bada J. The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids. *Origin of Life and Evolution of Biospheres*, 2009, vol. 39, pp. 91–108.
6. Corliss J.B., Baross J.A., Hoffman S.E. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on the Earth. *Oceanologica Acta*, 1981, no. 4, pp. 59–69.
7. Fiebig J., Woodland A.B., Spangenberg J., Oschmann W. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, pp. 3028–3039. DOI: 10.1016/j.gca.2007.04.010.
8. Fu Q., Sherwood L.B., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W.E. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, pp. 1982–1998. DOI: 10.1016/j.gca.2007.01.022.
9. Fu Q., Sock R.A., Niles P.B. Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, vol. 154, pp. 1–17. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.027.
10. Hennes R.J.C., Holm N.G., Engel M.H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon. *Naturwissenschaften*, 1992, vol. 79, pp. 361–365.

11. Holm N.G. Marine hydrothermal systems and the origin of life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 1992, vol. 22, pp. 1–242.
12. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planet Sci. Lett.*, 2001, vol. 191, pp. 1–8.
13. Holm N.G., Hennet R.I.C. Hydrothermal systems: Their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 1992, vol. 22, pp. 1–31.
14. Horita J., Berndt M.E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 1999, vol. 285, pp. 1055–1057.
15. Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, 2015, vol. 15, no. 5, pp. 381–399. DOI: 10.1089/ast.2014.1198.
16. Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Sobolev N.V. Synthesis of hydrocarbons by CO₂ fluid conversion with hydrogen: Experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C. *Doklady Earth Sciences*, 2017, vol. 477, no. 2, pp. 1483–1487. In Rus.
17. Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2009, vol. 39, pp. 109–126. DOI: 10.1007/s11084-008-9154-1.
18. Konn C., Testemale D., Querellou J., Holm N.G., Charlou J.L. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids. *Geobiology*, 2011, vol. 9, no. 1, pp. 79–93. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2010.00260.x.
19. McCollom T.M. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2013, vol. 75, pp. 467–494. DOI: 10.2138/rmg.2013.75.15.
20. McCollom T.M., Seewald J.S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no. 2, pp. 382–401. DOI: 10.1021/cr0503660.
21. Shock E., Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems. *Geofluids*, 2010, vol. 10, pp. 161–192. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2010.00277.x.
22. Beskrovny N.S., Lebedev B.A. Nefteproyavlenie v kaldere vulkana Uzon [Oil manifestation in the caldera of the Uzon volcano]. *Doklady akademii nauk SSSR*, 1971, vol. 201, no. 4, pp. 953–956.
23. Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N., Karpov G.A. Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka. *Geochemistry International*, 2015, no. 12, pp. 1019–1027. In Rus.
24. Kontorovich A.E., Bortnikova S.B., Kashirtsev V.A., Kostyreva E.A., Fomin A.N., Karpov G.A. Uzon volcano caldera (Kamchatka): a unique natural laboratory of the present-day naphthide genesis. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 768–772. In Rus.
25. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, pp. 303–309. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.10.007.
26. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Karpov G.A. Volatile organic compounds in steam-gas outflows of several volcanoes and hydrothermal systems in Kamchatka. *Journal of Volcanology and Seismology*, 1992, vol. 13, no. 3, pp. 287–293.
27. Muhin L.M., Bonlarev V.B., Vakin E.A., Ilyuhina N.I., Kalinichenko V.I., Milekhina E.I., Safonova E.N. Aminokisloty v gidrotermakh Yuzhnoy Kamchatki [Amino acids in the hydrothermal waters of South Kamchatka]. *Doklady akademii nauk SSSR*, 1979, vol. 244, no. 4, pp. 974–977.
28. Arkhipov B.S. Chemical composition and metal content of thermal waters of the north-eastern Sikhote-Alin (Far East). *Tikhookeanskaya geologiya*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 116–122. In Rus.
29. Bortnikova S.B., Gavrilenko G.M., Bessonova E.P., Lapukhov A.S. The hydrogeochemistry of thermal springs on Mutnovskii volcano, Southern Kamchatka. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2010, vol. 3, no. 6, pp. 388–404. In Rus.
30. Kulakov V.V. Geological-structural and hydrothermal conditions for the formation of groundwater in Priamurye. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2014, vol. 33, no. 5, pp. 66–79. In Rus.
31. Kulakov V.V., Sidorenko S.V. *Mineralnye vody i lechebnye gryazi Priamurya* [Mineral waters and therapeutic mud of Priamurya]. Khabarovsk, DVGUM Publ., 2017. 474 p.
32. Chudaev O.V. *Sostav i usloviya obrazovaniya sovremennykh gidrotermalnykh sistem Dalnego Vostoka Rossii* [Composition and conditions of formation of modern hydrothermal systems of the Far East of Russia]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2003. 216 p.
33. Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A., Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Nuzhdaev I.A. Geochemical features of major and rare-earth element behavior in the Paratunka and Bol'shebanniy hydrothermal systems of Kamchatka. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 458–475.
34. Kompanichenko V.N., Poturay V.A. Variations in organic matter composition in waters of the Kuldur thermal field, the Far East of Russia. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2015, vol. 34, no. 4, pp. 96–107. In Rus.
35. Poturay V.A. Organic matter in ground- and surface waters in the area of the Annenskii geothermal field, Russian Far East. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 4, pp. 393–400. In Rus.
36. Poturay V.A. Organic substance in surface waters and groundwaters in Kuldur deposit of thermal waters, the Far East of Russia. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle*, 2013, no. 1 (21), pp. 169–182. In Rus.
37. Poturay V.A. The organic matter in thermal and surface waters of Tummin deposit of thermal waters, the Far East of Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 44–52. In Rus.
38. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Karpov G.A. Organic compounds in thermal water: the Mutnovskii area and the Uzon caldera. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2016, vol. 10, no. 5, pp. 305–319.
39. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2015, vol. 45, no. 1–2, pp. 93–103. DOI: 10.1007/s11084-015-9429-2.
40. Efimova M.V., Kuzyakina T.I. Algobakterialnye soobshchestva plavayushchikh matov Paratunskoy gidrotermalnoy sistemy Kamchatki [Algobacterial communities of floating mats of the Paratunsky hydrothermal system of Kamchatka]. *Uspekhi sovremenogo estestvoznaniya*, 2004, no. 12, pp. 87–88.
41. Chernykh N.A., Kublanov I.V., Prokofeva M.I., Pimenov N.V., Frolov E.N., Lebedinskii A.V., Bonch-Osmolovskaya E.A., Mardanov A.V., Khvashchevskaya A.A., Guseva N.V. Production of organic matter and diversity of the ribulose biphosphate carboxylase genes in sediments of the Solnechny spring, Uzon caldera, Kamchatka. *Microbiology*, 2017, vol. 86, no. 5, pp. 666–669. In Rus.
42. Gumerov V.M., Mardanov A.V., Beletsky A.V., Ravin N.V., Bonch-Osmolovskaya E.A. Molecular analysis of microbial diversity in the Zavarzin spring, Uzon caldera, Kamchatka. *Microbiology*, 2011, vol. 80, no. 2, pp. 258–265. In Rus.
43. Merkel A.Y., Podosokorskaya O.A., Sokolova T.G., Bonch-Osmolovskaya E.A. Diversity of methanogenic archaea from the 2012 terrestrial hot spring (Valley of geysers, Kamchatka). *Microbiology*, 2016, vol. 85, no. 3, pp. 327–336. In Rus.
44. Poturay V.A. Composition and distribution of n-paraffines in nitrogen thermal waters of the Russian Far East. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2017, vol. 36, no. 4, pp. 109–119. In Rus.
45. Kolpakova M.N., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Krivonogov S.K. Ebeity lake, Russia: chemical-organic and mineral com-

- position of water and bottom sediments Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 111–123. In Rus.
46. Kontorovich A.E., Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Zuev V.A., Turov Yu.P. Organic trace contaminants in fresh natural waters from the drainage basins of Tom' and Upper Ob' rivers. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 480–490.
47. Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Gulaya E.V., Strelnikova E.B., Kadychagov P.B. Hydrocarbons and organic compounds of oxygen in bottom sediments of Altay and Khakassia lakes. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 1, pp. 130–135. In Rus.
48. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. Composition of organic compounds in bottom sediments of lakes in the taiga and steppe zones in Siberia. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1090–1104.
49. Degens Egon T. *Geochemistry of sediments: a brief survey*. New Jersey, Prentice-Hall Publ., 1965. 342 p.
50. Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, W.H. Freeman and Company Publ., 1979. 617 p.

Received: 21 February 2018

Information about the authors

Valery A. Poturay, research associate, Institute for Complex Analysis of Regional Problems FEB RAS.

УДК 665.64:547.83

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Герасимова Наталья Николаевна¹,
dm@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о термической устойчивости азоторганических оснований смолистых компонентов верхнеюрской метано-нафтенной нефти месторождения Крапивинское, расположенного на территории Томской области, для решения проблем, связанных с ее переработкой.

Цель работы: получение данных о направлениях термических превращений азоторганических оснований смол нефти Крапивинского месторождения.

Методы исследования: комплексобразование, экстракция, ЯМР ¹H спектроскопия, структурно-групповой анализ, хромато-масс-спектрометрия.

Результаты. На основании изучения состава и структуры азоторганических оснований смол нефти Крапивинского месторождения до и после термического воздействия (450 °С, 30 мин, инертная среда) показано, что при термоллизе в выбранных условиях происходит частичная деструкция высокомолекулярных оснований и полная потеря низкомолекулярных оснований. Все основания в термолизованных смолах являются продуктами превращения высокомолекулярных соединений исходных смол. Установлено, что большую часть оснований в смолах до и после термической обработки составляют высокомолекулярные соединения, однако их доля в термолизованных смолах существенно ниже. Термопреобразованные основания имеют меньшие средние молекулярные массы, чем исходные. Состав выделенных соединений исследован методами структурно-группового анализа и газовой хромато-масс-спектрометрии. Показано, что средние молекулы азоторганических оснований обоих типов смол построены из ароматических, нафтенных и алкильных фрагментов. В средних молекулах соединений термолизованных смол более высокая доля ароматических атомов углерода за счет снижения доли нафтенных и алкильных углеродных атомов. В составе оснований исходных и термолизованных смол присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензохинолина, дибензохинолина и азапирина, среди которых преобладают алкилбензохинолины. Особенностью азапиринов термолизованных смол является повышенное содержание алкилхинолинов. Для термопреобразованных структур характерно менее развитое алкильное замещение и более высокая доля в их составе низкомолекулярных гомологов.

Ключевые слова:

Смолы, азоторганические основания, термические превращения, содержание, состав, структурно-групповой анализ, хромато-масс-спектрометрия.

Введение

Представленная работа является продолжением исследований по характеристике смолистых компонентов метано-нафтенной нефти Крапивинского месторождения [1, 2], которое по прогнозным запасам (36,5 млн т) является одним из крупнейших на территории Томской области и на данный момент находится в промышленной разработке. Содержание смол в крапивинской нефти составляет 8,8 % [1]. Поэтому они по праву считаются перспективным резервом углубления ее переработки. В связи с этим большое значение имеют данные о поведении смолистых компонентов в процессе термического воздействия на нефтяную систему. Особый интерес представляют результаты термического преобразования азоторганических оснований (АО) смол, так как присутствие этих соединений в углеводородном сырье оказывает негативное влияние на процессы каталитического обогащения дистиллятных фракций, качество и эксплуатационные характеристики горюче-смазоч-

ных материалов, окружающую среду и здоровье человека [3–8]. В связи с этим публикации последних лет посвящены главным образом разработке методов удаления азотистых соединений из нефтяного сырья [3]. Информация о структурных изменениях АО под воздействием температуры касается их устойчивости в процессах гидроочистки дистиллятных фракций [9, 10] и моделирования процессов термического созревания для решения проблем геохимии [11, 12]. Сведения о трансформации АО смол в термических процессах на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

Цель настоящего исследования – получение данных о направлениях термических превращений АО смол нефти Крапивинского месторождения.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – АО исходных смол крапивинской нефти и АО смол после их термической обработки при 450 °С в течение 30 мин в инертной среде. Температура и время термолиза

смола установлены на основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА) концентрата высокомолекулярных оснований, составляющих основную массу нефтяных АО [2, 13, 14]. Термические превращения низкомолекулярных оснований по данным ДТА завершаются при температуре 350 °С. Следовательно, АО в термолизованных смолах являются продуктами деструкции высокомолекулярных оснований исходных смол.

АО выделяли из гексановых растворов исходных и термолизованных смол по схеме [2], применение которой позволяет получить концентраты высокомолекулярных соединений (К-1), (К-2), различающихся по молекулярной массе, и концентрат низкомолекулярных оснований (К-3) и разделить основания К-1 и К-2 методом горячей экстракции н-гексаном на растворимые (К-1^{гр} и К-2^{гр}) и нерастворимые (К-1^{нгр} и К-2^{нгр}) в нем компоненты.

Элементный анализ образцов проводили на автоматическом анализаторе С, Н, S, N «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализатора не превышала ±0,1 % для каждого определяемого элемента. Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов: С, Н, N, S.

Функциональный анализ азотистых соединений проводили методом неводного потенциометрического титрования [15].

Средние молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле [16].

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре ЯМР-Фурье «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах CDCl₃. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. По спектрам ЯМР ¹H проводили расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах, исходя из площадей сигналов в соответствующих областях спектра: $H_{ар}$ (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6...8,5 ppm; $H_{α}$ (доля протонов у атома углерода в α-положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2,2...4,0 ppm; $H_{β}$ и $H_{γ}$ (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1,1...2,1 и 0,3...1,1 ppm [17].

На основе данных о ММ, элементном составе и распределении протонов между различными фрагментами молекул рассчитывали средние структурные характеристики молекул смол [18]. В ходе расчетов определены следующие параметры: C_a , C_n , C_p – число атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах средней молекулы; f_a , f_n , f_p – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах; m_a – число структурных единиц в средней молекуле; K_i^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурной единице; C_p^* – число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурной единицы; $C_{α}^*$ и $C_{γ}^*$ – количество атомов углерода, находящихся

в α-положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

Концентраты К-1^{гр}, К-2^{гр} и К-3 анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы «Thermo Scientific» при энергии ионизирующих электронов 70 eV, температуре ионизационной камеры 270 °С, температуре интерфейса 270 °С, температуре инжектора 250 °С. Для хроматографического разделения использовалась колонка длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы DB-5MS 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура – 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре – 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов УВ проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02.

Анализ образцов осуществляли с привлечением оборудования центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Результаты и их обсуждение

Продуктами термической обработки смол в выбранных условиях являются газообразные (1,2 %), твердые, коксоподобные (5,0 %) и растворимые в бензоле (93,8 %) соединения. Последние представлены «вторичными» асфальтенами (7,0 % отн.) и мальтенами (86,8 % отн., далее – термолизованные смолы).

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что термолизованные смолы отличаются от исходных более низкими концентрациями общего ($N_{общ}$) и основного ($N_{осн}$) азота (табл. 1). Снижение в термолизованных смолах содержания $N_{общ}$ (в 1,2 раза) и $N_{осн}$ (в 1,8 раза) подтверждает данные авторов [11, 19–21], что азотистые соединения, в частности АО, участвуют в формировании коксоподобных продуктов, образующихся в процессе термолиза нефтяного сырья.

Особенностью термолизованных смол является также более низкое суммарное количество выделенных из них концентратов АО (10,03 против 26,08 % мас.) и доля связанного с ними $N_{осн}$ (69,1 против 84,3 % отн.) (табл. 2). Различие в относительном содержании основного азота может быть связано с образованием в процессе термолиза смол оснований, структурные особенности которых препятствуют их выделению применяемыми методами. Большую часть оснований, выделенных из обоих типов смол, составляют высокомолекулярные соединения К-1 и К-2. Однако в термолизованных смолах их массовая доля (9,01 % мас.) и доля связанного с ними $N_{осн}$ (53,3 % отн.) ниже,

чем в исходных смолах (24,14 % мас. и 69,9 % отн. соответственно). Следует отметить, что термическим преобразованиям в большей степени подвергаются высокомолекулярные соединения К-2. В процессе термолиза смол их количество снижается наиболее существенно (с 13,21 до 0,30 % мас.). Концентраты низкомолекулярных оснований К-3 исходных и термолизированных смол по выходу и относительному содержанию $N_{\text{очн}}$ в структуре их оснований различаются незначительно.

Продукты, полученные из термолизированных смол, характеризуются меньшими значениями ММ, по сравнению с одноименными продуктами исходных смол (табл. 2).

Таблица 1. Распределение общего и основного азота в исходных и термолизированных смолах крапивинской нефти

Table 1. Distribution of total and basic nitrogen in the initial and thermolysed resins recovered from the Krapivinsk oil

Образцы Samples	Массовая доля Mass fraction, %	Содержание/Content			
		$N_{\text{общ}}/N_{\text{tot}}$		$N_{\text{очн}}/N_{\text{bas}}$	
		% мас./% wt.	% отн. нефти % rel. N_{tot} in oil	% мас./% wt.	% отн. нефти % rel. N_{tot} in oil
Исходные смолы Initial resins	8,78	0,56	23,5	0,25	64,7
Термолизированные смолы Thermolysed resins	7,62	0,46	16,7	0,14	31,4

Таблица 2. Характеристика азоторганических оснований исходных и термолизированных смол

Table 2. Characterization of organic nitrogen bases in the initial and thermolysed resins

Показатели Indicators	Образцы/Samples					
	Смолы исходные Initial resins			Смолы термолизированные Thermolysed resins		
	К-1 K-1	К-2 K-2	К-3 K-3	К-1 K-1	К-2 K-2	К-3 K-3
Массовая доля Mass fraction, %	10,93	13,21	1,94	8,71	0,30	1,02
ММ, а.е.м./a.m.u.	1018	607	383	683	413	330
Массовая доля $N_{\text{общ}}$ Mass fraction N_{tot} , %	1,29	1,73	2,20	1,67	2,12	3,02
Доля $N_{\text{общ}}$ смол Fraction of N_{tot} resins, %	25,2	40,9	7,6	31,6	1,4	6,7
Массовая доля $N_{\text{очн}}$ Mass fraction N_{bas} , %	0,73	0,72	1,86	0,83	0,79	2,21
Доля $N_{\text{очн}}$ смол Fraction of N_{bas} resins, %	31,8	38,1	14,4	51,6	1,7	15,9

Согласно результатам фракционирования, АО концентратов К-1 и К-2 исходных и термолизированных смол различаются по содержанию соединений, растворимых и нерастворимых в гексане

(табл. 3). Процесс термодеструкции сопровождается увеличением доли гексанорастворимых продуктов. Так, в случае исходных смол относительное содержание К-1^{ГР} и К-2^{ГР} составляет 34,4 и 30,8 % отн. соответственно, а в случае термолизированных смол – 43,6 и 40,0 % отн. Для обоих типов смол значения ММ соединений К-1^{ГР} и К-2^{ГР} существенно ниже значений ММ соединений К-1^{ГНР} и К-2^{ГНР}. В то же время продукты, полученные из термолизированных смол, имеют более низкие значения ММ, чем одноименные продукты, выделенные из исходных смол. Выявленные различия могут быть связаны с протеканием при термодеструкции реакций деалкилирования и отрыва и/или раскрытия нафтеновых циклов, приводящих к образованию более низкомолекулярных соединений [11, 20, 21]. Участвовать в этих реакциях могут АО, входящие в состав К-1 и К-2 исходных смол.

Таблица 3. Экстракционное разделение высокомолекулярных азоторганических оснований исходных и термолизированных смол

Table 3. Extractive separation of high-molecular organic nitrogen bases in the initial and thermolysed resins

Показатели Indicators	Образцы/Samples							
	Смолы исходные Initial resins				Смолы термолизированные Thermolysed resins			
	К-1 ^{ГНР} /К-1 ^{ГНС}	К-1 ^{ГР} /К-1 ^{ГНС}	К-2 ^{ГНР} /К-2 ^{ГНС}	К-2 ^{ГР} /К-2 ^{ГНС}	К-1 ^{ГНР} /К-1 ^{ГНС}	К-1 ^{ГР} /К-1 ^{ГНС}	К-2 ^{ГНР} /К-2 ^{ГНС}	К-2 ^{ГР} /К-2 ^{ГНС}
Массовая доля Mass fraction, %	7,17	3,76	9,14	4,07	4,91	3,80	0,18	0,12
ММ, а.е.м./a.m.u.	1200	670	709	379	794	540	469	329
Массовая доля $N_{\text{общ}}$ Mass fraction N_{tot} , %	1,14	1,58	1,91	1,34	1,46	1,96	2,01	2,19
Доля $N_{\text{общ}}$ смол Fraction of N_{tot} resins, %	14,6	10,6	31,2	9,7	15,5	16,1	0,8	0,6
Массовая доля $N_{\text{очн}}$ Mass fraction N_{bas} , %	0,57	1,03	0,54	1,13	0,71	0,98	0,75	0,82
Доля $N_{\text{очн}}$ смол Fraction of N_{bas} resins, %	16,3	19,7	15,5	18,4	24,9	26,6	1,1	0,6

Сопоставление данных структурно-группового анализа позволило установить сходства и различия в структуре АО исходных и термолизированных смол. Приведенные в табл. 4 расчетные параметры свидетельствуют, что средние молекулы соединений К-1^{ГНР}, К-1^{ГР}, К-2^{ГНР}, К-2^{ГР} и К-3 обоих типов смол образуют системы, состоящие из ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурных фрагментов.

Во всех образцах большая часть общего числа углеродных атомов (57,4...73,4 %) приходится на насыщенные фрагменты ($f_n + f_p$), доля углерода ароматического характера (f_a) составляет 26,6...42,6 %. При этом средние молекулы АО термолизированных

смол, как правило, более ароматичны за счет снижения доли нафтеновых (f_n) и/или парафиновых (f_p) углеродных атомов.

Таблица 4. Расчетные значения важнейших структурных параметров молекул азоторганических оснований исходных и термолизованных смол

Table 4. Calculated values of the most important structural parameters for the molecules of organic nitrogen bases in the initial and thermolysed resins

Параметры Parameters	Образцы/Samples									
	Смолы исходные Initial resins					Смолы термолизованные Thermolysed resins				
	K-1 ^{ГР} K-1 ^{ННС}	K-1 ^{ГР} K-1 ^{НС}	K-2 ^{ГР} K-2 ^{ННС}	K-2 ^{ГР} K-2 ^{НС}	K-3	K-1 ^{ГР} K-1 ^{ННС}	K-1 ^{ГР} K-1 ^{НС}	K-2 ^{ГР} K-2 ^{ННС}	K-2 ^{ГР} K-2 ^{НС}	K-3
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле Number of different type carbon atoms in an average molecule										
C_a	33,6	15,6	18,2	6,9	7,2	23,6	15,1	11,2	6,0	8,4
C_n	39,8	14,0	17,5	15,4	9,8	29,0	12,8	20,4	10,4	7,0
C_p	9,8	17,8	10,8	3,6	7,9	2,9	10,1	1,5	4,6	6,8
Распределение атомов C, %/Distribution of carbon atoms, %										
f_a	40,4	32,9	39,0	26,6	29,0	42,6	39,8	33,8	28,5	38,0
f_n	47,8	29,5	37,7	59,5	39,4	52,2	33,7	61,8	49,8	31,4
f_p	11,7	37,6	23,3	13,9	31,6	5,2	26,5	4,4	21,7	30,6
Число структурных единиц в молекуле Number of structural units in a molecule										
m_a	2,6	1,7	1,8	1,1	1,2	2,1	1,6	1,4	1,1	1,2
Параметры средней структурной единицы Parameters of average structural unit										
K_t^*	6,8	4,3	4,8	4,5	3,4	6,2	4,1	5,9	3,5	2,9
K_a^*	3,1	2,2	2,5	1,3	1,4	2,7	2,2	1,9	1,2	1,6
K_n^*	3,7	2,1	2,3	3,2	2,0	3,5	1,9	4,0	2,3	1,3
C^*	31,8	28,9	25,2	22,8	20,6	27,0	23,8	23,0	19,7	17,8
C_p^*	3,7	10,5	5,9	3,2	6,6	1,4	6,3	1,0	4,3	5,4
C_α^*	4,8	4,5	4,2	3,4	3,7	4,0	3,6	3,7	3,2	3,2
C_γ^*	1,6	1,9	1,4	1,6	1,8	1,4	1,6	1,0	1,4	1,4

C_a , C_n , C_p – число ароматических, нафтеновых и парафиновых атомов углерода в средних молекулах; f_a , f_n , f_p – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах; %; m_a – число структурных единиц в средней молекуле; K_t^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурной единице; C^* – общее число атомов углерода в структурной единице; C_p^* – число алкильных атомов углерода в структурной единице; C_α^* – количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам, C_γ^* – в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

C_a , C_n , C_p – number of aromatic, naphthenic and paraffinic carbon atoms in an average molecules; f_a , f_n , f_p – fractions of carbon atoms in aromatic, naphthenic and paraffinic structural fragments, %; m_a – number of structural units in the average molecule; K_t^* , K_a^* , K_n^* – total number, number of aromatic and naphthenic cycles in the structural unit; C^* – total number of carbon atoms in the structural unit; C_p^* – number of alkyl carbon atoms in the structural unit; C_α^* – number of C atoms in the α -position to the aromatic nuclei, and C_γ^* – in the terminal methyl groups not bound to the aromatic nuclei.

Для средних молекул АО термолизованных смол отмечена тенденция снижения количества и уменьшения размеров их структурных единиц

(m_a). Уменьшение общих размеров структурных единиц происходит главным образом за счет снижения числа углеродных атомов в парафиновых фрагментах (C_p^*). Наблюдается также снижение числа насыщенных (K_n^*) и ароматических (K_a^*) циклов. В составе C_p^* уменьшается количество атомов углерода в метильных группах, удаленных от ароматического ядра (C_γ^*), что свидетельствует об уменьшении числа и/или степени разветвленности заместителей. Снижение значений параметра C_α^* указывает на уменьшение среднего числа заместителей у ароматических ядер.

Анализ продуктов K-1^{ГР}, K-2^{ГР} и K-3 методом ГХ-МС показал, что в составе АО исходных и термолизованных смол присутствуют алкилзамещенные хинолины, бензо-, дибензохинолины и азапирены. Максимум в их распределении приходится на бензохинолины (табл. 5). Отличительной особенностью АО термолизованных смол является повышенное содержание алкилхинолинов. Увеличение доли бициклических азааренов может быть связано со строением молекул оснований K-1^{ГР}, K-2^{ГР} исходных смол. По данным структурно-группового анализа (табл. 4) в структуру их средних единиц входят фрагменты, содержащие бициклоароматическое ядро ($K_a^*=2,2...2,5$) и два нафтеновых цикла ($K_n^*=2,1...2,3$). К образованию алкилхинолинов, вероятнее всего, приводит термодеструкция таких оснований.

Таблица 5. Состав азоторганических оснований исходных и термолизованных смол

Table 5. Composition of organic nitrogen bases in the initial and thermolysed resins

Соединения Compounds	Гомологические ряды Homologous series		Содержание, % относительно идентифицированных структур Content, % of the relatively identified structures	
	Смолы исходные Initial resins	Смолы термолизованные Thermolysed resins	Смолы исходные Initial resins	Смолы термолизованные Thermolysed resins
Хинолины Quinolines	C_2-C_{10}	C_2-C_8	1,5	4,5
Бензохинолины Benzoquinolines	C_1-C_{10}	C_1-C_6	87,0	88,1
Дибензохинолины Dibenzoquinolines	C_1-C_8	C_2-C_3	9,1	1,6
Азапирены Azapyrenes	C_1-C_8	C_1-C_4	2,5	5,8

Кроме того, для термопреобразованных структур характерно менее развитое алкильное замещение и более высокая доля в их составе низкомолекулярных гомологов. В качестве примера на рис. 1, 2 приведено распределение алкилхинолинов и алкилбензохинолинов в K-1^{ГР} исходных и термолизованных смол.

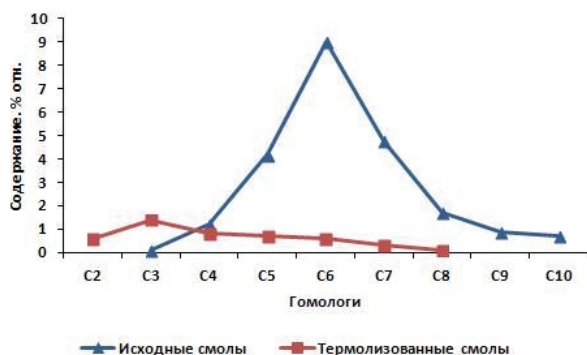


Рис. 1. Распределение алкилхинолинов в $K-15$ исходных и термолизованных смол

Fig. 1. Distribution of alkylquinolines in $K-15$ of the initial and thermolysed resins

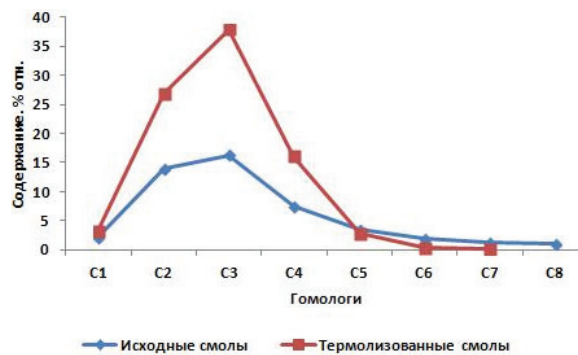


Рис. 2. Распределение алкилбензохинолинов в $K-15$ исходных и термолизованных смол

Fig. 2. Distribution of alkylbenzoquinolines in $K-15$ of the initial and thermolysed resins

Заключение

На основании проведенного исследования установлено, что азоторганические основания исходных и термопреобразованных (450°C , 30 мин, инертная среда) смол метано-нафтенной нефти Крапивинского месторождения представлены высоко- и низкомолекулярными соединениями. Показано, что все азоторганические основания в термолизованных смолах являются продуктами деструкции высокомолекулярных соединений исходных смол. В обоих типах смол преобладают высокомолекулярные основания, однако их доля в термолизованных смолах существенно ниже. Термопреобразованные соединения имеют меньшие значения средних молекулярных масс, чем исходные. Их средние молекулы характеризуются повышенной ароматичностью за счет снижения доли нафтенных и/или алкильных углеродных атомов.

Среди оснований исходных и термолизованных смол присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензохинолина, дибензохинолина и азапирена, максимум в распределении которых приходится на алкилбензохинолины. Отличительной особенностью состава азааренов термолизованных смол является повышенная доля бициклических соединений. Для термопреобразованных структур характерно менее развитое алкильное замещение и более высокая доля в их составе низкомолекулярных гомологов.

При термической переработке тяжелого углеводородного сырья идентифицированные соединения, которые являются ядами каталитических систем, войдут в состав дистиллятных фракций, что необходимо учитывать при выборе процессов их облагораживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломова, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.
2. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4) / Т.В. Чешкова, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 6–15.
3. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: a Review // Energy Fuels. – 2017. – V. 31 – № 1. – P. 14–36.
4. Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS / J. Kong, X.Y. Wei, H.L. Yan, Z.K. Li, M.X. Zhao, Y. Li, Z.M. Zong // Fuel. – 2015. – V. 159. – P. 385–391.
5. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu-Fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / P. Li, Z.M. Zong, Z.K. Li, Y.G. Wang, F.J. Liu, X.Y. Wei // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 132. – P. 91–98.
6. Synergistic Process for High Nitrogen Content Feedstocks Catalytic-Cracking: a Case Study of Controlling the Reactions of Ni-

- trogen Compounds in Situ / J. Zhang, H. Shan, X. Chen, W. Liu, C. Yang // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2014. – V. 53. – № 14. – P. 5718–5727.
7. Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / J. Tong, J. Liu, X. Han, S. Wang, X. Jiang // Fuel. – 2013. – V. 104. – P. 365–371.
8. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface / A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova, D.I. Kochubey, I.P. Prosvirin, Yu.A. Chesalov, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov // Catalysis Today. – 2010. – V. 150. – № 3–4. – P. 164–170.
9. Transformation of nitrogen-containing compounds in atmospheric residue by hydrotreating / M. Liu, L.Z. Zhang, C. Zhang, S.H. Yuan, L.H. Duan // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2018. – V. 35. – № 2. – P. 375–382.
10. Structure and Composition Changes of Nitrogen Compounds during the Catalytic Cracking Process and their Deactivating Effect on Catalysts / X. Chen, Y. Liu, S. Li, X. Feng, H. Shan, C. Yang // Energy Fuels. – 2017. – V. 31. – № 4. – P. 3659–3668.
11. Molecular Transformation of Crude Oil in Confined Pyrolysis System and its Impact on Migration and Maturity Geochemical Parameters / Y. Zhang, Y. Liao, S. Guo, C. Xu, Q. Shi // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6923–6932.

12. Rocha Y.D., Pereira R.C.L., Mendonca J.G. Negative electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry determination of the effects on the distribution of acids and nitrogen-containing compounds in the simulated thermal evolution of a Type-I source rock // *Organic Geochemistry*. – 2018. – V. 115. – P. 32–45.
13. Азотсодержащие основания смол тяжёлой нефти Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, А.С. Классен, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.
14. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Высокомолекулярные и низкомолекулярные азотистые основания в высокопарафинистых нефтях // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 2. – С. 28–35.
15. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction // *Analytical Chemistry*. – 1965. – V. 37. – № 1. – P. 54–57.
16. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
17. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from H-1 & C-13 NMR analysis // *Fuel*. – 2014. – V. 115. – № 1. – P. 521–526.
18. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*. – 2012. – V. 53. – № 12. – P. 1374–1381.
19. Thermal cracking of substituted cholestane-benzoquinoline asphaltene model compounds (Conference Paper) / A.N. Alshareef, A. Scherer, J.M. Stryker, M.R. Gray // *Energy Fuels*. – 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3592–3603.
20. Speight Jg. Thermal transformations of asphaltenes // *Petroleum Chemistry*. – 1989. – V. 29. – № 4. – P. 253–261.
21. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. – Новосибирск: Наука, 2013. – 184 с.

Поступила 17.04.2018 г.

Информация об авторах

Герасимова Н.Н., кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 665.64:547.83

TRANSFORMATIONS OF ORGANIC NITROGEN BASES IN RESIN COMPONENTS OF OIL RECOVERED FROM THE KRAPIVINSK DEPOSIT AT THERMAL TREATMENT

Natalia N. Gerasimova¹,
dm@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, 634055, Tomsk, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to obtain information on thermal stability of organic nitrogen bases in resin components of the Upper Jurassic methano-naphthenic oil recovered from the Krapivinsk deposit located in the Tomsk Region to solve the problems associated with oil processing.

The aim of the research is to obtain data on directions of thermal transformation of organic nitrogen bases in oil resins recovered from the Krapivinsk deposit.

Methods: complexing, extraction, ¹H NMR spectroscopy, structural-group analysis, chromatography-mass spectrometry.

Results. Based on the study of compositions and structures of organic nitrogen bases in the resins of the Krapivinsk oil before and after thermal treatment (450 °C, 30 min, inert medium), it was shown that at thermolysis under the selected conditions the partial destruction of high-molecular bases and complete loss of low-molecular bases occur. All bases in the thermolysed resins are the transformation products of high-molecular compounds in the initial resins. It was found that high-molecular compounds constituted a major part of the bases in the resins before and after thermal treatment, however their portion in the thermolysed resins was much lower. Thermally transformed bases have lower average molecular weights as compared with the initial ones. The compositions of the isolated compounds were studied by structural-group analysis and gas chromatography-mass spectrometry. It was shown that average molecules of the organic nitrogen bases of both resin types were composed of aromatic, naphthenic and alkyl fragments. In the average molecules of the compounds in the thermolysed resins the portion of aromatic carbon atoms was higher due to a decreased portion of naphthenic and alkyl carbon atoms. Alkyl derivatives of quinoline, benzoquinoline, dibenzoquinoline and azapyren, among which alkyl benzoquinolines predominate, are presented in the initial and thermolysed resin bases. An increased content of alkylquinolines is a feature of azaarenes in the thermolysed resins. Less developed alkyl substitution and a higher portion of low-molecular homologues are typical for thermally transformed structures.

Key words:

Resins, organic nitrogen bases, thermal transformations, content, composition, structural-group analysis, chromatography-mass spectrometry.

REFERENCES

1. Torlomoyeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum of Krapivinskoe oilfield. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55.
2. Cheshkova T.V., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoe oilfield (message 4). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 8, pp. 6–15.
3. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: a Review. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 14–36.
4. Kong J., Wei X.Y., Yan H.L., Li Z.K., Zhao M.X., Li Y., Zong Z.M. Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS. *Fuel*, 2015, vol. 159, pp. 385–391.
5. Li P., Zong Z.M., Li Z.K., Wang Y.G., Liu F.J., Wei X.Y. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu-Fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 132, pp. 91–98.
6. Zhang J., Shan H., Chen X., Liu W., Yang C. Synergistic Process for High Nitrogen Content Feedstocks Catalytic-Cracking: a Case Study of Controlling the Reactions of Nitrogen Compounds in Situ. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 14, pp. 5718–5727.
7. Tong J., Liu J., Han X., Wang S., Jiang X. Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, 2013, vol. 104, pp. 365–371.
8. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A., Kochubey D.I., Prosvirin I.P., Chesalov Yu.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface. *Catalysis Today*, 2010, vol. 150, no. 3–4, pp. 164–170.
9. Liu M., Zhang L.Z., Zhang C., Yuan S.H., Duan L.H. Transformation of nitrogen-containing compounds in atmospheric residue by Hydrotreating. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, vol. 35, no. 2, pp. 375–382.
10. Chen X., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C. Structure and Composition Changes of Nitrogen Compounds during the Catalytic Cracking Process and their Deactivating Effect on Catalysts. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 3659–3668.
11. Zhang Y., Liao Y., Guo S., Xu C., Shi Q. Molecular Transformation of Crude Oil in Confined Pyrolysis System and its Impact on Migration and Maturity Geochemical Parameters. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 6923–6932.

12. Rocha Y. D., Pereira R.C.L., Mendonca J.G. Negative electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry determination of the effects on the distribution of acids and nitrogen-containing compounds in the simulated thermal evolution of a Type-I source rock. *Organic Geochemistry*, 2018, vol. 115, pp. 32–45.
13. Gerasimova N.N., Klassen A.S., Min R.S., Sagachenko T.A. Azotsoderzhashchie osnovaniya smol tyazhelyoy nefiti Usinskogo mestorozhdeniya [Nitrogen-Containing Resin Bases from Heavy Oils of the Usinsk Deposit]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2016, vol. 24, no. 6, pp. 739–744.
14. Ayurova A.M., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A. High- and low-molecular nitrogenous bases in highly paraffinic oils. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 2, pp. 28–35.
15. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction. *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, no. 1, pp. 54–57.
16. *Sovremennye metody issledovaniya neftey: spravochno-metodicheskoe posobie* [Modern methods of oil research: reference benefit]. Eds. Bogomolov A.I., Temyanko M.B., Khotyntseva L.I. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
17. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from H-1 & C-13 NMR analysis. *Fuel*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 521–526.
18. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, no. 12, pp. 1374–1381.
19. Alshareef A.N., Scherer A., Stryker J.M., Gray M.R. Thermal cracking of substituted cholestane-benzoquinoline asphaltene model compounds (Conference Paper). *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 6, pp. 3592–3603.
20. Speight Jg. Thermal transformations of asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 1989, vol. 29, no. 4, pp. 253–261.
21. Antipenko V.R. *Termicheskie prevrashcheniya vysokosernistogo prirodnogo asfaltita: Geokhimicheskie i tekhnologicheskie aspekty* [Thermal transformations of a sulphur-rich natural asphaltite: Geochemical and technological aspects]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2013. 184 p.

Received: 17 April 2018.

Information about the authors

Natalia N. Gerasimova, Cand. Sc., associate professor, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tamyana A. Sagachenko, Dr. Sc., chief researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 532.528+532.574.7+532.582.32

КАВИТАЦИЯ НА РИФЛЕНОМ ДВУМЕРНОМ ГИДРОКРЫЛЕ ПРИ МАЛОМ УГЛЕ АТАКИ

Тимошевский Михаил Викторович¹,
timoshevskiy.mv@gmail.com

Первунин Константин Сергеевич¹,
pervunin@itp.nsc.ru

Маркович Дмитрий Маркович^{1,2,3},
dmark@itp.nsc.ru

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1.

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Кавитация представляет собой один из основных источников неустойчивостей течения, возникающих при эксплуатации гидравлического оборудования, а также является причиной эрозионного износа его рабочих элементов. В этой связи разработка и развитие различных методов управления кавитационными течениями является актуальной задачей для задержки развития кавитации и снижения ее негативного влияния. Одним из таких методов является модификация поверхности гидрокрыла.

Цель работы: экспериментальное исследование кавитационного обтекания рифленого гидрокрыла с продольными бороздками полукруглого профиля на поверхности (НЛ2), представляющего собой уменьшенную модель направляющей лопатки высоконапорной гидротурбины, в сравнении с моделью оригинальной направляющей лопатки (НЛ1).

Методы. Для анализа пространственной структуры и временной эволюции паровых каверн и оценки их интегральных характеристик была применена высокоскоростная визуализация. Скорость течения над гидрокрыльями и в их следе измерялась с помощью метода PIV, на основе измеренных ансамблей полей мгновенной скорости были получены распределения средних и турбулентных характеристик течения.

Результаты. На лопатке с модифицированной поверхностью (НЛ2) кавитация зарождается в виде одиночных изолированных пузырей в канавках, которые при уменьшении числа кавитации переходят в кавитирующие стрики. Пока стрики локализованы в канавках и не взаимодействуют друг с другом, режим обтекания остается стационарным. Однако когда их размер становится больше диаметра желобков, они выходят за пределы этих углублений, взаимодействуют и образуют единую каверну, которая теряет устойчивость и начинает пульсировать. В целом бороздки на поверхности гидрокрыла позволяют в некоторой степени задержать развитие кавитации и воспрепятствовать переходу к нестационарным режимам обтекания. На нестационарном режиме динамика каверн на оригинальном гидрокрыле (НЛ1) и НЛ2 сильно отличается. Так, на НЛ1 в отличие от НЛ2 каверна никогда не исчезает полностью, каверна на НЛ1 в среднем оказывается длиннее и пульсирует с большей частотой ($St=0,09$) по сравнению с НЛ2 ($St=0,06$). Кроме того, поведение каверны в течение одного периода пульсаций оказалось довольно необычным для обеих моделей: сначала она увеличивается до максимального размера, затем несколько уменьшается и снова вырастает до максимума, после чего возвращается в исходное состояние. Причина такой динамики пока остается невыясненной. На переходном режиме обтекания, когда внутри бороздок формируются кавитирующие стрики, интенсивность турбулентных флуктуаций скорости над поверхностью НЛ2 снижается по сравнению с режимом пузырьковой кавитации. Это происходит потому, что изолированные каверны в желобках как бы восстанавливают форму модифицированного гидрокрыла, делая геометрию его поверхности более приближенной к оригинальной (НЛ1). Таким образом, профиль НЛ2 становится более заполненным благодаря локальной кавитации в бороздках. Вместе с тем наличие канавок на поверхности НЛ2 приводит к дополнительной турбулизации течения вблизи поверхности лопатки для всех рассматриваемых режимов течения, что, вероятно, и является причиной задержки развития кавитации на гидрокрыле с бороздками.

Ключевые слова:

Кавитация, частичные каверны, нестационарности, управление потоком, рифленая поверхность, гидрокрыло, высокоскоростная визуализация, PIV.

Введение

Известно, что кавитация, возникающая на рабочих элементах гидравлического оборудования, и сопровождающие ее различные гидродинамические явления, в особенности нестационарные, являются крайне нежелательными в силу того, что приводят к нарушению режимов эксплуатации, эрозии и механическому износу поверхностей, усилению шума и росту вибрационных нагрузок на несущие конструкции. Все это ведет к сниже-

нию эффективности гидромашин и увеличению продолжительности и количества плановых и текущих ремонтов, а следовательно, более длительному простоя техники и сокращению срока ее службы. Ввиду того, что на сегодняшний день форма и конфигурация рабочих элементов современных гидравлических систем уже максимально оптимизированы, их совершенствование фактически невозможно без применения и развития различных методов управления реализующимися в них

течениями. Выбор наиболее подходящего метода и подбор оптимальных параметров управления, в свою очередь, основываются на углубленном понимании физики наблюдаемых процессов, для чего требуется высокоразрешающая визуализация и подробные результаты измерений и численного моделирования. Как следствие, существует необходимость в комплексных исследованиях динамики двухфазных турбулентных течений сложной геометрии.

В настоящее время существует несколько активных и пассивных методов управления кавитационными течениями. К активным относятся такие из них, как изменение количества кавитационных зародышей в набегающем потоке посредством наложения ультразвукового поля или проведения электролиза жидкости [1, 2], инъекция или отбор жидкостей, газов или полимеров через поверхность обтекаемого тела [3–5], а также принудительная турбулизация пограничного слоя путем наложения внешних возмущений [6]. Однако необходимо отметить, что не все из них могут быть использованы для управления течениями в гидравлическом оборудовании. Все пассивные методы основаны на изменении физико-химических свойств поверхности тела за счет использования (супер) гидрофильных или (супер) гидрофобных материалов [7], на модификации морфологии поверхности путем создания нерегулярной шероховатости [8, 9] или нанесения регулярных структур [10–12], а также на применении податливых покрытий [13–15]. Пассивные методы в отличие от активных легче реализуемы в условиях работы гидромашин и не требуют подведения энергии к системе извне. Это делает их использование более предпочтительным перед активными методами, хотя сами по себе они являются менее универсальными и не позволяют управлять кавитирующими течениями в таком широком диапазоне параметров, как активные.

На сегодняшний день в литературе представлено несколько работ, в которых достаточно подробно описано влияние морфологии поверхности на кавитацию. Так, было показано, что при повышенной нерегулярной шероховатости длина пленочной каверны может увеличиваться, возрастать частота ее пульсаций на нестационарных режимах и даже изменяться тип кавитационного обтекания [8–10, 16]. В данном случае основными параметрами, оказывающими влияние на паровую каверну, являются средний уровень шероховатости, осредненная высота неровностей профиля и средний шаг элементов шероховатости [9]. В случае, когда на поверхности тела обтекания нанесены регулярные структуры, определяющими параметрами являются размер, форма и ориентация этих структур и расстояние между ними по двум направлениям [17]. В литературе представлены результаты для структур в форме уступов [10], продольных желобков [12, 18], клиньев [17] и регулярных двумерных преград [11]. По мнению авторов настоящей рабо-

ты, наиболее эффективными среди них всех являются поверхностные структуры в виде продольных полукруглых бороздок [12, 18], которые в оптимальной конфигурации позволили сильно затянуть зарождение кавитации и переход к нестационарному режиму обтекания по числу кавитации в сопле Вентури.

Данная статья посвящена экспериментальному изучению кавитационного обтекания рифленого гидрокрыла, представляющего собой уменьшенную модель направляющей лопатки высоконапорной гидротурбины, в сравнении с моделью оригинальной лопатки. На поверхности рифленого гидрокрыла были нанесены продольные бороздки, геометрия и взаимное положение которых согласно [12] были подобраны оптимальным образом с точки зрения задержки развития кавитации. Исследование было проведено в достаточно широком диапазоне чисел кавитации при фиксированном угле атаки. Основные выводы сделаны на основе анализа результатов высокоскоростной визуализации присоединенных каверн и сравнения распределений средней скорости и турбулентных характеристик течения для обеих моделей.

Конфигурация модельных гидрокрыльев и условия проведения эксперимента

В настоящей работе объектами исследования выступали два стандартизованных двумерных симметричных гидрокрыла серии НАСА0022–34 с длиной хорды $C=100$ мм, поверхность одного из них была модифицирована (рис. 1). Их форма была выбрана как наиболее приближенная к реальному профилю направляющей лопатки (НЛ) высоконапорной турбины, для уменьшенной модели которой исследования были проведены ранее [19]. Обе модели НЛ были изготовлены из латуни со средним уровнем шероховатости поверхности около 1,5 мкм. Оси вращения обоих крыльев располагались строго в их геометрических центрах. Их максимальная толщина составляла $H_{\max}=0,22 C$ и достигалась на расстоянии $x_{\max}=0,4014 C$ от передней кромки. Радиус округления носовой части и высота усеченной задней кромки были равны 1,33 и 0,44 мм соответственно. Соотношение размеров лопаток (отношение размаха гидропрофиля к его хорде) a/C было равно 0,8, что хорошо соответствует ряду практических случаев. Для управления течением исходная геометрия одного из гидрокрыльев (НЛ2) была модифицирована таким образом, что с обеих его сторон (разрежения и поджатия) были симметрично нанесены продольные полукруглые бороздки от передней до задней кромки (рис. 1, б). Согласно результатам работ [12] и [18], на сопле Вентури для задержки развития кавитации наиболее эффективной конфигурацией выбранного варианта пассивного метода управления является следующая. Центры желобков должны располагаться точно на образующей линии профиля оригинального гидрокрыла, а следовательно, их глубина l должна быть равна их радиусу. Как

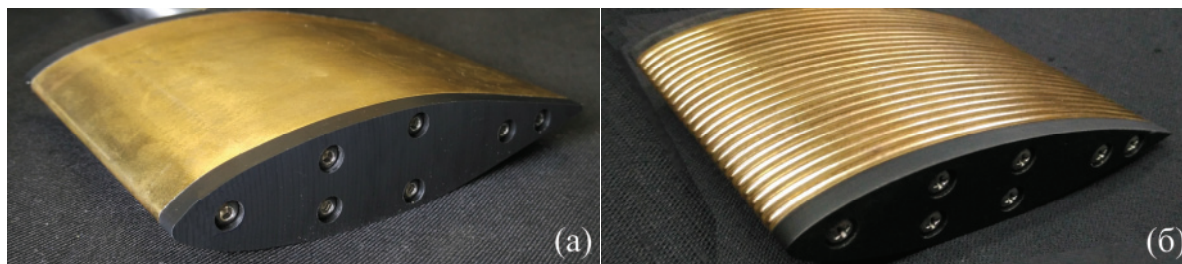


Рис. 1. Фотографии собранных моделей НЛ: (а) оригинальной лопатки (НЛ1) и (б) модифицированного гидрокрыла с продольными бороздками (НЛ2)

Fig. 1. Photographs of the assembled GV models: (a) the original vane (GV1) and (b) the modified hydrofoil with streamwise grooves (GV2)

было показано в вышеупомянутых исследованиях, оптимальным диаметром бороздок является $d=2$ мм, а соответственно, их глубина $l=1$ мм. Расстояние между краями соседних пазов e также должно быть равно 1 мм. Эта конфигурация и была в точности реализована на НЛ2 (рис. 2). Ближайший к стенке рабочего канала желоб на поверхности НЛ2 располагался на расстоянии $w=6$ мм. Это было сделано для того, чтобы выполнить некоторые технические требования при изготовлении крыла и соблюсти центральную симметрию. В результате на передней кромке НЛ2 также присутствовали бороздки (рис. 3, а). Однако на задней кромке НЛ2, где две поверхности гидрокрыла сходятся под острым углом, за счет бороздок с обеих сторон были сформированы параболические вырезы длиной 2,45 мм (рис. 3, б).

Эксперименты проводились на кавитационном гидродинамическом стенде Института теплофизики СО РАН. Описание стенда, условий эксперимента и используемых методов измерений дано в [20]. Динамика и пространственная структура парогазовых каверн, а также их интегральные параметры, такие как длина присоединенной каверны и частота отрыва кавитационных облаков, анализировались с помощью высокоскоростной видеосъемки с частотой дискретизации 20 кГц. Скорость потока измерялась методом PIV с использованием в качестве трассеров флуоресцентных частиц. Процедура обработки данных от исходных PIV изображений до расчета статических характеристик полностью совпадала с той, что описана в [19]. Исследования были выполнены для угла атаки $\alpha=3^\circ$. В экспериментах различные кавитацион-

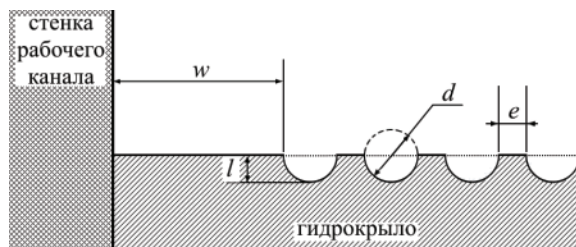


Рис. 2. Схема поперечного вертикального сечения НЛ2 на расстоянии $x_{\text{max}}/C=0,4014$ от передней кромки гидрокрыла с указанием геометрических параметров бороздок: диаметр бороздки – d , глубина бороздки – l , расстояние между краями соседних бороздок – e , расстояние от стенки канала до ближайшей бороздки – w

Fig. 2. Scheme of the vertical cross-section of GV2 at the distance of $x_{\text{max}}/C=0,4014$ from the foil leading edge with indication of geometric parameters of the grooves: groove diameter – d , groove depth – l , distance between the edges of neighboring grooves – e , distance from the channel wall to the nearest groove – w

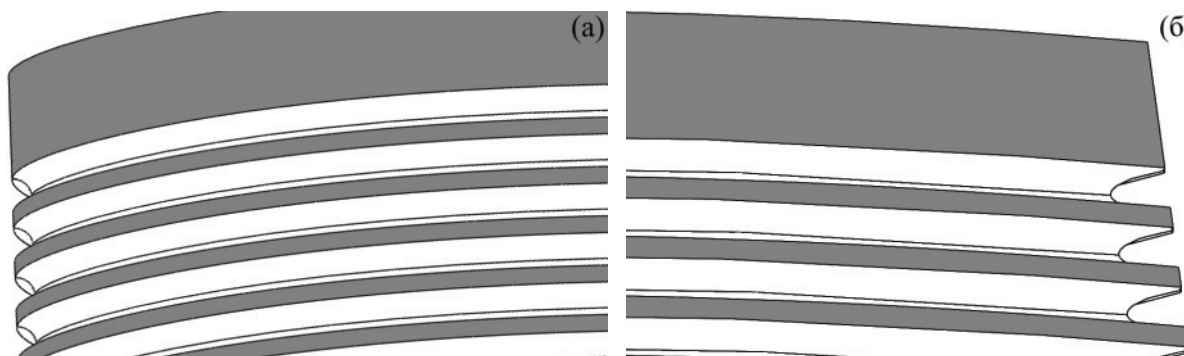


Рис. 3. Увеличенное изображение трехмерной модели гидрокрыла НЛ2 вблизи (а) передней и (б) задней кромки

Fig. 3. Blow-up of a 3D model of the GV2 hydrofoil nearby (a) the leading and (б) trailing edges

ные режимы достигались путем варьирования числа кавитации $\sigma = (p_{in} - p_v) / (\rho U_0^2 / 2)$, где p_{in} – давление на входе в рабочий канал; p_v – давление насыщенных паров рабочей жидкости (дистиллированной воды); ρ – плотность рабочей жидкости, за счет изменения скорости набегающего потока U_0 . По причине того, что геометрии поверхностей лопаток отличались, перекрытие потока для оригинальной (НЛ1) и модифицированной (НЛ2) моделей при одинаковом угле атаки также было разным: для НЛ1 площадь перекрытия составляла $S_1 = ah(\alpha)$, где h – высота миделевого сечения крыла – сечения, в котором проекция крыла на ось y , зависящая от угла атаки α , достигает максимального значения ($h = H_{max}$ при $\alpha = 0^\circ$), тогда как для НЛ2 она была равна $S_2 = S_1(\alpha) - S_g(\alpha)$, где S_g – суммарная площадь всех полукруглых бороздок. В случае малых углов атаки S_g не зависит от α , и можно принять, что $S_g = N_g \pi d^2 / 8$, где $N_g = 46$ – общее количество желобков с обеих сторон гидрокрыла. При $\alpha = 3^\circ$ $S_1 = 80 \cdot 22,03 = 1762,4 \text{ мм}^2$ и $S_g = 72,26 \text{ мм}^2$. Вследствие этого при одних и тех же условиях обтекания кавитация на НЛ2 в экспериментах зарождалась позднее (при меньших числах кавитации), чем на НЛ1. Для корректного сравнения результатов для обеих лопаток необходимо учитывать влияние разной степени перекрытия рабочего канала. Поэтому при дальнейшем анализе данных для НЛ2 используется модифицированное число кавитации $\sigma^* = \sigma[1 + \Delta]$, где $\Delta = (S_1 - S_2) / S_1 = S_g / S_1 \approx 0,04$, учитывающее влияние этого параметра. Здесь необходимо отметить, что данное линейное приближение справедливо, поскольку добавка Δ мала по сравнению со значением самого числа кавитации.

Результаты

Далее представлен анализ и обсуждение результатов экспериментального исследования кавитационного обтекания модифицированного гидрокрыла (НЛ2) в сравнении с оригинальной моделью лопатки (НЛ1) при угле атаки $\alpha = 3^\circ$ для нескольких режимов по числу кавитации: однофазный поток, пузырьковая кавитация, переходный и нестационарный режимы. Вначале на основе визуальных данных рассматривается влияние геометрии поверхности на пространственную структуру (рис. 4), размеры (рис. 5) и временную эволюцию (рис. 6) кавитационных каверн в зависимости от режима течения. Затем на рис. 7, 8 приводится сравнение распределений средней скорости и турбулентных характеристик на примере продольной составляющей флуктуационной скорости вблизи поверхности гидрокрыла для нескольких выбранных режимов, влияние бороздок на которых наиболее выражено. Для представленных результатов используется следующая система координат. Ось абсцисс направлена по направлению течения, ось ординат – перпендикулярно ему в измерительном сечении. На приведенных полях скорости (рис. 7) начало системы координат ($x_0/C=0$, $y_0/C=0$) соот-

ветствует положению передней кромки гидрокрыла в измерительной плоскости при $\alpha = 0^\circ$. На графиках (рис. 8) в каждом сечении x/C значение $y_0/C=0$ находится на поверхности обоих гидрокрыльев.

Высокоскоростная визуализация

На оригинальной лопатке кавитация зарождается при $\sigma \approx 1,1$ в виде одиночных пузырей (рис. 4). При $\sigma \approx 1,03$ зона кавитации (область на стороне разрежения гидрокрыла, в пределах которой образуются кавитационные полости) распространяется в продольном направлении от сечения $x/C=0,1$ до $x/C=0,4$ (рис. 5, а.1). На модифицированном гидрокрыле НЛ2 при $\sigma^* = 1,05$ кавитация еще не наблюдается (рис. 5, б.1). Одиночные кавитационные пузырьки возникают только при $\sigma^* = 0,95$ (рис. 5, б.2), тогда как на НЛ1 при $\sigma = 0,95$ кавитация является уже вполне развитой, режим обтекания становится переходным, который характеризуется большим количеством взаимодействующих пузырей (рис. 5, а.2). Однако в случае НЛ2 кавитационные пузырьки развиваются внутри желобков и не взаимодействуют друг с другом (рис. 5, б.2). Зона кавитации на НЛ2 располагается между сечениями $x/C=0,25$ и $x/C=0,4$, то есть ее продольный размер $L_c/C=0,15$, тогда как на НЛ1 $L_c/C=0,57$ (рис. 4). Таким образом, продольные канавки позволяют заметно затян timer зарождение и развитие кавитации. При уменьшении числа кавитации до $\sigma = 0,89$ в случае оригинального гидрокрыла происходит переход к нестационарному режиму кавитационного обтекания (рис. 5, а.3), причем размер зоны кавитации остается практически неизменным ($L_c/C=0,61$) (рис. 4). Соответствующий режим на модифицированной лопатке является стационарным (рис. 5, б.3). При этом кавитация принимает форму изолированных стриков внутри бороздок, которые все еще не формируют единой каверны, однако область кавитации значительно увеличивается, так что $L_c/C=0,44$ (рис. 4). Здесь необходимо заметить, что образование единой каверны по всему размаху крыла является необходимым условием для перехода к нестационарному режиму обтекания, который, вообще говоря, является крайне нежелательным и опасным. В случае НЛ2 это означает, что для перехода к нестационарному режиму течения отдельные стрики должны развиваться и пульсировать синхронно. При дальнейшем уменьшении числа кавитации до $\sigma^* = 0,87$ и ниже каверны внутри бороздок НЛ2 увеличиваются в поперечном размере и выходят за их пределы, формируя каверну размером $L_c/C=0,5$ (рис. 4). Каверна становится восприимчивой к флуктуациям давления в рабочем канале, что вызывает переход к нестационарному режиму кавитационного обтекания (рис. 5, б.4). Для близкого числа кавитации ($\sigma = 0,84$) на НЛ1 наблюдается развитый нестационарный режим при длине каверны $L_c/C=0,66$ (рис. 5, а.4).

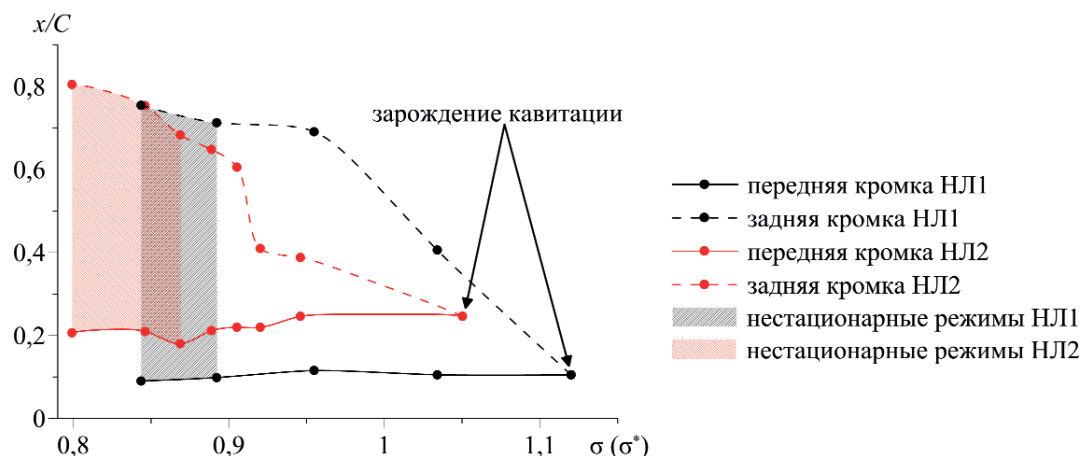


Рис. 4. Зависимость положения и продольного размера кавитационной зоны от числа кавитации для обеих моделей лопаток

Fig. 4. Dependence of the location and streamwise dimension of a cavitation area on the cavitation number for both vane models

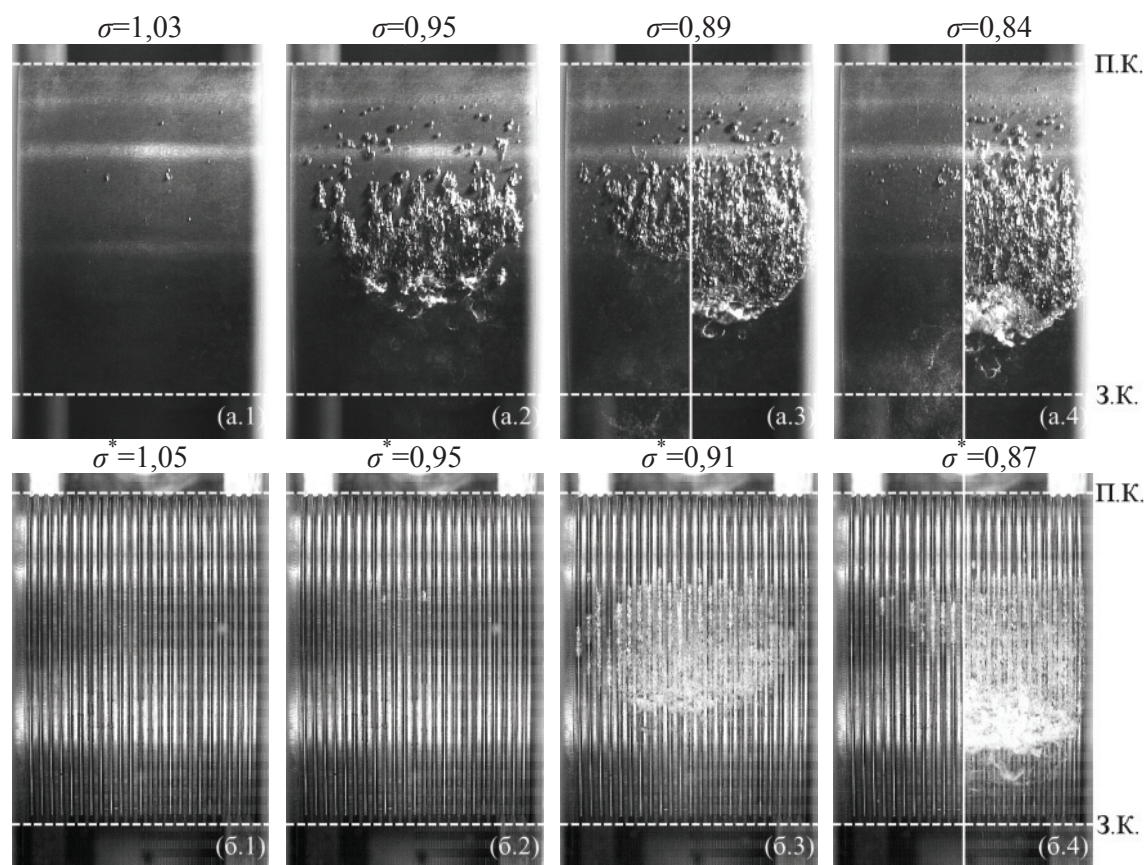


Рис. 5. Фотографии частичных каверн (вид сверху), возникающих на стороне разрежения (а) оригинального (НЛ1) и (б) модифицированного (НЛ2) гидрокрыла для следующих режимов кавитационного обтекания: (1) $\sigma=1,03$ ($\sigma^*=1,05$) – пузырьковая кавитация (докавитационный режим), (2) $\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$) – переходный режим (пузырьковая кавитация), (3) $\sigma=0,89$ ($\sigma^*=0,91$) – нестационарная каверна (переходный режим) и (4) $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$) – нестационарная каверна. Для нестационарных режимов течения на одном изображении представлены половины фотографий для двух фаз развития присоединенной каверны, когда она имеет (левая) минимальную (в тот момент времени, по прошествии которого каверна начинает расти) и (правая) максимальную длину (непосредственно перед разрывом межфазной границы каверны). Направление потока сверху вниз

Fig. 5. Photographs of partial cavities (top view) occurring on the suction side of the (a) original (GV1) and (b) modified (GV2) hydrofoils for the following cavitating flow regimes: (1) $\sigma=1,03$ ($\sigma^*=1,05$) – transient bubbles (subcavitating flow), (2) $\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$) – transitional regime (transient bubbles), (3) $\sigma=0,89$ ($\sigma^*=0,91$) – unsteady cavity (transitional regime) and (4) $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$) – unsteady cavity. For unsteady flow conditions, half-images indicating two phases of the attached cavity evolution are shown together in the same picture when (left) it has the shortest (at the moment whereupon the cavity starts to grow) and (right) the longest length (immediately before the cavity interface breakup). The flow direction is from the top

На рис. 6 представлена временная эволюция каверн на нестационарном режиме обтекания лопаток, соответствующем рис. 5, а.4 и 5, б.4. Можно видеть, что динамика каверн для НЛ1 и НЛ2 сильно отличается. Так, на НЛ1 в отличие от НЛ2 каверна никогда не исчезает полностью (на рис. 6 это видно, когда положения передней и задней кромок совпадают). Минимальная длина каверны в случае НЛ1 оказывается $L_c/C \approx 0,31$. При этом на НЛ1 положение передней кромки каверны стационарно и находится в сечении $x/C=0,1$, в то время как для НЛ2 оно изменяется в диапазоне от $x/C=0,2$ до $0,3$. Задняя кромка каверны при максимальной ее длине в обоих случаях достигает сечения $x/C \approx 0,76$. Следовательно, для сравниваемых нестационарных режимов длина каверны на НЛ2 оказывается в среднем меньше, чем на НЛ1. Кроме того, на рис. 6 можно заметить, что продолжительность периодов пульсаций длины каверны для НЛ1 (T_1) и НЛ2 (T_2) также отличается: $T_1=85$ мс, $T_2=123$ мс. Это означает, что каверны на двух моделях совершают автоколебания с разной частотой, так что соответствующие числа Струхала равны $St=fC/U_0=0,09$ и $0,06$ для НЛ1 и НЛ2. Для обоих гидрокрыльев достаточно необычной является ситуация, когда каверна успевает в течение одного периода пульсаций увеличиться до максимального размера, потом несколько уменьшиться и снова вырасти до максимума, после чего вернуться в исходное состояние (рис. 6). В данном случае между двумя максимумами длина каверны сокращается до $L_c/C \approx 0,45$ на НЛ1 и до $L_c/C \approx 0,16$ на НЛ2. Чем вызвано такое поведение каверны на рассматриваемых моделях, пока остается невыясненным.

Распределения скорости

В этом разделе приведен сравнительный анализ распределений средней скорости и турбулентных характеристик течения для оригинального (НЛ1) и модифицированного (НЛ2) гидрокрыльев. На полях средней скорости (рис. 7, а) можно видеть, что вблизи поверхности модифицированного гидрокрыла распределения скорости от его передней кромки до середины остаются практически неизменными при изменении числа кавитации. Однако в хвостовой части лопатки дефект скорости становится меньше в абсолютном выражении (ср. рис. 7, а.1 и 7, а.2, рис. 8, а.1 и 8, а.2) при переходе от режима пузырьковой кавитации ($\sigma^*=0,95$, рис. 5, б.2) к более развитому ($\sigma^*=0,91$, рис. 5, б.3). Как следствие, уменьшается и амплитуда турбулентных флуктуаций скорости, хотя турбулизация пограничного слоя в случае переходного режима начинается выше по потоку (рис. 7, б.1 и 7, б.2). На соответствующих графиках видно, что $\tilde{u}/U_0=0,21$ в сечении $x/C=1$ в случае пузырьковой кавитации (рис. 8, б.1) и $\tilde{u}/U_0=0,16$ в том же сечении для переходного режима (рис. 8, б.2). Это довольно нетипично для кавитационного обтекания гидрокрыльев: как правило, чем более развитой является каверна, тем сильнее она турбулизует поток. Данный эффект предположительно имеет следующее объяснение. Возникновение стриковой кавитации в бороздках (рис. 5, б.3) приводит к тому, что профиль НЛ2 становится более заполненным, то есть изолированные каверны в желобках как бы восстанавливают форму модифицированного гидрокрыла, делая геометрию его поверхности ближе к НЛ1. Таким образом, профиль НЛ2 становится более обтекаемым благодаря локальной кавитации в

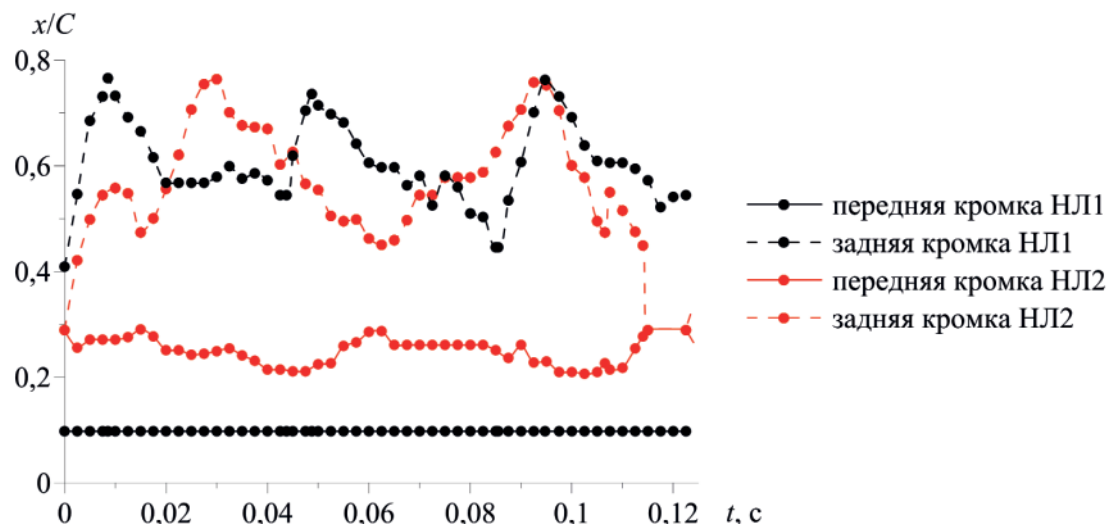


Рис. 6. Изменение во времени положения передней и задней кромок каверны в центральном продольном сечении гидрокрыльев в течение приблизительно одного периода автоколебаний для нестационарного режима течения при $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$)

Fig. 6. Time variation of locations of the cavity detachment and terminus in the central longitudinal section of both hydrofoils during approximately one period of auto-oscillations for the unsteady flow conditions at $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$)

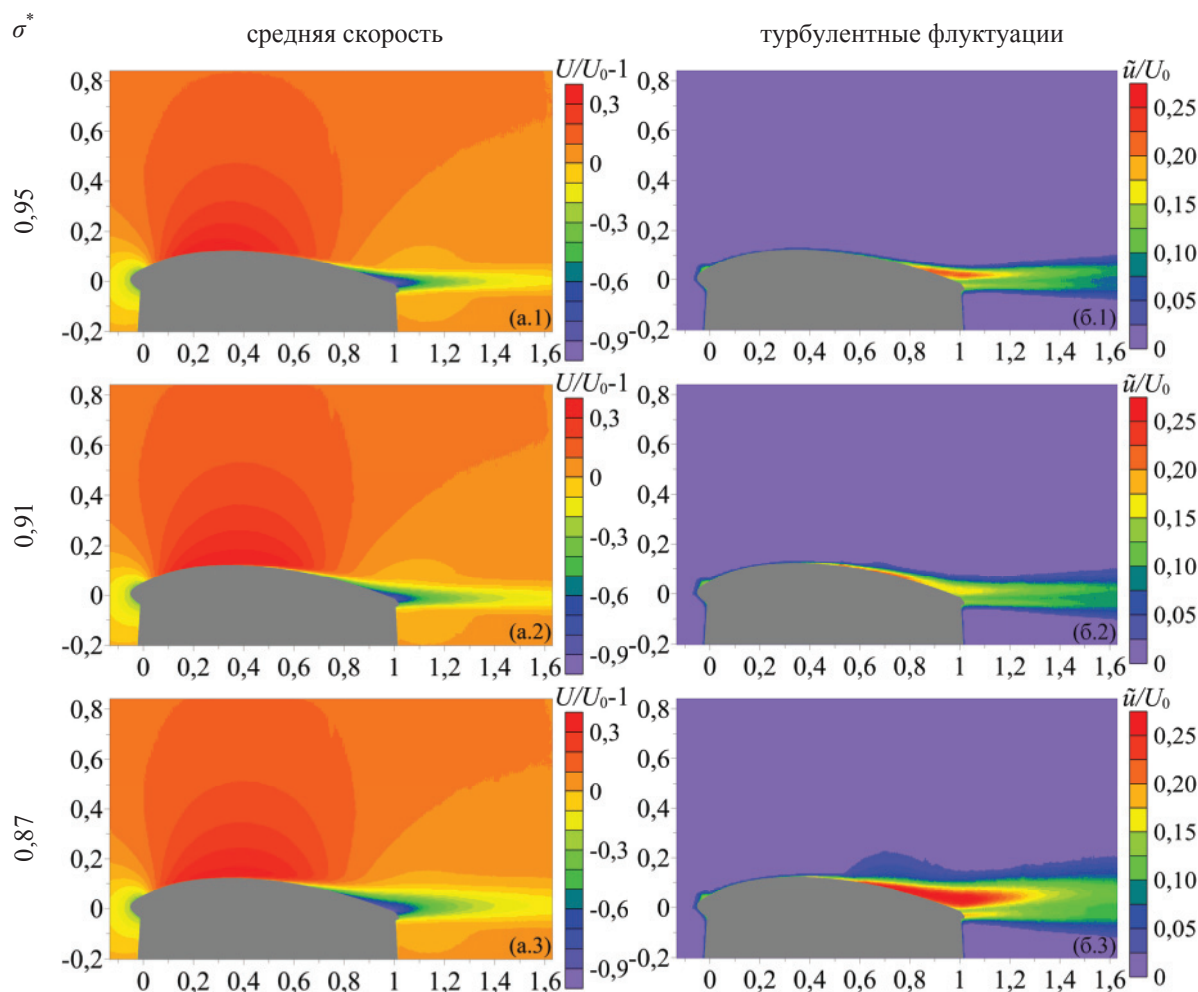


Рис. 7. Распределения продольной компоненты (а) средней скорости (в виде дефекта скорости) и (б) флуктуационной составляющей скорости (среднеквадратичные значения) со стороны разрежения НЛ2 для следующих режимов течения: (1) $\sigma^*=0,95$ – пузырьковая кавитация, (2) $\sigma^*=0,91$ – переходный режим и (3) $\sigma^*=0,87$ – нестационарная каверна. Направление потока слева направо

Fig. 7. Distributions of the streamwise component of (a) the mean velocity (in form of the velocity defect) and (б) fluctuating velocity (r.m.s. values) over the suction side of GV2 for the following flow conditions: (1) $\sigma^*=0,95$ – transient bubbles, (2) $\sigma^*=0,91$ – transitional regime and (3) $\sigma^*=0,87$ – unsteady cavity. The flow direction is from the left

бороздках. При переходе к нестационарному режиму течения ($\sigma^*=0,87$, рис. 5, б.4) пульсации длины каверны вызывают значительное увеличение амплитуды турбулентных флуктуаций, $\bar{u}/U_0=0,26$ (рис. 7, б.3 и 8, б.3), что соответствует обычному изменению структуры течения при переходе к нестационарным режимам обтекания.

Сравнение средних и турбулентных характеристик вблизи обеих моделей показывает значительные отличия в структуре течения (рис. 8). Так, при $\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$) (рис. 5, а.2 и 5, б.2) толщина следа за НЛ1 примерно в два раза больше, чем за НЛ2 (см. сечение $x/C=1$, рис. 8, а.1). Пограничный слой на НЛ1 также начинает развиваться выше по потоку (сечение $x/C=0,7$, рис. 8, а.1). В результате этого, а также благодаря тому, что каверна на оригинальном крыле на данном режиме более развита, интенсивность турбулентности над НЛ1 и в ее

следе интегрально оказывается заметно выше, чем для НЛ2 (рис. 8, б.1).

Вместе с тем важно отметить, что наличие канавок на поверхности НЛ2 приводит к дополнительной турбулизации течения вблизи поверхности лопатки для всех рассматриваемых режимов течения (см. сечение $x/C=0,4$, рис. 8, б.1, 8, б.2 и 8, б.3), что, как можно предполагать, и является причиной задержки развития кавитации (рис. 5, а.2 и 5, б.2). Для следующего режима ($\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$), рис. 5, а.3 и 5, б.3) различие в профилях турбулентных флуктуаций скорости оказывается еще более заметным (рис. 8, б.2), хотя различие в распределениях средней скорости становится наоборот менее выраженным (рис. 8, а.2). Причиной этого, как говорилось выше, является то обстоятельство, что кавитирующие стрйки внутри бороздок заполняют профиль НЛ2, делая его

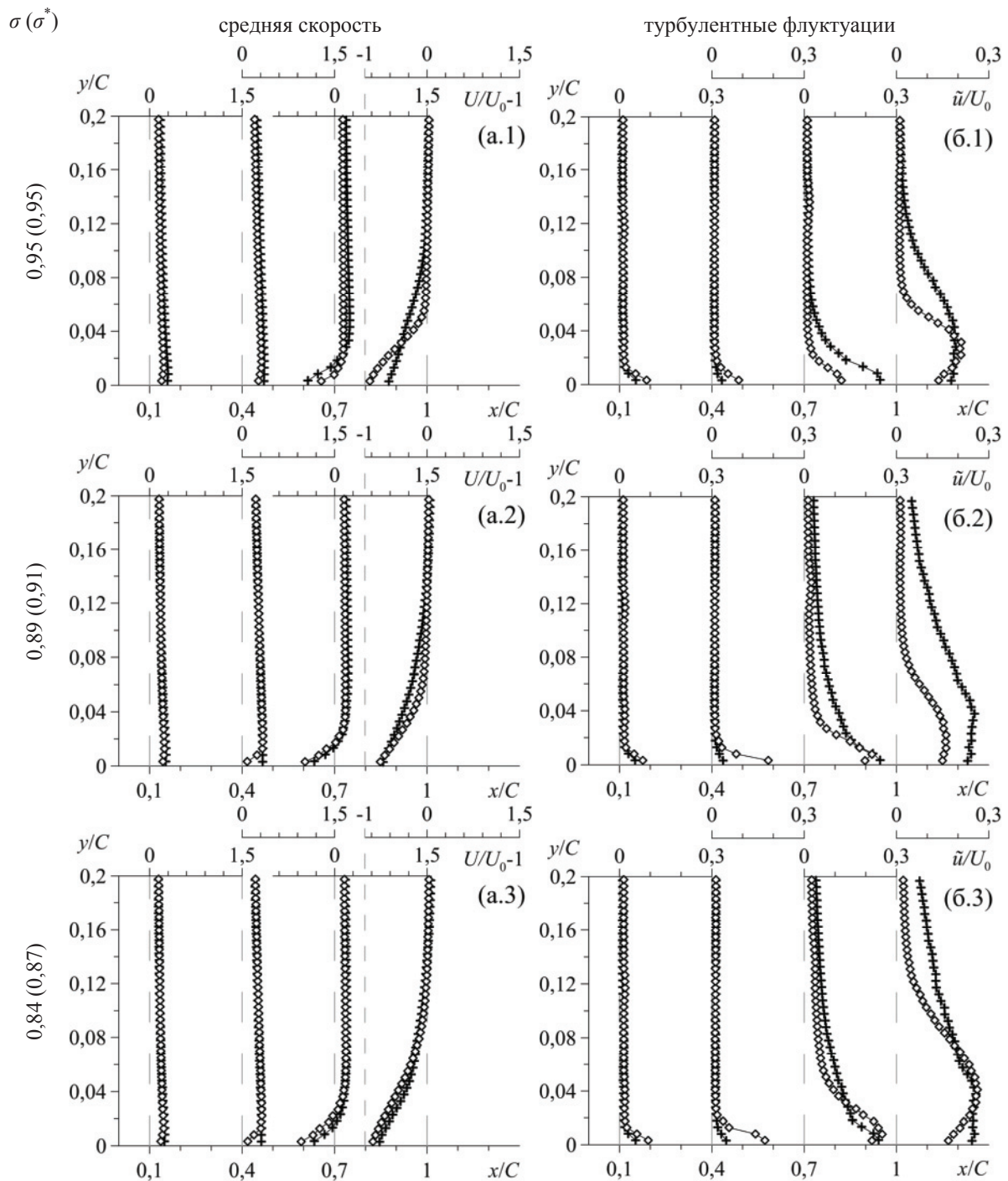


Рис. 8. Профили продольной компоненты (а) средней скорости (в виде дефекта скорости) и (б) флуктуационной составляющей скорости (среднеквадратичные значения) в нескольких поперечных сечениях со стороны разрежения НЛ1 (+) и НЛ2 (◇) для следующих режимов обтекания: (1) $\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$) – переходный режим (пузырьковая кавитация), (2) $\sigma=0,89$ ($\sigma^*=0,91$) – нестационарная каверна (переходный режим) и (3) $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$) – нестационарная каверна. Направление потока слева направо

Fig. 8. Profiles of the streamwise component of the (a) mean velocity (in form of the velocity defect) and (б) fluctuating velocity (r.m.s. values) in several cross-sections over the suction side of GV1 (+) and GV2 (◇) for the following flow conditions: (1) $\sigma=0,95$ ($\sigma^*=0,95$) – transitional regime (transient bubbles), (2) $\sigma=0,89$ ($\sigma^*=0,91$) – unsteady cavity (transitional regime) and (3) $\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$) – unsteady cavity. The flow direction is from the left

более обтекаемым. На нестационарном режиме течения ($\sigma=0,84$ ($\sigma^*=0,87$), рис. 5, а.4 и 5, б.4) профили как средней, так и флуктуационной составляющей скорости становятся достаточно близкими (рис. 8, а.3 и 8, б.3) в виду того, что представляют собой некоторые осредненные по фазам развития каверны величины.

Заключение и выводы

С помощью высокоскоростной визуализации и метода PIV была изучена возможность управления кавитационным обтеканием гидрокрыла, представляющего собой уменьшенную модель направляющей лопатки (НЛ) гидротурбины, за счет изменения геометрии его поверхности. С этой целью было проведено сравнительное исследование двух образцов: один имел оригинальную форму (НЛ1), а второй (НЛ2) был модифицирован. Модификация НЛ2 заключалась в создании с обеих сторон ее поверхности продольных желобков полукруглого сечения. Форма и конфигурация этих желобков соответствовали оптимальным согласно результатам работ [12, 18]. Эксперименты были проведены для различных режимов обтекания, начиная с докавитационного и заканчивая нестационарными режимами с развитой кавитационной каверной, при угле атаки $\alpha=3$ градуса. В исследовании особое внимание было уделено влиянию модификации поверхности на зарождение и развитие кавитации, а также изменение пространственной структуры присоединенной каверны и режима кавитационного обтекания. Прямое сравнение измеренных распределений средней скорости и турбулентных характеристик на примере флуктуационной компоненты скорости в окрестности обеих моделей позволило выявить ряд особенностей обтекания, связанных с геометрическими различиями.

В результате было показано, что на НЛ2 кавитация зарождается в виде одиночных изолированных пузырей в канавках, которые при уменьшении числа кавитации переходят в кавитирующие стрики. Пока стрики локализованы в канавках и не взаимодействуют друг с другом, режим обтекания остается стационарным. Однако, когда поперечный размер стриков становится больше диаметра желобков, они выходят за пределы этих углублений, взаимодействуют и образуют единую ка-

верну, которая сразу же становится неустойчивой и начинает пульсировать. В целом желобки на поверхности гидрокрыла позволяют в некоторой степени задержать развитие кавитации и затян timer переход к нестационарным режимам обтекания. На нестационарном режиме динамика каверн на НЛ1 и НЛ2 сильно отличается. Так, на НЛ1 в отличие от НЛ2 каверна никогда не исчезает полностью, каверна на НЛ1 в среднем оказывается длиннее и пульсирует с большей частотой ($St=0,09$) по сравнению с НЛ2 ($St=0,06$). Кроме того, поведение каверны в течение одного периода пульсаций оказалось довольно необычным для обеих моделей: сначала она увеличивается до максимального размера, затем несколько уменьшается и снова вырастает до максимума, после чего возвращается в исходное состояние. Причина такой динамики пока остается невыясненной.

Измерения средней и флуктуационной составляющей скорости течения позволили обнаружить, что на переходном режиме обтекания, когда внутри бороздок формируются кавитирующие стрики, интенсивность турбулентных флуктуаций скорости над поверхностью НЛ2 снижается по сравнению с режимом пузырьковой кавитации. Это происходит потому, что изолированные каверны в желобках приближают форму модифицированного гидрокрыла к оригинальной (НЛ1). Таким образом, профиль НЛ2 становится более заполненным благодаря локальной кавитации в бороздках. Вместе с тем удалось показать, что канавки на поверхности НЛ2 вызывают локальную турбулизацию течения вблизи стенки для всех рассматриваемых режимов течения, что, вероятно, и является причиной задержки развития кавитации на гидрокрыле с бороздками. В целом данный пассивный метод управления кавитационным обтеканием гидрокрыла можно считать достаточно эффективным, более того, он может быть легко реализован в натурных условиях реальных гидроагрегатов. Данный подход может также применяться одновременно с другими методами для более эффективного управления обтеканием рабочих элементов гидротурбин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № №16–38–00814-мол_а и 17–08–01199-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chatterjee D., Arakeri V.H. Towards the concept of hydrodynamic cavitation control // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1997. – V. 332. – P. 377–394.
2. Chatterjee D., Arakeri V.H. Some investigations on the use of ultrasonics in travelling bubble cavitation control // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2004. – V. 504. – P. 365–389.
3. Manipulating cavitation by a wall jet: Experiments on a 2D hydrofoil / M.V. Timoshevskiy, I.I. Zaprugaev, K.S. Pervunin, L.I. Maltsev, D.M. Markovich, K. Hanjalić // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2017. – V. 99. – P. 312–328.
4. Hydrofoil performance control introducing tangential liquid jet / P.G. Kozhukharov, V.H. Hadjimikhalev, V.I. Mikuta, L.I. Maltsev // *ASME Fluids Engineering Division*. – 1985. – V. 31. – P. 67–74.
5. Tip vortex cavitation suppression by active mass injection / N. Chang, H. Ganesh, R. Yakushiji, S.L. Ceccio // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2011. – V. 133. – № 11. – P. (111301)–11.
6. Franc J.P., Michel J.M. Unsteady attached cavitation on an oscillating hydrofoil // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1988. – V. 193. – P. 171–189.
7. Tassin Leger A., Ceccio S.L. Examination of the flow near the leading edge of attached cavitation. Part 1. Detachment of two-di-

- mensional and axisymmetric cavities // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1998. – V. 376. – P. 61–90.
8. Effect of wall roughness on the dynamics of unsteady cavitation / O. Coutier-Delgosha, J.-F. Devillers, M. Leriche, T. Pichon // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2005. – V. 127. – № 4. – P. 726–733.
 9. Cavitation on NACA0015 hydrofoils with different wall roughness: high-speed visualization of the surface texture effects / S.A. Churkin, K.S. Pervunin, A.Yu. Kravtsova, D.M. Markovich, K. Hanjalić // *Journal of Visualization*. – 2016. – V. 19. – № 4. – P. 587–590.
 10. Mechanism and control of cloud cavitation / Y. Kawanami, H. Kato, H. Yamaguchi, M. Tanimura, Y. Tagaya // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 1997. – V. 119. – № 4. – P. 788–794.
 11. The effects of a tripped turbulent boundary layer on vortex shedding from a blunt trailing edge hydrofoil / Ph. Ausoni, A. Zobeiri, F. Avellan, M. Farhat // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2012. – V. 134. – № 5. – P. (051207)–11.
 12. Cavitation regime detection through Proper Orthogonal Decomposition – Dynamics analysis of the sheet cavity on a grooved convergent-divergent nozzle / A. Danlos, F. Ravelet, O. Coutier-Delgosha, F. Bakir // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. – 2014. – V. 47. – P. 9–20.
 13. Cavity induced vibration of flexible hydrofoils / D.T. Akcabay, E.J. Chae, Y.L. Young, A. Ducoin, J.A. Astolfi // *Journal of Fluids and Structures*. – 2014. – V. 49. – P. 463–484.
 14. Experimental study of the steady fluid-structure interaction of flexible hydrofoils / G.A. Zarruk, P.A. Brandner, B.W. Pearce, A.W. Phillips // *Journal of Fluids and Structures*. – 2014. – V. 51. – P. 326–343.
 15. Experimental and numerical investigation of hydroelastic response of a flexible hydrofoil in cavitating flow / Q. Wu, B. Huang, G. Wang, Y. Gao // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2015. – V. 74. – P. 19–33.
 16. Stutz B. Influence of Roughness on the Two-Phase Flow Structure of Sheet Cavitation // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2003. – V. 125. – P. 2652–2659.
 17. Effects of Grooves on Cavitation around the Body of Revolution / Y. Li, H. Chen, J. Wang, D. Chen // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2010. – V. 132 (1). – P. (011301)–7.
 18. Study of the cavitating instability on a grooved venturi profile / A. Danlos, J.-E. Mehal, F. Ravelet, O. Coutier-Delgosha, F. Bakir // *ASME Journal of Fluids Engineering*. – 2014. – V. 136. – P. (101302)–10.
 19. Особенности кавитационного обтекания уменьшенной модели направляющих лопаток радиально-осевой турбины / М.В. Тимошевский, С.А. Чуркин, А.Ю. Кравцова, К.С. Первунин, Г.А. Семёнов, Д.М. Маркович, К. Ханъялич // *Известия Томского политехнического университета: Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 6. – С. 79–94.
 20. Кавитация на пластине с закругленной носовой частью и гидрокрыле NACA0015: визуализация и измерение скорости / А.Ю. Кравцова, Д.М. Маркович, К.С. Первунин, М.В. Тимошевский, К. Ханъялич // *Известия российской академии наук. Энергетика*. – 2014. – № 4. – С. 96–106.

Поступила 07.07.2018 г.

Информация об авторах

Тимошевский М.В., младший научный сотрудник Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Первунин К.С., младший научный сотрудник Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Маркович Д.М., доктор физико-математических наук, член-корреспондент Российской академии наук, директор Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук; профессор физического факультета Новосибирского национального исследовательского государственного университета; профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакowa Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 532.528+532.574.7+532.582.32

CAVITATION ON A GROOVED TWO-DIMENSIONAL HYDROFOIL AT A SMALL ANGLE OF ATTACK

Mikhail V. Timoshevskiy¹,
timoshevskiy.mv@gmail.com

Konstantin S. Pervunin¹,
pervunin@itp.nsc.ru

Dmitriy M. Markovich^{1,2,3},
dmark@itp.nsc.ru

¹ Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
1, Lavrentyev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk National Research State University,
1, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Abstract. Cavitation is one of the main sources of flow instabilities arising during the operation of hydraulic equipment and it is also a cause of erosion wear of its working parts. In this regard, the elaboration and development of various methods of cavitating flow control is an urgent problem for hampering cavitation evolution and reducing its negative impact. One of these methods is a hydrofoil surface modification.

The main aim of the study is to investigate experimentally cavitating flow around a ribbed hydrofoil with a streamwise semi-circular grooves on the surface (GV2) representing a scaled-down model of a guide vane of a Francis turbine in comparison with a model of the original vane (GV1).

The methods. In order to analyze the spatial structure and time dynamics of vapor cavities and evaluate their integral parameters, a high-speed imaging was applied. The flow velocity over the hydrofoils and in their wakes was measured by a PIV method, distributions of the mean and turbulent flow characteristics were obtained on the basis of the measured ensembles of instantaneous velocity fields.

Results. On the vane with the modified surface (GV2), cavitation originates as single isolated bubbles travelling in the grooves that transform into cavitating streaks, when the cavitation number is decreased. While the streaks are located inside the grooves and do not interact with each other, the flow regime remains stable. However, when their size becomes larger than the groove diameter, they extend beyond these hollows, interact and form an entire cavity which immediately becomes unstable and starts to oscillate. In general, the grooves on the hydrofoil surface are capable to hinder the cavitation development to some extent and delay the transition to unsteady flow regimes. When the flow is unsteady, the cavity dynamics on the original hydrofoil (GV1) and GV2 is very different. For example, unlike GV2, the cavity on GV1 never disappears completely, the cavity on GV1 is longer on the average and pulsates at a higher frequency ($St=0.09$) compared to GV2 ($St=0.06$). In addition, the cavity behavior during one period of the oscillations turned out to be quite unusual for both models: first it elongates to its maximum size, then somewhat decreases and again grows to the maximum, after which it returns to its initial state. The reason for such dynamics is still unclear. At the transitional flow regime, when cavitating streaks are formed inside the grooves, the intensity of turbulent fluctuations over the GV2 surface is decreased in comparison with the regime of transient bubble cavitation. This occurs because the isolated cavities inside the grooves are likely to restore the shape of the modified foil, making the geometry of its surface closer to the original one (GV1). Thus, the GV2 profile becomes more streamlined due to local cavitation in the grooves. Besides, the grooves on the GV2 surface cause a local flow turbulization close to the wall for all flow regimes under consideration, which is probably the reason of the delay in cavitation evolution on the grooved hydrofoil.

Key words:

Cavitation, partial cavities, instabilities, flow control, grooved surface, hydrofoil, high-speed imaging, PIV.

The research was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects no. 16–38–00814-мол_а and 17–08–01199-а).

REFERENCES

1. Chatterjee D., Arakeri V.H. Towards the concept of hydrodynamic cavitation control. *Journal of Fluid Mechanics*, 1997, vol. 332, pp. 377–394.
2. Chatterjee D., Arakeri V.H. Some investigations on the use of ultrasonics in travelling bubble cavitation control. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, vol. 504, pp. 365–389.
3. Timoshevskiy M.V., Zapryagaev I.I., Pervunin K.S., Maltsev L.I., Markovich D.M., Hanjalić K. Manipulating cavitation by a wall jet: Experiments on a 2D hydrofoil. *International Journal of Multiphase Flow*, 2017, vol. 99, pp. 312–328.
4. Kozhukharov P.G., Hadjimikhalev V.H., Mikuta V.I., Maltzev L.I. Hydrofoil performance control introducing tangential liquid jet. *ASME Fluids Engineering Division*, 1985, vol. 31, pp. 67–74.
5. Chang N., Ganesh H., Yakushiji R., Ceccio S.L. Tip vortex cavitation suppression by active mass injection. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2011, vol. 133, no. 11, pp. (111301)–11.
6. Franc J.P., Michel J.M. Unsteady attached cavitation on an oscillating hydrofoil. *Journal of Fluid Mechanics*, 1988, vol. 193, pp. 171–189.
7. Tassin Leger A., Ceccio S.L. Examination of the flow near the leading edge of attached cavitation. Part 1. Detachment of two-di-

- dimensional and axisymmetric cavities. *Journal of Fluid Mechanics*, 1998, vol. 376, pp. 61–90.
8. Coutier-Delgosha O., Devillers J.-F., Leriche M., Pichon T. Effect of wall roughness on the dynamics of unsteady cavitation. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2005, vol. 127, no. 4, pp. 726–733.
9. Churkin S.A., Pervunin K.S., Kravtsova A.Yu., Markovich D.M., Hanjalić K. Cavitation on NACA0015 hydrofoils with different wall roughness: high-speed visualization of the surface texture effects. *Journal of Visualization*, 2016, vol. 19, no. 4, pp. 587–590.
10. Kawanami Y., Kato H., Yamaguchi H., Tanimura M., Tagaya Y. Mechanism and control of cloud cavitation. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 1997, vol. 119, no. 4, pp. 788–794.
11. Ausoni Ph., Zobeiri A., Avellan F., Farhat M. The effects of a tripped turbulent boundary layer on vortex shedding from a blunt trailing edge hydrofoil. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2012, vol. 134, no. 5, pp. (051207)–11.
12. Danlos A., Ravelet F., Coutier-Delgosha O., Bakir F. Cavitation regime detection through Proper Orthogonal Decomposition – Dynamics analysis of the sheet cavity on a grooved convergent-divergent nozzle. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2014, vol. 47, pp. 9–20.
13. Akcabay D.T., Chae E.J., Young Y.L., Ducoin A., Astolfi J.A. Cavity induced vibration of flexible hydrofoils. *Journal of Fluids and Structures*, 2014, vol. 49, pp. 463–484.
14. Zarruk G.A., Brandner P.A., Pearce B.W., Phillips A.W. Experimental study of the steady fluid-structure interaction of flexible hydrofoils. *Journal of Fluids and Structures*, 2014, vol. 51, pp. 326–343.
15. Wu Q., Huang B., Wang G., Gao Y. Experimental and numerical investigation of hydroelastic response of a flexible hydrofoil in cavitating flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 2015, vol. 74, pp. 19–33.
16. Stutz B. Influence of Roughness on the Two-Phase Flow Structure of Sheet Cavitation. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2003, vol. 125, pp. 2652–2659.
17. Li Y., Chen H., Wang J., Chen D. Effects of Grooves on Cavitation around the Body of Revolution. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2010, vol. 132 (1), pp. (011301)–7.
18. Danlos A., Mehal J.-E., Ravelet F., Coutier-Delgosha O., Bakir F. Study of the cavitating instability on a grooved venturi profile. *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2014, vol. 136, pp. (101302)–10.
19. Timoshevskiy M.V., Churkin S.A., Kravtsova A.Yu., Pervunin K.S., Semenov G.A., Markovich D.M., Hanjalić K. Features of the cavitating flow around a scaled-down model of guide vanes of a radial-axis turbine. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 6, pp. 79–94. In Rus.
20. Kravtsova A.Yu., Markovich D.M., Pervunin K.S., Timoshevskii M.V., Hanjalić K. Cavitation on a semicircular leading-edge plate and NACA0015 hydrofoil: visualization and velocity measurement. *Thermal Engineering*, 2014, vol. 61, no. 14, pp. 1003–1010. In Rus.

Received: 7 July 2018.

Information about the authors

Mikhail V. Timoshevskiy, junior researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Konstantin S. Pervunin, junior researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Dmitriy M. Markovich, Dr. Sc., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; professor, Novosibirsk National Research State University; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 666.1:622.502.7

РАЗРАБОТКА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ СОЗДАНИЕМ АКТИВНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Вадулина Надежда Вячеславовна¹,
momus7@mail.ru

Абдрахманов Наиль Хадитович¹,
anailx@mail.ru

Федосов Артем Васильевич¹,
fedsv-artem@rambler.ru

Бадртдинова Ильзида Илсуровна¹,
b.ilzida99@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность исследования обусловлена тем, что техногенные образования в виде отвалов горно-обогатительных комбинатов являются причиной безвозвратных потерь природных сырьевых ресурсов, отчуждения земель из сельскохозяйственного оборота и загрязнения огромных территорий. Утилизация отходов горно-обогатительных и горнодобывающих предприятий считается одной из труднорешаемых задач Уральских регионов. Вследствие этого на сегодняшний день возникла необходимость в разработке технологии, которая смогла бы обеспечить эффективную переработку отходов горно-обогатительных комбинатов и вовлечение ценных сырьевых компонентов, до этого не утилизирувавшихся отходов обогащения в производственный цикл. Одним из перспективных направлений на сегодняшний день является возможность использования отходов предприятий с получением товарного продукта.

Цель исследования: разработать способ утилизации отходов горно-обогатительных комбинатов, а именно осадков хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов, депонированием их в искусственные фильтрующие материалы в максимальном количестве.

Объекты: химические и физико-механические характеристики разработанных материалов, качество сточной воды, зависимость качества очистки от состава искусственных фильтрующих материалов

Методы: анализ фильтрующих элементов на основе отходов горно-обогатительного комбината, на прочность и износостойкость методом истирания; исследование фильтрующей способности разработанного фильтрующего элемента, в состав которого в определенных соотношениях входят отходы горно-обогатительного производства, жидкое стекло и кремнефтористый натрий. Представлена таблица эффективности обезжелезивания сточной воды на данном материале и математические модели продолжительности процесса фильтрования и эффекта подщелачивания. Приведены методы удаления железа с помощью природных фильтрующих материалов и искусственных фильтрующих материалов, содержащих отходы хвостохранилищ и отвалов горно-обогатительных комбинатов.

Результаты. Приведен способ утилизации осадков хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов, определены факторы, влияющие на эффективную утилизацию отходов горно-обогатительных предприятий в фильтрующие материалы, исследованы физико-химические и фильтрационные свойства полученных материалов, определен состав фильтрующего элемента с максимальным содержанием отхода.

Ключевые слова:

Отходы горно-обогатительных комбинатов, утилизация отходов, шламовые отвалы, искусственные фильтрующие материалы, обезжелезивающий эффект.

Введение

Развитие промышленности приводит к увеличению объемов добычи полезных ископаемых. Добытое сырье, как правило, поступает на обогатительные фабрики, в результате после определенных операций образуются отходы, которые складываются в сложных гидротехнических сооружениях, называемых хвостохранилищами. Следовательно, хвостохранилища представляют собой сооружения, в которых скапливаются отходы горнодобывающей промышленности.

Хвосты – это отходы обогащения полезных ископаемых, в которых содержание ценного компонента ниже, по сравнению с исходным сырьем, вследствие того, что в них преобладают частицы пустой породы.

Твердая фаза хвостовой пульпы состоит из смеси минеральных частиц разного размера – от 3 мм до долей микрона. Состав частиц и их плотность зависят от минерального состава пород, вмещающих полезное ископаемое [1]. Полный химический состав отвальных хвостов представлен в табл. 1.

На территории Уральского региона на сегодняшний день накоплено более 15 миллиардов тонн отходов, которые представляют собой отвалы некондиционных руд, хвостов и шламоохранилищ, а также шламов нейтрализации кислых стоков [2]. Воздействие атмосферных осадков приводит к выщелачиванию из отвальных отходов тяжелых металлов с образованием растворимых соединений, которые впоследствии являются источниками за-

загрязнения подземных и поверхностных вод Башкортостана и регионов, находящихся в достаточно близких расстояниях. Образование отвалов также вызывает безвозвратные потери природных сырьевых ресурсов, отчуждение земли из сельскохозяйственного оборота и загрязнение почв. Вследствие достаточно значимых негативных последствий образовавшихся отвалов возникла необходимость в разработке технологии, которая обусловила бы эффективную утилизацию отходов обогащения и вовлечение их в цикл производства.

Таблица 1. Химический состав отвальных хвостов горно-обогатительных комбинатов

Table 1. Chemical composition of dump tails of mining and processing works

Компонент Component	Содержание компонента в отходе Content of the component in the waste, %
Железо/Iron	38
Алюминий/Aluminum	3
Кремний/Silicon	8
Цинк/Zinc	4
Медь/Copper	0,86
Титан/Titanium	0,31
Магний/Magnesium	1,7
Сера/Sulfur	35,93
Натрий/Sodium	5,4
Кальций/Calcium	2,8
Итого/Total	100

В настоящее время ПДК по железу в подземных водах Урала и Западной Сибири превышает допустимые нормы примерно в десятки раз [3]. Данный уровень показателя ПДК негативно сказывается на здоровье человека при использовании воды в хозяйственно-питьевых целях. Однако необходимо отметить, что для некоторых регионов подземные воды зачастую являются единственным источником водоснабжения, при этом они могут иметь высокое качество по другим показателям [4, 5].

Как следует из табл. 1, основным компонентом отвальных хвостов является железо, которое может быть использовано, например, при очистке сточных вод, т. к. является хорошим коагулянт для содержащихся в них загрязнений. На основе этого свойства авторами предлагается использовать отходы горно-обогатительных предприятий для обезжелезивания природных и сточных вод. Удаление железа из сточных вод затрудняется тем, что стоки имеют низкие значения pH. В процессе нейтрализации вод, характеризующихся низким значением pH, образуются рыхлые трудно утилизируемые осадки большого объема, которые складываются в отвалах.

Наиболее распространенным методом удаления железа является фильтрация на природных фильтрующих материалах. Для указанного метода необходимо дополнительное введение железосодержащих коагулянтов [6]. Создание искусственных фильтрующих материалов из отходов горного обогащения решит эту проблему.

При использовании искусственных фильтрующих материалов снижается отрицательное антропогенное воздействие ионов железа в сточных и природных водах на окружающую среду, поскольку по сравнению с природными фильтрующими материалами они задаются определенными свойствами и в их состав можно депонировать рыхлый и неподдающийся переработке осадок из отвалов горно-обогатительных комбинатов. Необходимо указать, что одной из труднорешаемых задач Уральских регионов считается утилизация отходов горно-обогатительных и горнодобывающих предприятий. Одним из перспективных направлений на сегодняшний день является возможность использования отходов предприятий с получением товарного продукта.

Разработка и использование технологий, которые обеспечивали бы снижение соединений железа как в сточных, так и в природных водах с помощью искусственных фильтрующих материалов на основе отходов обогащения, позволила бы решить ряд важнейших задач, таких как:

- утилизация отходов горно-обогатительного производства;
- предотвращение загрязнения окружающей природной среды токсичными компонентами;
- повышение эффективности удаления железа из сточных и природных вод, которые до этого не соответствовали требованиям, предъявляемым к составу и свойствам воды в водоемах рыбохозяйственного назначения.

Предмет исследования

Проведенный анализ различных литературных источников [7–12] привел к понятию того, что в настоящее время для очистки сточных и природных вод наиболее часто применяется метод фильтрования. Это вызвано тем, что данный метод считается наиболее простым и требует достаточно низких затрат, по сравнению с другими существующими методами. Недостатком фильтрования считается низкая эффективность при низких значениях pH и больших содержаниях железа в исходной воде. Следует отметить, что для данного метода требуется дополнительное введение кислорода или других окислителей. Активные фильтрующие материалы способны устранить или существенно снизить этот недостаток, однако их количество в природе ограничено и они не обладают всеми требуемыми свойствами.

Наличие растворенного железа в воде в основном зависит от pH воды. Процесс обезжелезивания происходит в том случае, при котором pH воды больше pH равновесного насыщения воды карбонатом железа при достаточно высокой щелочности среды или при pH больше 10,3, когда в осадок выпадает гидрат закиси железа. Кроме того, при значениях pH воды около 7 поверхность зерен загрузки имеет небольшой отрицательный электрокинетический потенциал, поэтому она обладает слабо выраженной сорбционной способностью по отношению к положительно заряженным ионам закиси

ного железа. С возрастанием pH воды указанная сорбционная способность увеличивается. Величина pH влияет также и на способность фильтрующего материала удерживать железосодержащую пленку. При повышении pH эта способность возрастает. На поверхности фильтрующих материалов, не обладающих подщелачивающими свойствами, железосодержащая пленка не удерживается при промывке и выносится с промывной водой [13–16].

Большое внимание при окислении железа уделяется катализаторам. При контакте воды с оксидами марганца или с ранее выпавшим гидроксидом железа (III) скорость окисления железа (III) кислородом значительно возрастает.

Таким образом, возникает необходимость решения технической задачи, заключающейся в создании искусственного активного фильтрующего материала, обладающего подщелачивающими и каталитическими свойствами при невысокой размываемости фильтрующего материала [17].

Методы исследования

При создании искусственных фильтрующих материалов в качестве носителя выбран мел, который позволяет обогащать воду ионами Ca и CO_3^{2+} и, в свою очередь, является весьма недорогим материалом. Жидкое стекло используется в качестве связующего и подщелачивающего компонента. А концентрат марганцевой руды и осадок сточных вод горно-обогатительного комбината вносятся в материал в качестве катализаторов.

Разработано три состава активных искусственных фильтрующих материалов: фильтрующий материал, обладающий подщелачивающими свойствами; фильтрующий материал, обладающий подщелачивающими и каталитическими свойствами, фильтрующий материал на основе отходов горно-обогатительного производства.

Рассмотрим исследование процесса удаления железа из сточных и природных вод на искусственных фильтрующих элементах на основе отхода горно-обогатительного комплекса.

Задача утилизации отходов горно-обогатительных комбинатов решается созданием фильтрующего материала на их основе. Отходы содержат большое количество железа, являющегося катализатором процесса обезжелезивания. Разработан следующий состав фильтрующего материала: отход горно-обогатительного производства 28–48,25 мас. %, жидкое стекло 50–65 мас. %, кремнефтористый натрий 1,75–2,1 мас. % (2,92–4,2 % от жидкого стекла).

Необходимо указать, что эффект обезжелезивания и прочность фильтрующего материала зависят от связующего элемента, входящего в материал такого компонента, как жидкое стекло, и носителя, представленного ионами Ca и CO_3^{2+} . Жидкое стекло показывает в результате гидролиза резко щелочную реакцию, а кремнефтористый натрий необходим для того, чтобы связать часть образующейся при этом щелочи, тем самым уменьшая высокое подщелачивание [18].

Эффективность обезжелезивания сточной воды на основе отходов горно-обогатительного производства представлена в табл. 2.

Для искусственных фильтрующих элементов на основе отходов горно-обогатительного производства эффективность обезжелезивания сточной воды выше по сравнению с фильтрующими элементами, обладающими подщелачивающими и каталитическими свойствами, и фильтрующими элементами, обладающими только подщелачивающими свойствами. Образцы выводились на промывку только в связи с увеличением потерь напора. Проскока железа в фильтрате не наблюдается.

Отход горно-обогатительного производства имеет многокомпонентный состав, влияющий на физико-химические процессы, происходящие при твердении материала, в фильтрующем материале увеличено содержание жидкого стекла, чем и вызван большой подщелачивающий эффект. Содержание кремнефтористого натрия в отходе уменьшено до допустимого минимума, с целью увеличения содержания в материале отхода производства. Увеличение содержания отхода более 40 % вызывает разрушение материала и снижает его подщелачивающие свойства.

Из табл. 2 видно, что искусственный фильтрующий материал на основе отвальных хвостов подщелачивает воду до $\text{pH}=9\text{--}11$. Такое значение pH превышает требуемое для окисления железа, но достаточно для образования гидроксида марганца. Установлен сопутствующий эффект использования данного искусственного фильтрующего материала для очистки воды от марганца, и разработана математическая модель для определения возможного количества депонирования отхода в состав фильтрующего материала вида уравнения регрессии:

$$Y = 324,82 + 134 X_1 - 37,1 X_2 - 135,42 X_1^2 + 24,08 X_2^2 - 13,25 X_1 X_2,$$

где X_1 – содержание отхода в образце, %; X_2 – скорость фильтрования, м/с.

Заключение

Одной из труднорешаемых задач Уральских регионов считается утилизация отходов горно-обогатительных и горнодобывающих предприятий. Стоит отметить, что одним из перспективных направлений на сегодняшний день является возможность использования отходов предприятий с получением товарного продукта.

Создание активного фильтрующего материала на основе отходов горно-обогатительного производства, обладающего высоким обезжелезивающим эффектом и способностью подщелачивания воды, решает эту проблему.

Решение задачи, заключающейся в утилизации отходов горно-обогатительных комплексов, было продемонстрировано в [19–20], где разрабатывается состав фильтрующего материала в определенных соотношениях компонентов, в которые входят отвальные хвосты горно-обогатительного производства, смесь жидкого стекла и кремнефтористого натрия.

Таблица 2. Эффективность обезжелезивания на фильтрующем материале на основе отходов горно-обогатительного производства
Table 2. Effectiveness of deferrization on a filtering medium on the basis of a wastage of mining and processing production

Состав образца Sample composition мас. %/wt. %	Скорость Velocity м/ч m/h	Расход Rate мл/мин ml/min	Содержание железа Iron content		pH воды Water pH	
			Вход Input	Выход Output	До очистки Before cleaning	После очистки After cleaning
Отвальные хвосты/Dumptails – 48,25 Жидкое стекло/Liquid glass – 50 Кремнефтористый натрий/Fluorosilicate sodium – 1,75	23,4	60,00	2,5	Отсутствие Absence	6,2	9,0
	23,4	60,00	2,2		4,8	8,8
	23,4	60,00	2,0		5,4	8,0
	20,0	51,28	2,0		5,2	7,8
Пропущено 84, 87 объема воды на один объем фильтрующего материала. Материал размывается 84, 87 volumes of water per volume of filter media were filtered. The material is washed out						
Отвальные хвосты/Dumptails – 40 Жидкое стекло/Liquid glass – 58,25 Кремнефтористый натрий/Fluorosilicate sodium – 1,75	23,4	60,00	2,5	Отсутствие Absence	6,2	10,0
	23,4	60,00	2,2		4,8	9,8
	23,4	60,00	2,0		5,4	9,8
	20,0	51,28	2,0		5,2	9,7
	20,0	51,28	1,7		5,7	9,6
	20,0	51,28	1,8		5,1	9,5
	20,0	51,28	1,8		5,1	9,5
	16,2	30,00	2,2		4,9	8,8
15,2	30	2,3		5,8	8,2	
Пропущено 245 объемов воды на один объем фильтрующего материала. Материал выводился на промывку в связи с увеличением потерь напора 245 volumes of water per volume of filter media were filtered. The material was removed for washing due to increased head loss						
Отвальные хвосты/Dump tails – 30,9 Жидкое стекло/Liquid glass – 67 Кремнефтористый натрий/Fluorosilicate sodium – 2,123,4	23,4	60,00	2,5	Отсутствие Absence	6,2	11,0
	23,4	60,00	2,2		4,8	11,0
	23,4	60,00	2,0		5,4	10,6
	20,0	51,28	2,0		5,2	10,4
	20,0	51,28	1,7		5,7	10,4
	20,0	51,28	1,8		5,1	10,3
	20,0	51,28	1,8		5,1	10,3
	16,2	30,00	2,2		4,9	9,8
16,2	30,00	2,3		5,8	9,6	
Пропущено 245 объемов воды на один объем фильтрующего материала. Материал выводился на промывку в связи с увеличением потерь напора 245 volumes of water per volume of filter media were filtered. The material was removed for washing due to increased head loss						
Отвальные хвосты/Dump tails – 33 Жидкое стекло/Liquid glass – 65 Кремнефтористый натрий/Fluorosilicate sodium – 2	23,4	60,00	2,5	Отсутствие Absence	6,2	10,4
	23,4	60,00	2,2		4,8	10,3
	23,4	60,00	2,0		5,4	10,3
	20,0	51,28	2,0		5,2	10,2
	20,0	51,28	1,7		5,7	10,2
	20,0	51,28	1,8		5,1	10,2
	20,0	51,28	1,8		5,1	10,2
	16,2	30,00	2,2		4,9	9,6
16,2	30,00	2,3		5,8	9,4	
Пропущено 245 объемов воды на один объем фильтрующего материала. Материал выводился на промывку в связи с увеличением потерь напора 245 volumes of water per volume of filter media were missed. The material was removed for washing in connection with increased head loss						
Отвальные хвосты/Dump tails – 28 Жидкое стекло/Liquid glass – 70 Кремнефтористый натрий/Fluorosilicate sodium – 2	23,4	60,00	2,5	Отсутствие Absence	6,2	13,1
	23,4	60,00	2,2		4,8	12,9
	23,4	60,00	2,0		5,4	12,8
	20,0	51,28	2,0		5,2	12,6
	20,0	51,28	1,7		5,7	12,3
	20,0	51,28	1,8		5,1	12,2
	20,0	51,28	1,8		5,1	11,8
	16,2	30,00	2,2		4,9	11,4
16,2	30,00	2,3		5,8	11,2	
Всего пропущено 245 объемов воды на один объем фильтрующего материала In total, 245 volumes of water per one volume of filter media						

Практическая значимость работы состоит в:

- утилизации отходов горно-обогатительных предприятий путем депонирования их в состав искусственных фильтрующих материалов;
- получении фильтрующих материалов с заданными свойствами;
- разработке и реализации в различных отраслях народного хозяйства технологии удаления железа из сточных и природных вод;
- снижении отрицательного антропогенного воздействия осадков сточных вод горно-обогатитель-

ного производства путем депонирования этих осадков искусственных фильтрующих материалов;

- снижении отрицательного антропогенного воздействия соединений железа в сточных водах на живую природу за счет доведения качества стоков по железу до нормы;

- снижении экологической напряженности за счет вовлечения в водооборот природных вод, ранее не соответствующих требованиям, предъявляемым к составу и свойствам воды в водоемах рыбохозяйственного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аргимбаев К.Р. Промышленные отходы горного производства и их использование на примере Лебединского ГОКа // Молодой ученый. – 2011. – № 6. – С. 12–15.
2. A new approach for a special assessment of the working conditions at the production factors' impact through forecasting the occupational risks / N.Kh. Abdrakhmanov, N.V. Vadulina, A.V. Fedosov, S.M. Ryamova, E.Sh. Gaysin // Man in India. – 2017. – V. 97. – № 20. – P. 495–511.
3. Deliberate reorganization of the system of social relations in oil and gas companies in the period of changes in economics / L.M. Gaisina, V.V. Maier, N.Kh. Abdrakhmanov, E.A. Sultanova, M.L. Belonozhko // Espacios. – 2017. – V. 38. – № 48. – P. 12–24.
4. Heat absorption by heat-transfer agent in a flat plate solar collector / M.M. Kunelbayev, E.Sh. Gaysin, V.V. Repin, M.M. Galiullin, K.N. Abdrakhmanova // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2017. – V. 115. – № 3. – P. 518–530.
5. Principios y métodos de modelización sinérgica del sistema de gestión en las empresas del sector de petróleo y gas / L.M. Gaisina, M.L. Belonozhko, N.A. Tkacheva, N.Kh. Abdrakhmanov, N.V. Grogulenko // Espacios. – 2017. – V. 38. – № 33. – P. 216–221.
6. Мочалова Л.А., Гриненко Д.А., Юрак В.В. Система обращения с твердыми коммунальными отходами: зарубежный и отечественный опыт // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 3 (47). – С. 97–101.
7. Голик В.И., Разоренов Ю.И., Комащенко В.И. Сухие строительные смеси на основе отходов горного производства // Сухие строительные смеси. – 2017. – № 5. – С. 19–25.
8. Мелконян Р.Г. Экологические проблемы утилизации отходов горной промышленности для производства стекла и стройиндустрии // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 58–69.
9. Research of a possibility of receiving sorbents for a sewage disposal from a wastage of coal preparation factory / S.L. Buyantuev, Y.Y. Stebenkova, A.B. Khmelev, A.S. Kondratenko, S.Y. Shishulkin // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 830. – № 1. – P. 012157.
10. Cherniak L., Varshavets P., Dorogan N. Development of a mineral binding material with elevated content of red mud // Technological audit and production reserves. – 2017. – V. 3. – № 3 (35). – P. 22–28.
11. Тимофеева Д.С., Кожухова В.И., Тимофеева А.С. Подготовка отходов процесса прямого восстановления железа для дальнейшего использования в металлургических переделах // Черная металлургия. – 2017. – № 1 (1405). – С. 94–98.
12. Повышение экономической эффективности горнодобывающих предприятий за счет вовлечения в эксплуатацию техногенных георесурсов / С.Е. Гавришев, С.Н. Корнилов, И.А. Пыталев, И.В. Гапонова // Горный журнал. – 2017. – № 12. – С. 46–51.
13. Шорохова А.В., Новичихин А.В. Комплексирование и математическое моделирование технологий переработки железорудных отходов обогатительных фабрик // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60. – № 6. – С. 486–492.
14. Сердюк Ю.О., Цыбина А.В. Анализ общемировых тенденций развития технологий утилизации осадков сточных вод // Химия. Экология. Урбанистика. – 2017. – Т. 1. – С. 117–121.
15. Siadat S.A., Mokhtari J. The role of polyhexamethylene biguanide and silver nanoparticle interaction in the fabrication of novel antibacterial bio-fibers using silk wastage // Journal of Nano Research. – 2016. – V. 43. – P. 63–72.
16. Behaviours, thoughts and perceptions around mealtime insulin usage and wastage among people with type 1 and type 2 diabetes mellitus: a cross-sectional survey study / K. van Brunt, R. Pedersini, J. Rooney, S.M. Corrigan // Diabetes Research and Clinical Practice. – 2017. – V. 126. – P. 30–42.
17. Комащенко В.И., Воробьев Е.Д., Разоренов Ю.И. К концепции извлечения металлов при утилизации отходов обогащения руд // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 10. – С. 18–24.
18. Heat absorption by heat-transfer agent in a flat plate solar collector / M.M. Kunelbayev, E.Sh. Gaysin, V.V. Repin, M.M. Galiullin, K.N. Abdrakhmanova // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2017. – V. 115. – № 455. – P. 305–319.
19. Орешкин Д.В. Экологические проблемы комплексного освоения недр при масштабной утилизации техногенных минеральных ресурсов и отходов в производстве строительных материалов // Строительные материалы. – 2017. – № 8. – С. 55–63.
20. Галимов И.Р., Данильченко Л.М., Макавецкас А.Р. Комплексная утилизация горнопромышленных отходов // Рациональное освоение недр. – 2015. – № 5–6. – С. 108–115.

Поступила 11.04.2018 г.

Информация об авторах

Вадулина Н.В., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной безопасности и охраны труда Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Абдрахманов Н.Х., доктор технических наук, заведующий кафедрой промышленной безопасности и охраны труда Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Федосов А.В., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной безопасности и охраны труда Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Бадртдинова И.И., студент Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 666.1: 622.502.7

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR UTILIZATION OF WASTE FROM MINING AND PROCESSING PLANTS BY CREATING ACTIVE FILTERING DEIRONING MATERIALS

Nadezhda V. Vadulina¹,
momus7@mail.ru

Nail Kh. Abdrakhmanov¹,
anailx@mail.ru

Artem V. Fedosov¹,
fedsv-artem@rambler.ru

Ilzida I. Badrtdinova¹,
b.ilzida99@mail.ru

¹ Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation.

The relevance of researches is caused by the fact that technogenic formations in the form of dumps from mining and processing works are the reason of irrevocable losses of natural raw material resources, alienations of lands from an agricultural turn and pollution of huge territories. There is a need in developing a technology which could provide the efficient removal of iron from sewage without sludging neutralization and involving valuable input products, the wastage of enrichment, which have not been utilized yet, in a production cycle. A salvage of mining and processing and mining enterprises is considered as one of hardly solvable problems of the Ural region. One of the perspective directions today is a possibility of recovery of enterprises with obtaining marketable products.

The main aim of the research is to study the technology providing the efficient removal of iron ions from waste and natural water, to analyse a way of utilizing rainfall of tailings dams of mining and processing works.

The objects: chemical and physicomechanical characteristics of the developed materials, chemical tests of simulated, filtering mediums in various environments.

The methods: analysis of gauze elements on the basis of a wastage of mining and processing works; study of filtration capacity of the developed gauze element containing wastes of mining and processing production, liquid silica glass and sodium fluosilicate in particular ratios. The paper introduces the table of effectiveness of deferrization of waste water on this material and the methods of iron removal by means of natural filtering mediums and simulated filtering mediums.

The results. The paper introduces the factors influencing the efficient extraction of iron ions from waste and natural water. The authors have analyzed the simulated filtering mediums with the given properties for iron extraction from waste and natural water and studied physical and chemical and filtration characteristics of the materials obtained. The structure of filtering element with maximum waste was determined.

Key words:

Wastage of mining and processing works, recycling, slurry dumps, simulated filtering mediums, deferrizing effect.

REFERENCES

1. Argimbaev K.R. The industrial wastes of mining and their use on the example of Lebedinsky mining and processing works. *The Young scientist*, 2011, no. 6, pp. 12–15. In Rus.
2. Abdrakhmanov N.Kh., Vadulina N.V., Fedosov A.V., Ryamova S.M., Gaysin E.Sh. A new approach for a special assessment of the working conditions at the production factors' impact through forecasting the occupational risks. *Man in India*, 2017, vol. 97, no. 20, pp. 495–511.
3. Gaisina L.M., Maier V.V., Abdrakhmanov N.Kh., Sultanova E.A., Belonozhko M.L. Deliberate reorganization of the system of social relations in oil and gas companies in the period of changes in economics. *Espacios*, 2017, vol. 38, no. 48, pp. 12–24.
4. Kunelbaev M.M., Gaysin E.Sh., Repin V.V., Galiullin M.M., Abdrakhmanova K.N. Heat absorption by heat-transfer agent in a flat plate solar collector. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 2017, vol. 115, no. 3, pp. 518–530.
5. Gaisina L.M., Belonozhko M.L., Tkacheva N.A., Abdrakhmanov N.Kh., Grogulenko N.V. Principios y métodos de modelización sinérgica del sistema de gestión en las empresas del sector de petróleo y gas. *Espacios*, 2017, vol. 38, no. 33, pp. 216–221.
6. Mochalova L.A., Grinenko D.A., Yurak V.V. The management of solid municipal waste: domestic and foreign experience. *News of the Ural State Mining University*, 2017, no. 3 (47), pp. 97–101. In Rus.
7. Golik V.I., Razorenov Yu.I., Komashchenko V.I. Dry construction mixtures based on mining waste. *Dry construction mixtures*, 2017, no. 5, pp. 19–25.
8. Melkonyan R.G. Environmental problems of waste disposal mining for glass and construction industry. *Journal of Science and Education of North-West Russia*, 2017, no. 3, pp. 58–69. In Rus.
9. Buyantuev S.L., Stebenkova Y.Y., Khmelev A.B., Kondratenko A.S., Shishulkin S.Y. Research of a possibility of receiving sorbents for a sewage disposal from a wastage of coal preparation factory. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 830, no. 1, pp. 012157.
10. Cherniak L., Varshavets P., Dorogan N. Development of a mineral binding material with elevated content of red mud. *Technological audit and production reserves*, 2017, vol. 3, no. 3 (35), pp. 22–28.
11. Timofeeva D.S., Kozhuhova V.I., Timofeeva A.S. The Preparation of the Wastes of the Direct Iron Reduction Process for the Further Utilization in the Metallurgical Processing. *Ferrous Metallurgy*, 2017, no. 1, pp. 94–98. In Rus.
12. Gavrishev S.E., Kornilov S.N., Pytalev I.A., Gaponova I.V. Increasing the economic efficiency of mining enterprises due to the in-

- volvement in the operation of man-made georesources. *Mining Journal*, 2017, no. 12, pp. 46–51. In Rus.
13. Shorohova A.V., Novichikhin A.V. Integrating and Mathematical Modeling of Processing Technologies for Iron Ore Waste at Beneficiation Plants. *News of higher educational institutions Ferrous Metallurgy*, 2017, no. 6, pp. 486–492.
 14. Serdyuk Yu.O., Tsybina A.V. Analysis of global trends in the development of technologies for the disposal of sewage sludge. *Chemistry. Ecology. Urbanism*, 2017, no. 1, pp. 117–121.
 15. Siadat S.A., Mokhtari J. The role of polyhexamethylene biguanide and silver nanoparticle interaction in the fabrication of novel antibacterial bio-fibers using silk wastage. *Journal of Nano Research*, 2016, vol. 43, pp. 63–72.
 16. Van Brunt K., Pedersini R., Rooney J., Corrigan S.M. behaviours, thoughts and perceptions around mealtime insulin usage and wastage among people with type 1 and type 2 diabetes mellitus: a cross-sectional survey study. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 2017, vol. 126, pp. 30–42.
 17. Komashchenko V.I., Vorobev E.D., Razorenov Yu.I. Extraction of metals when recycling enrichment of ores. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, no. 10, pp. 18–24. In Rus.
 18. Kunelbayev M.M., Gaysin E.Sh., Repin V.V., Galiullin M.M., Abdrakhmanova K.N. Heat absorption by heat-transfer agent in a flat plate solar collector. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 2017, vol. 115, no. 455, pp. 305–319.
 19. Oreshkin D.V. Ecological problems of integrated development of the subsoil with large-scale utilization of technogenic mineral resources and wastes in the production of building materials. *Construction Materials*, 2017, no. 8, pp. 55–63.
 20. Galimov I.R., Danilchenko L.M., Makavetskias A.R. Comprehensive utilization of mining waste. *Rational development of the subsoil*, 2015, no. 5–6, pp. 108–115.

Received: 11 April 2018.

Information about the authors

Nadezhda V. Vadulina, Cand. Sc., associate professor, Ufa State petroleum Technological University.

Nail Kh. Abdrakhmanov, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Artem V. Fedosov, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Ilzida I. Badrtdinova, student, Ufa State Petroleum Technological University.

УДК 66.063.61

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЯМЫХ И ОТРАЖЕННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Афанасенко Виталий Геннадьевич¹,
afanasenko.v.g@yandex.ru

Кузеев Искандер Рустемович¹,
kuzeev2002@mail.ru

Ковшова Юлия Сергеевна¹,
july52008@yandex.ru

Кулаков Петр Алексеевич¹,
petr20071@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность исследования. Процессы создания и разрушения устойчивой смеси нерастворимых жидкостей широко применяются на всех стадиях жизненного цикла товарных углеводородов: от первичной промысловой обработки до глубокой переработки нефтепродуктов. Интенсификация как прямого, так и обратного процесса позволит существенно сократить габариты и металлоемкость необходимого технологического оборудования, что в свою очередь облегчит транспортировку, снизит затраты на монтаж и ремонт. Одним из наиболее прогрессивных методов повышения эффективности эмульгирования является проведение процесса в условиях воздействия механических колебаний ультразвукового диапазона частот.

Цель исследования: установить влияние параметров неоднородной системы на интенсивность эмульгирования в поле действия ультразвуковых колебаний.

Методы: общие принципы распространения, отражения и интерференции акустических колебаний в жидких средах, экспериментальные методы исследования акустического эмульгирования несмешивающихся жидкостей.

Результаты. Рассмотрен механизм создания эмульсии в условиях интерференции двух встречных волн ультразвукового диапазона на границу контакта исходных жидкостей. Установлено, что наибольшая эффективность диспергирования наблюдается при резонансном воздействии. Аналитическим путем определена зависимость интенсивности воздействия механических колебаний на произвольную точку системы, образованной двумя несмешивающимися жидкостями, при распространении ультразвука в нормальном по отношению к границе раздела фаз направлении. Сопоставление результатов аналитических и экспериментальных исследований показало, что расхождение полученных данных составляет менее 10 %, что позволяет, с достаточной степенью точности, применять описанную методику расчета для оптимизации конструкций устройств для эмульгирования неоднородных смесей.

Ключевые слова:

Эмульсия, ультразвук, механические колебания, диспергирование, граница раздела фаз, резонанс.

Введение

Эмульсия – это неоднородная смесь нерастворимых друг в друге жидкостей. При этом одна из жидкостей будет являться сплошной (дисперсионной) фазой, а вторая дискретной (дисперсной). Эмульгирование – сложный процесс, он невозможен без ввода дополнительной энергии. Это объясняется тем, что в спокойном состоянии контакт двух чистых жидкостей с разной плотностью будет осуществляться по горизонтальной границе раздела фаз, которая обладает постоянной поверхностной энергией, зависящей от ее размеров и физико-химических свойств компонентов. Диспергирование одной из жидкостей в другой приводит к увеличению площади контакта фаз и, соответственно, суммарной поверхностной энергии, необходимой для образования поверхности.

Для эмульгирования жидкостей применяют различные устройства, которые воздействуют на обрабатываемую систему вибрацией, ультразвуком, большими градиентами скоростей сдвига

(в так называемых коллоидных мельницах), соударением струй двух жидкостей, вытекающих из узких отверстий и тому подобное. Рассмотрим более подробно процесс эмульгирования под действием акустических колебаний, называемого ультразвуковым диспергированием в жидкости.

Ультразвуковое диспергирование (эмульгирование) позволяет получать высокодисперсные, практически однородные и химически чистые эмульсии. Для интенсивного протекания процесса необходима кавитация, условия возникновения и протекания которой определяют основные зависимости эмульгирования от интенсивности и частоты ультразвука, температуры, давления, наличия растворенных газов и т. п. [1–8].

Детальный механизм образования капель эмульсии под действием кавитации до сих пор не известен, существуют лишь гипотезы.

В соответствии с одной из них кавитационная полость образуется в месте расположения неоднородности – на границе раздела фаз, и в стадии зах-

лопывания увлекает и отрывает капельки от общей массы другой жидкости.

Другая гипотеза объясняет образование эмульсии распадом на капельки кумулятивных струй, образовавшихся при несимметричном захлопывании кавитационных полостей. Как отмечают авторы [1, 2, 9–13], эмульгирование начинается, когда интенсивность ультразвука превышает некоторое значение, ниже которого процесс не протекает. Величина пороговой интенсивности снижается, если эмульгирование протекает вблизи поверхности твердой фазы, инициирующей образование кавитации.

Во всех случаях с увеличением времени воздействия ультразвуковых колебаний концентрация эмульсии возрастает, достигая некоторого предельного значения. Существование предельной концентрации обусловлено одновременным протеканием процесса противоположного направления – акустической коагуляции – и изменением в ходе процесса условий для возникновения кавитации.

В замкнутом сосуде распространение ультразвуковых колебаний имеет свои особенности, которые необходимо учитывать при проведении процесса эмульгирования. Например, как и всем видам волн, ультразвуковым присущи явления отражения и преломления. Так волна, попадая на границу раздела сред, в общем случае делится на две волны: первая проходит через границу и распространяется во второй среде, а вторая отражается и остается в первой. Величина энергий прошедшей и отраженной от границы раздела волн зависит от акустического сопротивления сред ее образующих [13–18].

Другим явлением, которое необходимо учитывать при использовании ультразвуковых колебаний для интенсификации технологических процессов, является интерференция. Это явление наложения двух волн, в зависимости от фаз которых, приводящее к локальному увеличению или уменьшению амплитуды колебаний результирующей волны.

Особенно данные явления проявляются при низкой интенсивности воздействия ультразвуковых колебаний на жидкую фазу, при которой энергии одной волны не хватает для разрыва сплошной фазы. В этом случае наложение нескольких ультразвуковых волн приводит к появлению зон с повышенной интенсивностью воздействия, достаточной для появления акустической кавитации.

Объект исследования и его аналитическое описание

Рассмотрим эмульсию, образованную двумя несмешиваемыми жидкостями разной плотности. Указанная эмульсия при заполнении сосуда образует два слоя с горизонтальной границей раздела фаз. Генерация продольных ультразвуковых колебаний в системе осуществляется с помощью пластины, закрепленной в нижней части сосуда (рис. 1).

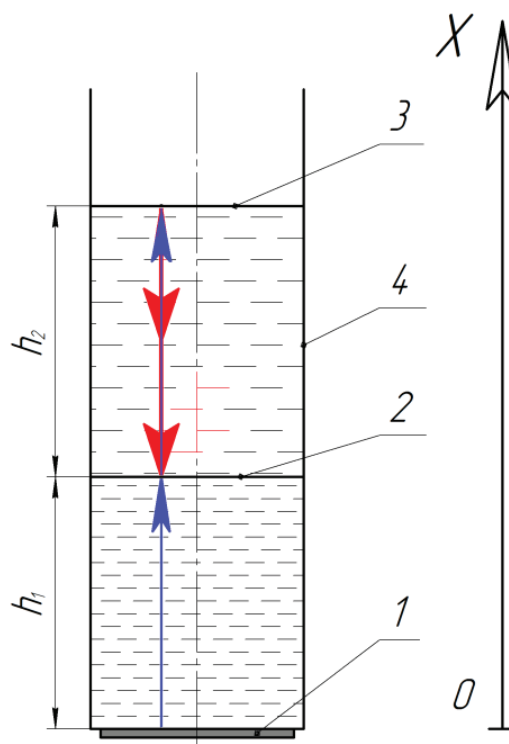


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – источник ультразвуковых колебаний; 2 – граница раздела фаз; 3 – свободная поверхность жидкости; 4 – корпус сосуда

Fig. 1. Scheme of the considered model: 1 is the source of ultrasonic oscillations; 2 is the interface; 3 is the free surface; 4 is the vessel body

Рассмотрим идеализированную модель, в которой распространение механических колебаний происходит только в направлении одной оси, перпендикулярной границе раздела фаз, причем начало координат находится на пластине, генерирующей колебания. Затуханием волны пренебрежем, что характерно для ультразвуковых колебаний частотой до 50 кГц, проходящих через слой однородной жидкости толщиной до 100 мм.

Продольная ультразвуковая волна заданной частоты от начала координат ($x=0$) проходит через первую жидкую среду, далее она преодолевает границу раздела фаз ($x=h_1$, где h_1 – толщина слоя более тяжелой жидкости), при этом меняется скорость ее распространения и длина волны. После этого рассматриваемая волна проходит вторую среду и, дойдя до внешней границы раздела «жидкость–газ» ($x=h_1+h_2$), практически полностью возвращается назад. Величиной энергии, прошедшей в газовую фазу волны, можно пренебречь, т. к. акустическое сопротивление газа во много раз отличается от аналогичного показателя жидкостей. Таким образом, на границу контакта двух жидкостей ($x=h_1$) одновременно воздействуют две акустические волны:

- прямая, создаваемая генератором УЗК;
- обратная, отраженная от свободной поверхности эмульсии.

Рассмотрим результат интерференции двух указанных синусоидальных плоских волн. Амплитуду колебаний волны в произвольной точке с координатой x определяем из следующего выражения:

$$A = y_0 \cos 2\pi \frac{x}{\lambda},$$

где y_0 – максимальная амплитуда ультразвуковых колебаний, м; λ – длина волны, м.

Для определения условия резонанса необходимо знать величину амплитуды на границе раздела фаз:

$$A' = y_0 \cos 2\pi \frac{h_1}{\lambda_1}. \quad (1)$$

Амплитуда колебаний обратной волны, которая отразилась от свободной поверхности жидкости заполняющей сосуд:

$$A'' = y_0 \cos 2\pi \left(\frac{h_1}{\lambda_1} + \frac{2h_2}{\lambda_2} \right). \quad (2)$$

Суммарная амплитуда двух волн, накладываемых на границе раздела фаз, определяется из формул (1) и (2):

$$A_{\Sigma} = 2y_0 \cos 2\pi \frac{h_2}{\lambda_2} \cos 2\pi \left(\frac{h_1}{\lambda_1} + \frac{h_2}{\lambda_2} \right). \quad (3)$$

Таким образом, если произведение

$$\cos 2\pi \frac{h_2}{\lambda_2} \cos 2\pi \left(\frac{h_1}{\lambda_1} + \frac{h_2}{\lambda_2} \right)$$

из формулы (3) приближается по модулю к 1,0, то на границе раздела фаз рассматриваемой эмульсии наблюдается явление резонанса, существенно интенсифицирующего эмульгирование в этой области. При этом в зависимости от толщины слоев эпицентр воздействия может быть смещен как в надграницную, так и подграницную зону, что будет проявляться в определении дисперсионный фазы в образующейся эмульсии.

Экспериментальные результаты исследования и их обсуждение

Чтобы доказать правомерность данных модельных представлений необходимо поставить эксперимент, в котором осуществить контролируемое изменение наложенных волн на границе раздела фаз.

На данный момент времени проведены эксперименты, которые подтверждают правомерность данных модельных представлений. Специальная стеклянная колба устанавливается на концентратор генератора ультразвуковых волн частотой 30 кГц, в колбу заливается дистиллированная вода. Необходимо отметить, что никаких видимых эффектов на данном этапе не наблюдается. Затем, набрав в шприц смесь жидких углеводородов, начинаем добавлять ее по одной капле в колбу с дистиллированной водой. Вначале никаких видимых изменений не происходит, но в определенный мо-

мент с поверхности раздела углеводород–вода наблюдается образование мелкодисперсной эмульсии в виде «тумана», которая как бы «выстреливается» ультразвуковыми волнами с поверхности раздела фаз и перемещается от границы раздела фаз. После образования определенной порции эмульсии процесс эмульгирования прекращается (рис. 2).

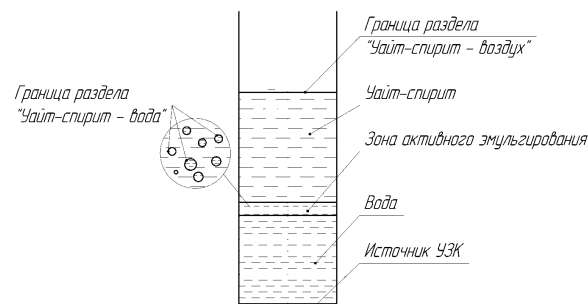


Рис. 2. Образование эмульсии на границе раздела «уайт-спирит-вода»

Fig. 2. Formation of emulsion at the interface of «white spirit–water»

В некоторых случаях процессу эмульгирования предшествует образование на свободной поверхности стоячих волн (в виде сложного узора), которые медленно вращаются поочередно в разные стороны. Отчетливо данное явление проявляется при использовании в качестве жидкого углеводорода уайт-спирита. В этом случае со следующей порцией углеводорода начинается процесс слабого эмульгирования с сохранением стоячих волн. При дальнейшем вливании уайт-спирита стоячие волны на поверхности исчезают, а процесс эмульгирования интенсифицируется. Если извлечь часть уайт-спирита, процесс эмульгирования прекращается. Необходимо отметить, что начало процесса всегда сопровождается звуком, типа потрескивания, когда процесс прекращается звук стихает [19, 20].

Это явление связано с изменением толщины слоев жидкостей, которое приводит к смене положения зон интенсивных ультразвуковых воздействий и удалению (или приближению) к месту непосредственного контакта фаз.

Как отмечалось в аналитическом исследовании, в объеме рассматриваемой системы происходит наложение двух встречных ультразвуковых волн (прямая от генератора и отраженная от свободной поверхности жидкости), которое за счет явления интерференции создает зоны пониженной и повышенной интенсивности колебаний. Причем, если зоны первого типа невозможно визуально увидеть в обрабатываемой системе, то зоны с высокой амплитудой механических колебаний детектируются за счет появления устойчивых пузырьков пара, являющихся следствием разрыва жидкой субстанции при акустической кавитации. Размер пузырьков зависит от суммарной амплитуды ультразвуковых колебаний в рассматриваемой точке.

Для определения амплитуды механических колебаний в произвольной точке второго слоя по аналогии с выводом формулы (3) получено выражение:

$$A_x = y_0 \cos 2\pi \left(\frac{h_1}{\lambda_1} + \frac{x - h_1}{\lambda_2} \right) + y_0 \cos 2\pi \left(\frac{h_1}{\lambda_1} + \frac{2h_2 + h_1 - x}{\lambda_2} \right). \quad (4)$$

Полученная формула (4) используется для построения графика изменения суммарной амплитуды колебаний по высоте рассматриваемого сосуда, который необходим для прогнозирования мест появления зон интенсивной акустической кавитации.

На рис. 3, а, б показаны фотографии устойчивых кавитационных каверн, образующихся в эмульсии «дизельное топливо – вода» при различной толщине слоев. В первом случае образуются каверны диаметром от 1,5 до 2,0 мм, во втором из-за меньшей интенсивности воздействия около 1,0 мм. На рис. 3, в представлена фотография интенсивного эмульгирования при совпадении зоны максимальных механических колебаний с границей раздела фаз. Визуально наблюдается появление каверн размером до 0,5 мм и изменение прозрачности жидкости вблизи межфазной поверхности.

Таблица. Результаты экспериментальных и аналитических исследований процесса эмульгирования

Table. Results of experimental and analytical studies of emulsification

Толщина слоя воды, h_1 , мм Water layer thickness, h_1 , mm	Толщина слоя ДТ, h_2 , мм Diesel fuel layer thickness, h_2 , mm	Высота каверны, определенная экспериментальным путем, мм Height of the cavity determined experimentally, mm	Теоретическая высота зоны максимальных УЗК, мм Theoretical height of the zone of maximum ultrasound, mm
29	40	49	46,4
28	37	44	42,4
22	23	22	22,1
29	38	Каверна отсутствует Cavern is absent	зон с повышенной амплитудой нет zones with an increased amplitude of oscillations are absent
29	37	45	43,4
29	31	Каверна отсутствует Cavern is absent	зон с повышенной амплитудой нет zones with an increased amplitude of oscillations are absent
29	41	49	47,4

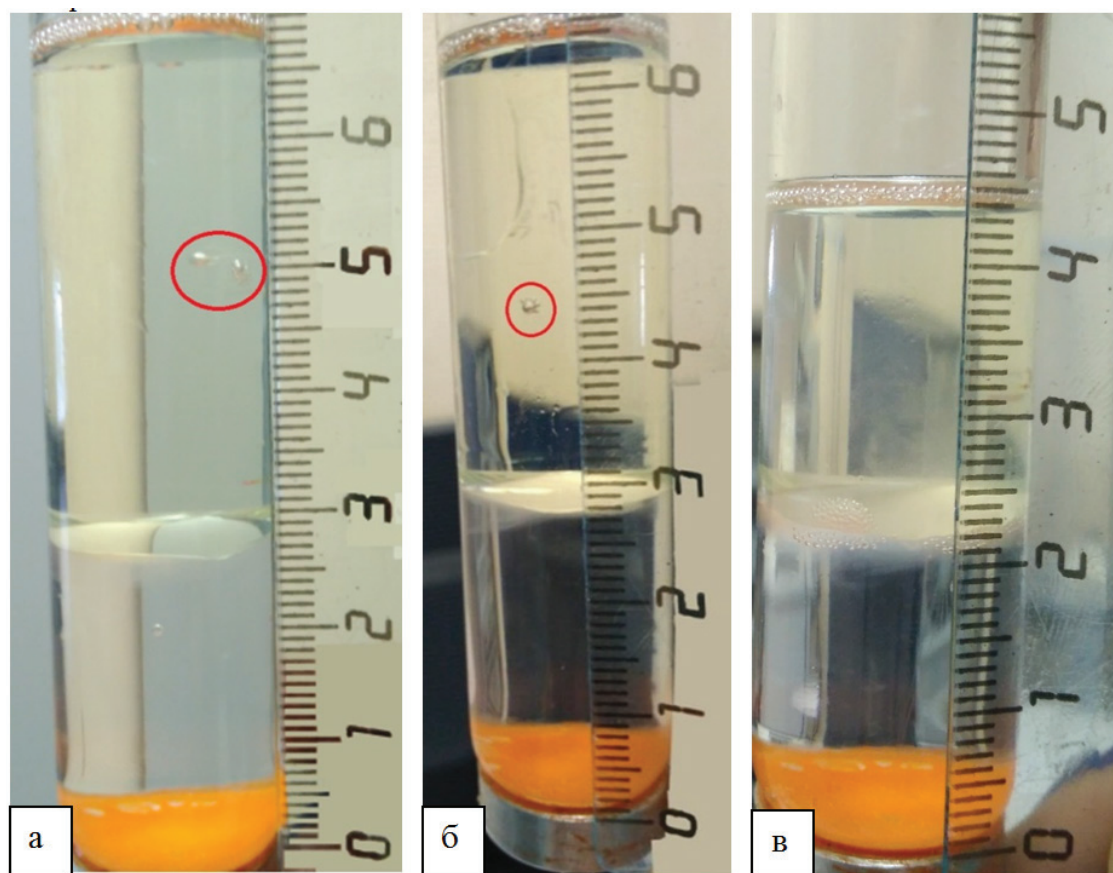


Рис. 3. Положение кавитационной каверны в системе «вода–ДТ» при различной толщине слоев: а) $h_1=29$ мм; $h_2=40$ мм; б) $h_1=28$ мм; $h_2=37$ мм; в) $h_1=22$ мм; $h_2=23$ мм

Fig. 3. Position of the cavitation cavern in the «water – diesel fuel» system with different layer thickness: а) $h_1=29$ mm; $h_2=40$ mm; б) $h_1=28$ mm; $h_2=37$ mm; в) $h_1=22$ mm; $h_2=23$ mm

В таблице показаны результаты экспериментальных и аналитических исследований процесса эмульгирования под воздействием ультразвуковых колебаний с частотой 30 кГц.

Из таблицы следует, что спрогнозированные области максимального воздействия ультразвуковых колебаний с большой степенью точности совпадают с местами проявления в экспериментальной системе акустической кавитации. Отклонения связаны с неоднородностью испытательных жидкостей при диспергировании фаз в области контакта, причем при длительном воздействии УЗК происходит одновременно диспергирование нижнего слоя жидкости в верхнем, и верхнего слоя в нижнем.

Механизм образования эмульсий представляет интерес еще и потому, что процессы разрушения эмульсий имеют некоторое сходство с процессами эмульгирования, но в обратной последовательности. Поэтому, имея представление о механизме эмульгирования, легче изучать процессы разрушения эмульсий и наоборот [20–22].

Наиболее эффективной следует считать такую технологическую схему создания и разрушения устойчивых эмульсий, в которой реализуется оп-

тимальный набор воздействующих факторов на поверхность раздела фаз при наименьших материальных затратах в течение отведенного для этих целей времени.

Заключение

Таким образом, согласно данной модели поверхность раздела фаз является не только объектом, ограничивающим форму тела, но и ключом к интенсификации тепло-массообменных процессов. Так, на примере воздействия колебаний ультразвукового диапазона на границу раздела фаз «жидкость–жидкость» можно доказать, что локальное воздействие энергетически более выгодно, чем подвод энергии ко всему объему рассматриваемой системы.

Исследования проведены в Уфимском государственном нефтяном техническом университете в рамках реализации инициативного научного проекта фундаментального характера по государственному заданию образовательным учреждениям высшего образования на 2017–2019 гг. (№ 9.7294.2017/8.9 от 31.01.2017) при содействии Межвузовского центра коллективного пользования «Региональный научно-производственный комплекс «Недра»».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Формирование зон с максимальной интенсивностью ультразвуковой кавитации в однокомпонентных и многокомпонентных средах / Б.И. Бахтин, А.И. Ивашов, А.В. Кузнецов, А.С. Скороходов // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 662–669.
2. Ультразвуковое эмульгирование нефти и нефтепродуктов / А.Н. Ливанский, Б.А. Кудряшов, В.Д. Титков, А.Ю. Дунин // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2011. – № 11. – С. 28–32.
3. Изменение фракционного состава углеводородного топлива в поле акустической кавитации / М.Г. Руденко, Т.А. Лавренюк, М.И. Васильцов, С.С. Горбасенко // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2016. – № 1. – С. 23–24.
4. Effect of emulsification and blending on the oxygenation and substitution of diesel fuel for compression ignition engine / Ftwi Y. Hagos, Obed M. Ali, Rizalman Mamat, Abdul A. Abdullah // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – August 2017. – V. 75. – P. 1281–1294.
5. Кудряшов Б.А., Ливанский А.Н., Нигметзянов Р.И. Перспективы использования ультразвукового эмульгирования в промышленности // Научные технологии в машиностроении. – 2011. – № 6. – С. 25–28.
6. Hamida T., Babadagli T. Investigations on capillary and viscous displacement under ultrasonic waves // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2006. – V. 45. – № 2. – P. 16–19.
7. Homogenisation devices for the production of miniemulsions / K. Ouzineb, C. Lord, N. Lesauze, C. Graillat, P.A. Tanguy, T. McKenna // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61. – № 9. – P. 2994–3000.
8. Кудряшова О.Б., Антонникова А.А. Математическая модель эволюции аэрозолей при ультразвуковом воздействии // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 160–163.
9. History of development and current state of hydrodynamic rotary mixers / E.A. Nikolaev, S.P. Ivanov, E.V. Boev, V.G. Afanashenko, N.S. Shulaev // Chemical and Petroleum Engineering. – 2010. – V. 46. – № 7. – P. 451–455.
10. Behrend O., Schubert H. Influence of hydrostatic pressure and gas content on continuous ultrasound emulsification // Ultrasonics Sonochemistry. – 2001. – V. 8. – № 3. – P. 271–276.
11. Cuheval A., Chow R.C.Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound // Ultrasonics Sonochemistry. – 2008. – V. 15. – № 5. – P. 916–920.
12. О возможности приготовления бензиноспиртовых и водотопливных эмульсий в роторном аппарате / Е.А. Николаев, Р.Р. Шириязданов, Е.В. Боев, В.Г. Афанасенко // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 127–129.
13. Васильцов М.И., Лавренюк Т.А. Изменение фракций зимнего дизельного топлива под действием ультразвуковой кавитации // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2017. – № 14. – С. 24–27.
14. Иванов В.П., Дронченко В.А. Разрушение поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей при эмульгировании // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2014. – № 4 (88). – P. 38–42.
15. Nikolaev E.A., Afanashenko V.G., Boev E.V. Experimental investigations of fuel blending process in rotary blenders // Chemical and Petroleum Engineering. – 2014. – V. 50. – № 3–4. – P. 162–168.
16. Эмульгирование водонефтяных смесей в рабочих органах винтовых насосов / А.М. Бадретдинов, Ф.А. Мамонов, А.М. Валеев, Р.Я. Загиров, Р.З. Ахметгалеев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2005. – № 64. – С. 231–234.
17. Silver B.R., Holub K., Mareček V. Spontaneous emulsification at surfactantless liquid/liquid interfaces // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – V. 805. – № 15. – P. 91–97.
18. Banks C.E., Klymenko O.V., Compton R.G. Liquid–liquid processes and kinetics in acoustically emulsified media // PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – V. 5. – № 8. – P. 1652–1656.

19. Emulsification in novel ultrasonic cavitation intensifying bag reactors / R. van Zwieten, B. Verhaagen, K. Schroën, D. Fernández Rivas // *Ultrasonics Sonochemistry*. – May 2017. – V. 36. – P. 446–453.
20. Поверхность и поверхностные явления / И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин, Ю.Н. Савичева, С.В. Попова. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2009. – 144 с.
21. Поверхность кавитирующего пузырька / В.Б. Акопян, С.В. Альков, М.В. Бамбура, Ю.А. Ершов // *Машиностроитель*. – 2015. – № 12. – С. 10–15.
22. Наумкин Е.А. Методология прогнозирования ресурса нефтегазового оборудования, эксплуатируемого в условиях циклического нагружения, на стадии проектирования и эксплуатации: дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 2011. – 244 с.

Поступила 14.11.2017 г.

Информация об авторах

Афанасенко В.Г., кандидат технических наук, доцент кафедры технологических машин и оборудования Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Кузеев И.Р., доктор технических наук, профессор кафедры технологических машин и оборудования Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Ковшова Ю.С., кандидат технических наук, доцент кафедры технологических машин и оборудования Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Кулаков П.А., кандидат технических наук, доцент кафедры технологических машин и оборудования Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 66.063.61

EMULSIFICATION INTENSIFICATION UNDER SIMULTANEOUS IMPACT OF ORIGINAL AND REFLECTED ULTRASONIC VIBRATIONS

Vitaly G. Afanasenko¹,
afanasenko.v.g@yandex.ru

Iskander R. Kuzeev¹,
kuzeev2002@mail.ru

Yuliya S. Kovshova¹,
july52008@yandex.ru

Petr A. Kulakov¹,
kulakov.p.a@mail.ru

¹ Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov Street, Ufa, 450062, Russia.

Relevance of the research. Development and destruction of a steady compound of insoluble liquids are widely applied at all stages of life cycle of commercial hydrocarbons: from primary trade processing to deep processing of oil products. Intensification of both direct and inverse processes will allow reducing considerably the overall dimensions and metal consumption of necessary technology equipment that in its turn will facilitate transportation, reduce costs of mounting and repair. One of the most progressive methods of increasing efficiency of emulsifying is the process as a result of ultrasonic oscillations.

The main aim of the research is to determine the impact of inhomogeneous system impact on emulsifying intensity within the ultrasonic oscillation field.

Methods: general principles of propagation, reflection and interference of acoustic vibrations in liquid, experimental methods for research acoustic emulsification of immiscible liquids.

Results. The paper considers the mechanism of creating emulsion in interference of two counter waves of the ultrasonic range on the boundary of initial liquids contact. It is revealed that the greatest efficiency of dispersion is observed in case of resonant influence. The authors have determined analytically the dependence of the intensity of mechanical oscillations impact on arbitrary point of the system formed by two immiscible liquids in case of ultrasound distribution in the direction, normal in relation to boundary of the section of phases. Comparison of the results of analytical and pilot studies showed that the discrepancy of data disparity makes less than 10 % that allows, with sufficient accuracy, applying the described calculation procedure to optimize the constructions of devices for emulsifying the non-uniform compounds.

Key words:

Emulsion, ultrasonics, mechanical vibrations, dispersion, interphase boundary, resonance.

The research was carried out in Ufa State Petroleum Technological University within the initiative scientific project of fundamental nature on a state task of higher education institutions for 2017–2019 (no. 9.7294.2017/8.9, 31.01.2017) with assistance of interuniversity common use center «Regional research and production complex "Nedra"».

REFERENCES

1. Bakhtin B.I., Ivashov A.I., Kuznetsov A.V., Skorokhodov A.S. Formation of zones of maximum intensity of ultrasonic cavitation in single-component and multicomponent environments. *Engineering-physical journal*, 2016, vol. 89, no. 3, pp. 662–669. In Rus.
2. Lebanese A.N., Kudryashov B.A., Titkov V.D., Dunin A.Y. Ultrasonic emulsification of oil and oil products. *Automation, telemechanization and communication in oil industry*, 2011, no. 11, pp. 28–32. In Rus.
3. Rudenko M.G., Lavrenyuk T.A., Vasiltsov M.I., Gorbatenko S.S. Changing of the fractional composition of hydrocarbon fuels in the field of acoustic cavitation. *Modern technologies and scientific-technical progress*, 2016, no. 1, pp. 23–24. In Rus.
4. Ftwi Y. Hagos, Obed M. Ali, Rizalman Mamat, Abdul A. Abdullah. Effect of emulsification and blending on the oxygenation and substitution of diesel fuel for compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, August 2017, vol. 75, pp. 1281–1294.
5. Kudryashov B.A., Lebanese, A.N., Nigmatzyanov R.I. prospects for the use of ultrasonic emulsification in industry. *High technologies in mechanical engineering*, 2011, no. 6, pp. 25–28. In Rus.
6. Hamida T., Babadagli T. Investigations on capillary and viscous displacement under ultrasonic waves. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2006, vol. 45, no. 2, pp. 16–19.
7. Ouzineb K., Lord C., Lesauze N., Graillat C., Tanguy P.A., McKenna T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol. 61, no. 9, pp. 2994–3000.
8. Kudryashova O.B., Antonicheva A.A. Mathematical model of the evolution of aerosols at ultrasonic influence. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 2, pp. 160–163. In Rus.
9. Nikolaev E.A., Ivanov S.P., Boev E.V., Afanasenko V.G., Shulaev N.S. History of development and current state of hydrodynamic rotary mixers. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2010, vol. 46, no. 7, pp. 451–455.
10. Behrend O., Schubert H. Influence of hydrostatic pressure and gas content on continuous ultrasound emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, vol. 8, no. 3, pp. 271–276.
11. Cuheval A., Chow R.C.Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, vol. 15, no. 5, pp. 916–920.

12. Nikolaev E.A., Shiriyazdanov R.R., Boev E.V., Afanasenko V.G. O vozmozhnosti prigotovleniya benzinospirtovykh i vodotoplivnykh emulsiy v rotornom apparate [On the possibility of making businessbereich and water-fuel emulsions in a rotary apparatus]. I, *Polzunovsky vestnik*, 2010, vol. 3, pp. 127–129.
13. Vasil'tsov M.I., Lavrenyuk T.A. Changing fractions of winter diesel fuel under the action of ultrasonic cavitation. *Collection of scientific works of the Angarsk state technical University*, 2017, no. 14, pp. 24–27. In Rus.
14. Ivanov V.P., Donchenko V.A. Destruction of the interface of two immiscible liquids in emulsification. *Vestnik of Brest state technical University*, 2014, no. 4 (88), pp. 38–42. In Rus.
15. Nikolaev E.A., Afanasenko V.G., Boev E.V. Experimental investigations of fuel blending process in rotary blenders. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2014, vol. 50, no. 3–4, pp. 162–168.
16. Badret'dinov A.M., Mamonov F.A., Valeev A.M., Zagirov R.Ya., Akhmetgaleev R.Z. Emulgirovanie vodoneftyanykh smesey v rabochikh organakh vintovykh nasosov [Emulsification of oil-water mixtures in working bodies of screw pumps]. *Problems of gathering, treatment and transportation of oil and petroleum products*, 2005, vol. 64, pp. 231–234.
17. Silver B.R., Holub K., Mareček V. Spontaneous emulsification at surfactantless liquid/liquid interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, vol. 805, no. 15, pp. 91–97.
18. Banks C.E., Klymenko O.V., Compton R.G. Liquid–Liquid processes and kinetics in acoustically emulsified media. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, vol. 5, no. 8, pp. 1652–1656.
19. Van Zwieten R., Verhaagen B., Schroën K., Fernández Rivas D. Emulsification in novel ultrasonic cavitation intensifying bag reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, May 2017, vol. 36, pp. 446–453.
20. Kuzeyev I.R., Naumkin E.A., Savicheva Yu.N., Popov S.V. *Poverkhnost i poverkhnostnye yavleniya* [Surface and surface phenomena]. Ufa, Neftegazovoe delo Publ., 2009. 144 p.
21. Akopyan V.B., Alcove S.V., Bambura M.V., Ershov Yu.A. Surface of cavitation bubble. *Mashinostroitel*, 2015, no. 12, pp. 10–15. In Rus.
22. Naumkin E.A. *Metodologiya prognozirovaniya resursa neftegazovogo oborudovaniya, ekspluatiruemogo v usloviyakh tsiklichesko-go nagruzheniya, na stadii proektirovaniya i ekspluatatsii*. Dis. Dokt. nauk [Methodology of forecasting resource of oil and gas equipment operating in conditions of cyclic loading, under design and operation. Dr. Diss.]. Ufa, 2011. 244 p.

Received: 14 November 2017.

Information about the authors

Vitaly G. Afanasenko, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Iskander R. Kuzeev, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Yuliya S. Kovshova, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Petr A. Kulakov, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

УДК 665.75:665.666.4:665.652.86

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Иовик Юлия Александровна¹,
yuaiovik@ipc.tsc.ru

Кривцов Евгений Борисович¹,
john@ipc.tsc.ru

Головкин Анатолий Кузьмич¹,
golovko@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти СО РАН, Россия,
634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью поиска более дешевых чем гидроочистка методов переработки вакуумного газойля.

Цель работы: установление концентрационных зависимостей окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля.

Объект: вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ.

Методы: окисление, жидкостно-адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография, рентгенофлуоресцентное определение содержания серы, вещественный анализ.

Результаты. Установлены оптимальные условия окисления вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ: продолжительность 90 мин, мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, скорость перемешивания 2500 об/мин. Наибольшая эффективность адсорбционной очистки от продуктов окисления сераорганических соединений достигается при массовом соотношении «силикагель: объект исследования» = 1:1. Выявлено влияние количества окислителя и продолжительности процесса на выход продуктов окислительного обессеривания и содержание серы в них. Установлены закономерности окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля: увеличение продолжительности окисления и мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ не влияет на содержание насыщенных соединений; выходы моно- и биароматических соединений, содержание серы в них линейно снижаются. При продолжительности окисления 30 мин с увеличением мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ увеличивается выход и содержание серы в три- и полиароматических соединениях вследствие накопления неадсорбированных продуктов окисления моно- и биароматических серосодержащих соединений. Увеличение продолжительности процесса приводит к развитию побочных реакций окисления моно- и биароматических углеводородов, продукты окисления которых выделяются в составе полиароматических углеводородов. Окисленные серосодержащие соединения в этих условиях выделяются в составе смол. Изменение содержания асфальтенов незначительно.

Ключевые слова:

Вакуумный газойль, окислительное обессеривание, пероксид водорода, серосодержащие соединения, смолы, масла.

Введение

В настоящее время качество российских нефтяных запасов ухудшается: по причине отбора нефтедобывающими предприятиями легкоизвлекаемой нефти в общем балансе запасов высокими темпами растет доля тяжелых нефтей, добыча и переработка которых является весьма затруднительной, энергоемкой и низкорентабельной. Постепенно увеличивается доля высокосернистых и вязких нефтей. Остро стоит проблема выработки нефтяных месторождений – истощение некоторых составляет 70 % [1]. Таким образом, ухудшение качества сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы, ведет к закономерному уменьшению выхода необходимых народному хозяйству бензиновых, керосиновых и дизельных фракций; повышению доли мазута, а также дистиллятов, получаемых при его вакуумной перегонке (доля вакуумного газойля, выкипающего в пределах 360–500 °С, составляет 20–30 % мас. на исходную нефть) [2].

Необходимость углубления переработки нефти, в совокупности с ужесточением экологических требований к качеству топлива, обуславливает возрастающий интерес исследователей к разработке

альтернативных дорогостоящим промышленным методам очистки углеводородного сырья. Одним из перспективных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание [3, 4]. Основным достоинством данного варианта обессеривания является возможность проводить процесс в мягких условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении, что значительно упрощает аппаратное оформление, а следовательно, и стоимость процесса по сравнению с традиционными методами гидрообессеривания [5]. Значительной экономии можно добиться путем замены дорогого водорода на более дешевые окислители, такие как кислород воздуха [6], пероксид водорода [7–12], различные органические пероксиды [13], озон [14] и др. В общем случае метод окислительного обессеривания позволяет нивелировать сложность выделения серосодержащих соединений, обусловленную их близкой полярностью с углеводородами, в смеси с которыми они находятся: образующиеся после окисления сульфоксиды и сульфоны легко извлекаются экстракцией, адсорбцией [15, 16]. Поскольку в литературе отсутствуют данные, детально описывающие состав продуктов окисления

вакуумного газойля, а также химические свойства серосодержащих соединений данной фракции, целью работы является установление концентрационных зависимостей окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

Таблица 1. Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Table 1. Novokuibyshevsk refinery vacuum gasoil characteristics

Показатель/Index	Значение/Value
Элементный состав, % мас./Elemental composition, % wt.	
углерод/carbon	82,62
водород/hydrogen	11,80
азот/nitrogen	0,94
кислород/oxygen	2,62
сера/sulfur	2,04
Н/С	1,71
Начало кипения, °С Boiling point, °C	201,00
Фракционный состав, % мас./Fractional composition, % wt.	
200–360	18,51
>360	81,49

В качестве объекта исследования выбран вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ, характеристики которого представлены в табл. 1. Исследуемый газойль содержит 2,04 % мас. серы. Согласно данным фракционного состава, объект исследования имеет температуру начала кипения 201 °С и представляет собой смесь атмосферного и вакуумного газойля в соотношении 1:4.

Анализ группового состава показал, что основная доля серосодержащих соединений концентрируется в маслах (табл. 2). Наибольшее количество серы определяется в составе полиароматических, моноароматических и биароматических углеводородов (0,35, 0,54 и 0,62 % мас. соответственно). Вероятно, основным типом серосодержащих компонентов вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются алкилзамещенные производные бензо- и дибензотиофена.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты проводили при комнатной температуре в реакторе, снабженном мешалкой, скорость перемешивания – 2500 об/мин, продолжительность процесса составляла от 30 до 180 минут.

Согласно литературным данным (напр. [17]), процесс окисления сернистых соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, протекает по схеме:

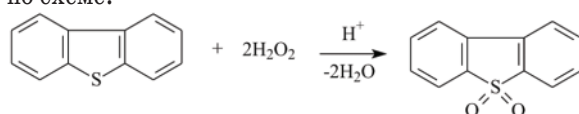


Таблица 2. Групповой состав масел и содержание серы в компонентах вакуумного газойля

Table 2. Group composition and sulfur content in vacuum gas oil components

Компонент Component	Показатель, % мас./Value, % wt.		
	Выход Yield	$S_{\text{на долю компонента}}$ $S_{\text{in components}}$	S_0 S_{total}
Масла, в т. ч.:/oil	91,34	1,68	1,84
насыщенные УВ saturated HC	48,39	0,04	0,10
моноароматические УВ monoaromatics	21,47	0,54	2,35
биароматические УВ biaromatics	10,57	0,62	5,47
триароматические УВ triaromatics	3,07	0,12	3,44
полиароматические УВ polyaromatics	7,84	0,36	4,24
Смолы/resins	8,55	0,35	4,05
Асфальтены/asphaltenes	0,08	–	–

Следовательно, для окисления 1 моль, например дибензотиофена, до соответствующего сульфона стехиометрически требуется 2 моль пероксида водорода. Мольное соотношение серы в вакуумном газойле к использованному количеству пероксида водорода менялось от 1:2 до 1:5, мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{НСООН}$ составляло 3:4 [7]. Полнота и скорость окисления сернистых соединений в полученной гетерогенной системе (смесь растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты с вакуумной фракцией) в основном зависит от степени ее гомогенизации [18]. Эффективная гомогенизация достигалась высокой частотой оборотов мешалки в реакторе. Водную фазу удаляли декантацией, далее полученные образцы подвергали адсорбционной очистке на силикагеле при соотношении $\text{SiO}_2:\text{ВГ}=1:1$.

Вещественный состав исходного вакуумного газойля и продуктов окислительного обессеривания ВГ устанавливали по традиционной схеме (СТО 1246–2011). Содержание асфальтенов определяли «холодным» методом Гольде.

Определение содержания серы производилось в соответствии с ГОСТ Р 51947–2002 при помощи рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора «Спектроскан SL». Групповой состав масел устанавливали методом тонкослойной хроматографии (СТО 1245–2011). Навеску исследуемого образца наносили на пластины с адсорбентом – широкопористым силикагелем СТХ-1А. В камеру для хроматографирования наливали смесь гексана («хда», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) и хлороформа («хч», ЗАО «ЭКОС-1») в соотношении 95:5, после чего туда помещали пластинки с нанесенными пробами. Полноту хроматографического разделения определяли в камере под действием ультрафиолетового облучения. Для определения групповой принадлежности компо-

нентов был использован свидетель, приготовленный из н-гексилбензола (моно-), 1,6-диметилнафталина (би-), фенантрена (три-) и хризена (поли-) в массовом соотношении 1:3:5:20. Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три и полиароматических углеводородов экстрагировали с пластинки хлороформом. Затем растворитель отгонялся, проводилась сушка образцов до постоянной массы.

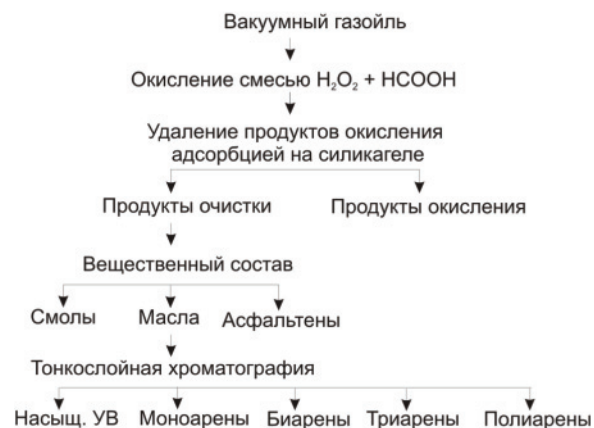


Рис. 1. Схема эксперимента

Fig. 1. Experimental procedure

Обсуждение результатов

Для установления оптимальных условий адсорбционной очистки вакуумного газойля от продуктов окисления проводился подбор оптимального количества адсорбента. Установлено, что с увеличением массового соотношения «вакуумный газойль: силикагель» с 1:1 до 4:1 степень удаления серы снижается с 11,5 до 8,7 % отн., при этом выход продуктов адсорбционной очистки увеличивается на 4 %. При очистке вакуумного газойля на силикагеле в первую очередь адсорбируются наиболее полярные компоненты – смолы, полициклические ароматические и гетероатомные соединения, при этом «излишек» менее полярных гетероатомных соединений не адсорбируется. Склонность серосодержащих соединений вакуумного газойля к адсорбции увеличивается в ряду: алифатические и циклические сульфиды – ароматические сульфиды – тиофены – бензотиофены – дибензотиофены [19]. Вышеперечисленное позволяет предполагать, что адсорбционная очистка исходного газойля позволяет удалить практически полностью только наиболее полярные серосодержащие компоненты – смолы. Оптимальным принято соотношение $\text{SiO}_2:\text{ВГ}=1:1$, которое и использовалось в дальнейшей работе.

При увеличении количества окислителя и продолжительности процесса выход продуктов окислительного обессеривания снижается (табл. 3). Это объясняется накоплением полярных продуктов окисления, адсорбирующихся на силикагеле (от 17,6 до 29,9 % мас.).

Таблица 3. Выход продуктов окислительного обессеривания
Table 3. Yield of vacuum gasoil oxidative desulfurization products

Мольное соотношение Molar ratio $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2$	Выход, % мас./Yield, % wt.				
	30	60	90	120	180
	мин/min				
1:2	82,4	79,3	78,8	78,1	77,8
1:3	81,7	78,9	78,5	78,4	74,5
1:4	80,8	77,7	77,0	76,6	73,4
1:5	78,8	75,4	72,8	70,3	70,1

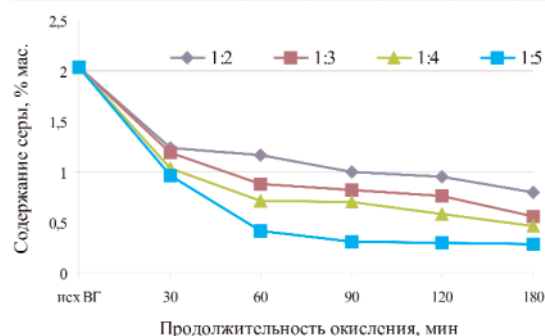


Рис. 2. Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

Fig. 2. Sulfur content in products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

Результаты определения содержания серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ представлены на рис. 2. Установлено, что увеличение продолжительности обработки газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в шесть раз (с 30 до 180 мин) способствует увеличению глубины окисления серосодержащих соединений. При использовании стехиометрического количества окислителя (мольное соотношение $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:2$) степень удаления серы повышается на 14 % отн. (содержание серы в продуктах окислительного обессеривания снижается с 1,24 до 0,96 % мас. соответственно). Применение избытка окислителя (мольное соотношение $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:5$) позволяет удалить значительно больше серы из состава сырья – содержание серы в продуктах окислительного обессеривания снижается с 0,80 до 0,29 % мас., степень удаления серы повышается на 25 % отн. Таким образом, добавление избытка окислителя влияет на полноту окисления в меньшей степени, чем повышение продолжительности окисления, что согласуется с литературными данными [5]. Площадь раздела фаз определяется скоростью перемешивания образца, т. е. степенью гомогенизации, поскольку скорость для всех экспериментов постоянная, то и площадь поверхности с увеличением количества окислителя практически не изменяется. Большую роль играет продолжительность окисления: чем она выше, тем больше молекул оказывается на границе раздела несмешивающихся фаз и подвергается окислению. При мольном соотношении $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:5$ окисление продолжительностью более 90 мин нецелесообразно, поскольку

степень удаления серы изменяется незначительно (на 1 % при увеличении времени окисления в два раза). Вероятно, при такой продолжительности окисления достигается максимально возможная для выбранных экспериментальных условий глубина окисления.

Наиболее эффективным оказывается совокупное влияние добавления избытка окислителя и увеличение длительности окисления – удаётся удалить серы более 89 % отн. (мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, продолжительность окисления 90 мин). Данные условия окислительного обессеривания вакуумного газойля приняты оптимальными.

Изменение вещественного состава продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ представлено в табл. 4. Установлено, что при окислительном обессеривании происходит снижение содержания масел как с увеличением мольного соотношения $S_0:H_2O_2$, так и с увеличением продолжительности окисления. Показано, что в результате окислительного обессеривания вакуумного газойля при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:5$ и продолжительности перемешивания 180 мин потери масляной фракции оказываются значительными (30 % мас.).

Таблица 4. Вещественный состав продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля

Table 4. Material composition of vacuum gas oil oxidative desulfurization products

Мольное соотношение Molar ratio $S_0:H_2O_2$	Выход, % мас. Yield, % wt.	Содержание, % мас. Content, % wt.			
		S_0 продуктов очистки S_{in} refinery products	Масла Oils	Смолы Resins	Асфальтены Asphaltenes
Исходный ВГ Initial VGO	–	2,04	91,34	8,55	0,08
продолжительность окисления 30 минут oxidation duration 30 min					
1:2	82,43	1,24	79,59	2,79	0,05
1:3	81,70	1,19	80,44	1,21	0,05
1:4	80,80	1,03	78,88	1,86	0,06
1:5	78,84	0,96	76,32	2,48	0,04
продолжительность окисления 180 минут oxidation duration 180 min					
1:2	77,80	0,80	75,87	1,90	0,03
1:3	74,51	0,56	69,63	4,86	0,02
1:4	73,42	0,47	68,38	5,00	0,04
1:5	70,12	0,29	64,93	5,17	0,02

Изменение содержания смол представлено на рис. 3. Максимальное снижение содержания смол при тридцатиминутном окислении наблюдается в точке $S_0:H_2O_2=1:3$, для 180 минут – в точке $S_0:H_2O_2=1:2$. Появление точек экстремума объясняется, вероятно, тем, что количество адсорбционных центров на поверхности силикагеля ограничено и адсорбционная очистка продуктов окисления вакуумного газойля в данных условиях проводится максимально эффективно. Увеличение количе-

ства окислителя приводит к увеличению количества смол в составе продуктов окислительного обессеривания. Вероятно, использованное количество силикагеля не способно полностью адсорбировать образовавшиеся высокополярные продукты окисления компонентов вакуумного газойля, которые при определении вещественного состава из-за близкой полярности элюируются совместно со смолами.

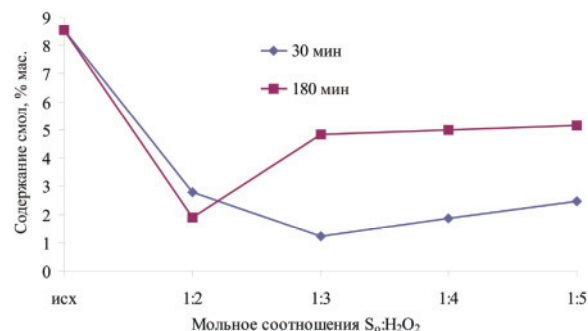


Рис. 3. Содержание смол в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

Fig. 3. Resin content in product of vacuum gas oil oxidative desulfurization

Изменение содержания асфальтенов незначительно (табл. 4), что, вероятно, обусловлено их низким исходным содержанием. Так как полученные количества асфальтенов малы (от 0,02 до 0,08 % мас.), их дальнейшее исследование не проводилось.

По результатам анализа вещественного состава продуктов окислительного обессеривания установлено, что происходит линейное снижение содержания всех компонентов газойля как с увеличением мольного соотношения $S_0:H_2O_2$, так и при увеличении продолжительности окисления. Накопление не подвергнувшихся адсорбции высокополярных окисленных серосодержащих соединений вакуумного газойля происходит в смолах.

Полученные результаты согласуются с результатами определения содержания серы в компонентах вакуумного газойля (рис. 4). Содержание серы в маслах линейно снижается: для мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:5$ степень удаления серы повышается на 14,9 % отн. при 30 мин и на 39,4 % отн. при 180 мин окисления по сравнению со стехиометрическим количеством окислителя. Для продуктов окисления при мольных соотношениях выше $S_0:H_2O_2=1:3$ (при 30 мин) и $S_0:H_2O_2=1:2$ (при продолжительности 180 мин) наблюдается увеличение содержания серы в смолах, т. е., вероятно, как указано выше, в составе смол накапливаются неадсорбированные окисленные серосодержащие соединения.

Установлено, что при продолжительности окисления 180 мин и обработке избытком окислителя содержание серы в смолах становится сопоставимо с таковым в маслах. Вероятно, окисление смесью муравьиной кислоты и пероксида водорода

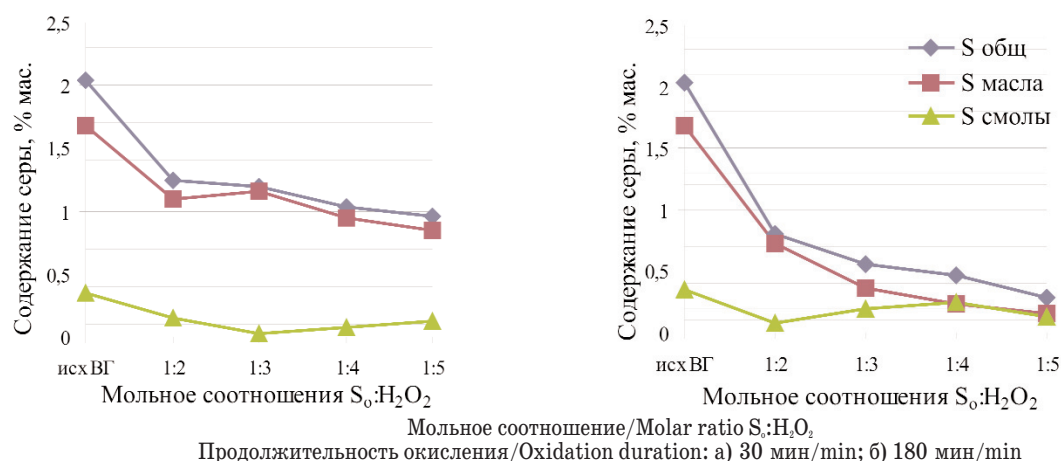


Рис. 4. Содержание серы в компонентах продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля

Fig 4. Sulfur content in components of products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

в данных условиях протекает достаточно полно, но на этапе адсорбционной очистки полученные высокополярные окисленные соединения полностью удалить не удастся, что и сказывается на результатах определения серы в продуктах обессеривания, а именно в их смолистой части. Таким образом, путем подбора более селективного и емкого адсорбента степень удаления серы использованным в данной работе окислителем можно повысить.

В табл. 5 представлен суммарный выход компонентов (смол, асфальтенов и отдельных групп углеводородов) продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля. Установлено, что окисление с последующей адсорбционной очисткой приводит к уменьшению содержания всех групп соединений в сравнении с исходным вакуумным газойлем, что подтверждает наличие серосодержащих структур в каждой из них. Содержание насыщенных соединений в продуктах окислительного обессеривания практически не изменяется вне зависимости от количества окислителя и продолжительности окисления (колебание в пределах 1 % мас. объясняется, вероятно, погрешностью при выполнении анализа и взвешивании). Содержание моно-, би- и триароматических соединений снижается: максимально для мольного соотношения S₀:H₂O₂=1:5 и продолжительности окисления 180 мин на 35,1, 61,8, 78,2 и 23,6 % отн. соответственно.

Снижение выхода триароматических соединений оказывается наиболее существенным: удаляется в четыре раза больше триароматических соединений с увеличением количества окислителя в два с половиной раза (по сравнению со стехиометрическим соотношением), тогда как для других групп снижение содержания не превышает 20 % отн. Данный факт говорит о том, что триароматические соединения окисляются легче, чем би- и моно-, что согласуется с литературными данными. Авторами [20] было установлено, что ряд устойчивости различных классов ароматических соединений в процессе окислительного обессеривания

имеет вид: алкилбензолы>алкилнафталины>алкилфенатрены. Увеличение содержания полиароматических соединений (ПАУ) объясняется, вероятно, попаданием в их состав неадсорбированных продуктов окисления других групп углеводородов (моно-, би- и триаренов).

Таблица 5. Материальный баланс продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Table 5. Material balance of vacuum gasoil oxidative desulfurization products

Мольное соотношение Molar ratio S ₀ :H ₂ O ₂	Содержание, % мас. Content, % wt.							
	1	2	3	4	5	Смолы Resins	Асф. Asph.	6
Исходный ВГ Initial VGO	48,39	21,47	10,57	3,07	7,84	8,55	0,08	0,03
продолжительность окисления 30 минут oxidation duration 30 min								
1:2	39,10	21,14	9,33	2,55	7,43	2,79	0,05	17,57
1:3	40,92	21,03	9,18	2,18	7,13	1,21	0,05	18,30
1:4	40,93	20,92	8,24	1,52	7,27	1,86	0,06	19,20
1:5	40,96	18,73	7,72	0,76	8,15	2,48	0,04	21,16
продолжительность окисления 180 минут oxidation duration 180 min								
1:2	39,85	21,37	7,33	3,05	4,27	1,90	0,03	22,20
1:3	39,71	18,09	5,04	2,24	4,55	4,86	0,02	25,49
1:4	39,40	17,23	5,22	1,83	4,70	5,00	0,04	26,58
1:5	40,24	13,99	4,04	0,67	5,99	5,17	0,02	29,88

1 – насыщенные соединения, 2 – моноароматические соединения, 3 – биароматические соединения, 4 – триароматические соединения, 5 – полиароматические соединения, 6 – полярные продукты окисления

1 – saturated hydrocarbons, 2 – monoaromatic compounds, 3 – biaromatic compounds, 4 – triaromatic compounds, 5 – polyaromatic compounds, 6 – oxidation polar product

В табл. 6 представлены результаты определения содержания серы в компонентах продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля (продолжительность процесса 30 и 180 мин). Окислительное обессеривание приводит к удале-

нию сернистых соединений из всех компонентов газойля. Увеличение количества окислителя значительно ускоряет окисление сернистых соединений вакуумного газойля (степень удаления сернистых соединений при обработке вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя в течении 180 мин и избытком окислителя в течении 30 мин практически совпадает). Увеличение продолжительности окисления позволяет значительно углубить окисление серосодержащих соединений: для мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:2$ в 1,5–2,5 раза, при этом неадсорбированные продукты окисления моно- и биароматических серосодержащих соединений попадают в состав фракции триароматических соединений. Увеличение глубины окисления сернистых соединений при избытке окислителя составляет от 2,5 до 10 раз.

Таблица 6. Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

Table 6. Sulfur content in products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

Мольное соотношение Molar ratio $S_0:H_2O_2$	Содержание, % мас./Content, % wt.				
	1	2	3	4	5
Исходный ВГ/Initial VGO	0,04	0,54	0,62	0,12	0,36
продолжительность окисления 30 минут oxidation duration 30 min					
1:2	0,03	0,52	0,30	0,08	0,16
1:5	0,04	0,33	0,24	0,12	0,11
продолжительность окисления 180 минут oxidation duration 180 min					
1:2	0,06	0,24	0,21	0,15	0,06
1:5	0,01	0,03	0,06	0,05	0,01

1 – насыщенные соединения, 2 – моноароматические соединения, 3 – биароматические соединения, 4 – триароматические соединения, 5 – полиароматические соединения

1 – saturated hydrocarbons, 2 – monoaromatic compounds, 3 – biaromatic compounds, 4 – triaromatic compounds, 5 – polyaromatic compounds

На основе данных, представленных в табл. 5, 6, можно заключить, что увеличение мольного соотношения «сера в образце: окислитель» по-разному сказывается на изменении содержания серы в отдельных компонентах масел при различном времени окисления. Содержание моно- и биароматических соединений линейно снижается как с увеличением продолжительности окисления, так и с увеличением мольного соотношения $S_0:H_2O_2$. При мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:5$ в составе полиароматических соединений происходит концентрирование продуктов окисления наиболее устойчивых ароматических углеводородов, тогда как окисленные неадсорбированные серосодержащие соединения выделяются в составе смол.

Таким образом, окислительное обессеривание вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:5$ и времени окисления 180 мин позволяет достигнуть высокой степени удаления серы из всех групп соединений масел (от 58 до 97 % отн.), концентрирование окисленных неадсорбированных ароматических соединений при этом происходит в составе полиароматических углеводородов, окисленных неадсорбированных серосодержащих соединений – в составе смол. Наименьшей степенью удаления серы характеризуются триароматические компоненты, что позволяет предположить, что оставшиеся триароматические сернистые соединения представляют собой стерически затрудненные для процессов окисления гомологи дибензотиофена.

Заключение

Установлено, что оптимальными условиями окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются: продолжительность 90 мин, мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, скорость перемешивания 2500 об/мин. Наибольшая эффективность адсорбционной очистки от продуктов окисления сераорганических соединений достигается при массовом соотношении «адсорбент: объект исследования» = 1:1.

Увеличение мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ и продолжительности окисления приводит к снижению выхода и содержания серы во всех компонентах газойля (маслах, смолах, асфальтенах).

Показано, что различные группы соединений масел обладают разной устойчивостью к окислению: увеличение продолжительности окисления и мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ не влияет на содержание насыщенных соединений; выходы моно- и биароматических соединений, содержание серы в них линейно снижаются.

При продолжительности окисления 30 мин увеличивается выход и содержание серы в три- и полиароматических соединениях вследствие накопления неадсорбированных продуктов окисления моно- и биароматических сернистых соединений. Увеличение продолжительности процесса приводит к развитию побочных реакций окисления моно- и биароматических углеводородов, продукты окисления которых выделяются в составе ПАУ. Окисленные сернистые соединения в этих условиях выделяются в составе смол.

Работа выполнена по гос. заданию, проект V.46.2.2. «Разработка безводородных способов термодеструкции компонентов тяжелого нефтяного и углеродсодержащего сырья на основе данных об их составе и структурной организации, стабильности и реакционной способности».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2030 года (проект). URL: http://mgri-rggru.ru/news/strategiya_msb.pdf (дата обращения: 01.10.2017).
2. Чернышева Е. Современные аспекты развития нефтепереработки в России // Бурение и нефть. – 2015. – № 5. – С. 4–10.
3. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review / B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // Catalysis Science & Technology. – 2011. – № 1. – P. 23–42.
4. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review / A.W. Bhutto, R. Abro, S. Gao, G. Yu // Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers. – 2016. – V. 62. – P. 1–14.
5. Oxidative desulfurization of fuel oils / J. Zongxuan, L. Hongying, Z. Yongna, L. Can // Chinese journal of catalyses. – 2011. – № 5. – P. 707–715.
6. Влияние природы сернистых соединений на их реакционную способность в процессе окислительного обессеривания углеводородных топлив кислородом на модифицированном CuZnAlO-катализаторе / С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, А.А. Сараев и др. // Кинетика и катализ. – 2017. – № 1. – С. 62–77.
7. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid / Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu // Energy and fuels. – 2005. – № 19. – P. 447–452.
8. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H₂O₂ / L. Lu, Sh. Cheng, J. Gao, G. Gao, M. He // Energy and fuels. – 2007. – № 21. – P. 383–384.
9. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции / Э.В. Рахманов, А.А. Домашкин, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Каирбеков и др. // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 514–516.
10. Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction // Energy and fuels. – 2004. – V. 18. – № 1. – P. 37–40.
11. Zhao H., Baker G.A., Zhang Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction // Fuel. – 2017. – № 189. – P. 334–339.
12. Oxidation by H₂O₂ of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization / A.E. Sy Choi, S. Rocas, N. Dugos, M.-W. Wan // Fuel. – 2016. – № 180. – P. 127–136.
13. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. 3. – № 4. – С. 32–40.
14. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озонокислородной смесью // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 157–161.
15. Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate / M.A. Safa, R. Al-Majren, T. Al-Shamary et al. // Fuel. – 2017. – № 194. – P. 123–128.
16. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction / Sh. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian et al. // Energy and fuels. – 2000. – № 14. – P. 1232–1239.
17. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques / Mohammad Farhat Ali, Abdullah Al-Malki, Bassam El-Ali et al. // Fuel. – 2006. – № 85. – P. 1354–1363.
18. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels / J.M. Campos-Martin, V.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro // Journal of chemical technology and biotechnology. – 2010. – V. 85. – № 7. – P. 879–890.
19. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 7. – С. 42–46.
20. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода муравьиная кислота // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 52–58.

Поступила 10.04.2018 г.

Информация об авторах

Иовик Ю.А., аспирант, инженер-исследователь лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Кривцов Е.Б., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Головкин А.К., доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

UDC 665.75:665.666.4:665.652.86

CHARACTERISTICS OF OXIDATIVE DESULFURIZATION OF VACUUM GAS OIL

Yulia A. Iovik¹,
yuaiovik@ipc.tsc.ru

Evgeniy B. Krivtsov¹,
john@ipc.tsc.ru

Anatoliy K. Golovko¹,
golovko@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry,
4, Akademicheskii avenue, Tomsk, 634021, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to develop the methods that are cheaper than hydrodesulfurization for refining vacuum gas oil.

The main aim is to establish concentrating relations of oxidation of VGO sulfur-containing constituents.

Object of the research is Novokuibyshevsk oil refinery vacuum gas oil.

Methods: oxidation, liquid-adsorption chromatography, thin-layer chromatography, X-ray fluorescence determination of sulfur content, material analysis.

Results. The authors have determined the optimal conditions for oxidative desulfurization of vacuum gas oil sulfur compounds: duration 90 min, $S_0:H_2O_2$ molar ratio 1:5, stirring speed 2500 rpm. The greatest efficiency of adsorption purification from oxidation products of sulfurorganic compounds is achieved at a mass ratio of «silica gel: object of study»=1:1. The influence of oxidant amount and process duration on the yield of oxidative desulfurization products and the sulfur content in them is shown. The authors determined the oxidation basic patterns of sulfur-containing compounds of oils of vacuum gas oil: increasing of oxidation duration and the molar ratio $S_0:H_2O_2$ does not affect the content of saturated compounds; the yields of mono- and bi-aromatic compounds, the sulfur content in them decreases linearly. With an oxidation time of 30 minutes with increasing molar ratio $S_0:H_2O_2$, the yield and sulfur content of tri and polyaromatic compounds increases due to the accumulation of unadsorbed oxidation products of mono- and bi-aromatic sulfur-containing compounds. The increase in the process duration leads to the development of oxidation side reactions of mono- and biaromatic hydrocarbons, the oxidation products of which are segregated in the composition of polyaromatic hydrocarbons. The oxidized sulfur-containing compounds under these conditions are segregated in the resin composition. Changing of asphaltene content is insufficient.

Key words:

Vacuum gasoil, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, sulfur compounds, resins, oils.

The research was carried out by the State task, project V.46.2.2. Development of hydrogen-free methods of thermal decomposition of heavy oil and carbonaceous stock components based on the data on their structure, stability and reactivity.

REFERENCES

1. *Strategiya razvitiya mineralno-syrevooy bazy Rossiiskoy Federatsii do 2030 goda* (proekt) [The development strategy of the mineral resource base of the Russian Federation until 2030]. Available at: http://mgri-rggru.ru/news/strategiya_msb.pdf (accessed 1 October 2017).
2. Chernyshova E. Modern aspects of oil refining development in Russia. *Drilling and oil*, 2015, no. 5, pp. 4–8. In Rus.
3. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 2011, no. 1, pp. 23–42.
4. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 62, pp. 1–14.
5. Zongxuan J., Hongying L., Yongna Z., Can L. Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chinese journal of catalyses*, 2011, no. 5, pp. 707–715.
6. Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Saraev A.A. Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2017, vol. 58, no. 1, pp. 58–72.
7. Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. *Energy and fuels*, 2005, no. 19, pp. 447–452.
8. Lu L., Cheng Sh., Gao J., Gao G., He M. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the present of H_2O_2 . *Energy and fuels*, 2007, no. 21, pp. 383–384.
9. Rakhmanov E.V., Domashkin A.A., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov Z. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydro-treated vacuum gas oil and diesel fraction. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 8, pp. 742–744.
10. Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy and fuels*, 2004, vol. 18, no. 1, pp. 37–40.
11. Zhao H., Baker G.A., Zhang Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. *Fuel*, 2017, no. 189, pp. 334–339.
12. Sy Choi A.E., Roces S., Dugos N., Wan M.-W. Oxidation by H_2O_2 of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 2016, no. 180, pp. 127–136.
13. Anisomov A.V., Tarakanova A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 6, pp. 1264–1273.
14. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction of oil with a ozone-oxygen mixture. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 157–161. In Rus.

15. Safa M.A., Al-Majren R., Al-Shamary T. Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate. *Fuel*, 2017, no. 194, pp. 123–128.
16. Otsuki Sh., Nonaka T., Takashima N., Qian W. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy and fuels*, 2000, no. 14, pp. 1232–1239.
17. Mohammad Farhat Ali, Abdullah Al-Malki, Bassam El-Ali. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, 2006, no. 85, pp. 1354–1363.
18. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez V.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2010, vol. 85, no. 7, pp. 879–890.
19. Kharlampidi Kh.E. Sulfur-organic oil compounds. Refining and modification methods. *Soros Education Journal*, 2000, vol. 6, no. 7, pp. 42–46. In Rus.
20. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 51–57.

Received: 10 April 2018.

Information about the authors

Yulia A. Iovik, postgraduate, engineer-researcher, Institute of Petroleum Chemistry.

Evgeniy B. Krivtsov, Cand. Sc., scientific researcher, Institute of Petroleum Chemistry.

Anatoliy K. Golovko, Dr. Sc., head of laboratory, professor, Institute of Petroleum Chemistry.

УДК 621.314.2

ИМПУЛЬСНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР НАПРЯЖЕНИЯ С ЦИФРОВЫМ УПРАВЛЕНИЕМ ДЛЯ АВТОНОМНОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ

Краснобаев Юрий Вадимович¹,
uvkras@mail.ru

Непомнящий Олег Владимирович¹,
2955005@gmail.com

Иванчура Владимир Иванович¹,
ivan43ura@yandex.ru

Пожаркова Ирина Николаевна^{2,1},
pozharkova@mail.ru

Яблонский Алексей Павлович¹,
ehateslo@gmail.com

¹ Сибирский федеральный университет,
Россия, 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, корп. УЛК.

² Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Россия, 662972, г. Железнодорожск, ул. Северная, 1

Актуальность. Результативность геофизических, геологоразведочных, метеорологических работ и работ по мониторингу окружающей среды во многом определяется системами электропитания испытательной и исследовательской аппаратуры. Специфика таких работ зачастую подразумевает использование полевых автономных систем. Первичными источниками энергии в таких системах, как правило, являются возобновляемые источники энергии, например солнечные батареи, ветро- или гидроэлектростанции, а вторичными источниками энергии – аккумуляторные батареи. Источники энергии объединяются в систему электропитания посредством импульсных преобразователей энергии, которые выполняют функции по передаче энергии от её источников к потребителям, стабилизации напряжения на выходных шинах, предназначенных для питания потребителей и по повышению энергетической эффективности первичных источников энергии за счёт обеспечения их работы в режиме генерации максимальной мощности. Потребителем электроэнергии таких систем электропитания является сложная и разнородная аппаратура, часто имеющая импульсный характер энергопотребления, что приводит к значительным отклонениям напряжения на выходных шинах системы электропитания от стабильного уровня и, как следствие, к взаимному влиянию отдельных потребителей, приводящему к сбоям в их работе. Таким образом, импульсные преобразователи энергии должны обладать как способностью обеспечения работы первичных источников энергии в режиме генерации максимальной мощности, так и способностью обеспечивать режим стабилизации напряжения на выходных шинах. В режиме генерации максимальной мощности устройство управления импульсным преобразователем обеспечивает перевод и удержание рабочей точки на мощностной характеристике первичного источника в окрестности максимума мощности. В таком устройстве управления реализуется достаточно сложный алгоритм экстремального регулирования и на современном уровне развития техники устройство управления выполняется на основе программируемого цифрового устройства. Решение вопросов по применению этого же программируемого цифрового устройства и для цели управления импульсным преобразователем в режиме стабилизации напряжения на выходных шинах является актуальной задачей, поскольку позволит уменьшить количество элементов в устройстве управления преобразователем, что снизит его собственное энергопотребление и повысит надёжность функционирования.

Цель работы: решение теоретических и практических задач по обеспечению цифрового управления импульсным преобразователем в режиме стабилизации выходного напряжения с обеспечением малой длительности переходных процессов, вызванных приращениями тока нагрузки и астатизма выходного напряжения.

Методы: теория импульсных систем автоматического управления, математическое моделирование процессов в импульсных стабилизаторах напряжения и физическое макетирование.

Результаты. Проведен анализ особенностей автономных систем электропитания, синтезирован закон управления и разработана модель импульсного стабилизатора напряжения. Предложен метод и найдены способы управления импульсными стабилизаторами напряжения, которые обеспечивают малую длительность переходных процессов и астатизм выходного напряжения. Разработаны алгоритмы микропрограммного управления, реализующие найденные способы управления. Разработана архитектура и встроено программное обеспечение для микропроцессорной системы управления стабилизатором. Изготовлен однокристальный вычислительный модуль устройства управления на базе программируемой интегральной схемы. Разработан и изготовлен макет импульсного стабилизатора с цифровым управлением на основе однокристального вычислительного модуля. Результаты экспериментального исследования макета подтверждают эффективность разработанного устройства управления, а именно достижение минимальной конечной длительности переходных процессов, вызванных ступенчатым изменением тока нагрузки, близкой к двум периодам преобразования и астатизма выходного напряжения. Показано, что применение импульсного стабилизатора, использующего полностью цифровой контур управления и реализуемого при помощи высокоскоростных микропроцессорных средств, имеет значительные преимущества по сравнению с аналоговыми вариантами.

Ключевые слова:

Возобновляемые источники энергии, автономная система электропитания, импульсный стабилизатор напряжения, цифровой контур управления, длительность переходного процесса, регулируемые составляющие переменных состояния.

Введение

Для современной электронной аппаратуры, применяемой в составе геофизических, геологоразведочных, метеорологических комплексов и сложных систем мониторинга окружающей среды, характерным является эксплуатация в полевых условиях. Это подразумевает ее функционирование в автономном режиме с использованием энергии возобновляемых источников. Энергоэффективное производство и преобразование энергии на основе возобновляемых источников реализуется посредством систем электропитания (СЭП). В состав таких систем входят первичные источники энергии (ПИ), вторичные источники энергии – аккумуляторные батареи (АБ), и энергопреобразующая аппаратура (ЭПА), состоящая из импульсных преобразователей энергии. В качестве ПИ энергии широко применяют возобновляемые источники энергии: солнечные батареи, ветро или гидроэлектростанции [1, 2]. Импульсные преобразователи ЭПА выполняют функции заряда АБ, и передачи энергии от первичных источников и АБ в нагрузку с одновременным обеспечением функций по экстремальному регулированию ПИ, что позволяет получить генерацию максимально возможной мощности первичными источниками [3]. Экстремальное регулирование осуществляется специальными импульсными преобразователями – МРРТ (Maximum Power Point Tracker) контроллерами, что позволяет повысить энергоотдачу ПИ до 30 % [4].

Современная электронная аппаратура, питаемая от автономных СЭП, имеет широкий номенклатурный состав и зачастую импульсный характер потребления электроэнергии. Электропитание такой аппаратуры должно осуществляться стабильным напряжением с малыми допустимыми отклонениями напряжения в статических и динамических режимах работы [5]. Следовательно, кроме функций по передаче энергии и экстремальному регулированию ПИ, импульсный преобразователь ЭПА должен обеспечивать стабильность напряжения на выходных шинах СЭП, т. е. должен работать в режиме импульсного стабилизатора напряжения [6, 7]. Малые отклонения напряжения на выходных шинах СЭП обеспечиваются за счёт работы импульсных преобразователей в режиме импульсного стабилизатора напряжения (ИСН), в устройстве управления которого применены высокоэффективные законы управления [8–10]. Такие законы реализуются, как правило, посредством ШИМ-контроллеров, выпускаемых промышленностью в виде специализированных аналоговых микросхем [11–13].

Помимо задачи стабилизации выходного напряжения ШИМ-контроллеры обеспечивают ряд сервисных функций, например защиту стабилизаторов от перегрузки по току, от выхода входного напряжения за установленные пределы и превышения температурного режима работы [14, 15].

Постановка задачи

Для энергоэффективного производства и преобразования энергии возобновляемых источников импульсные преобразователи энергии, входящие в состав СЭП, должны иметь возможность обеспечивать как режим генерации максимальной мощности ПИ, так и режим стабилизации напряжения на выходных шинах. При отборе максимальной мощности от ПИ устройство управления импульсным преобразователем – МРРТ контроллером – обеспечивает перевод и удержание рабочей точки в окрестности максимума мощности на мощностной характеристике ПИ. В таком устройстве управления реализуется достаточно сложный алгоритм экстремального регулирования и на современном уровне развития техники устройство управления выполняется на основе программируемого цифрового устройства. Применение этого же программируемого цифрового устройства одновременно и для цели управления импульсным преобразователем в режиме стабилизации напряжения на выходных шинах является актуальной задачей. Это позволит отказаться от аналоговых ШИМ-контроллеров и тем самым уменьшить количество элементов в устройстве управления преобразователем, что снизит собственное энергопотребление и масса-габаритные характеристики, а также повысит надёжность функционирования импульсных преобразователей и СЭП в целом.

Наиболее целесообразным и соответствующим современным подходам следует считать реализацию устройства управления импульсным преобразователем на основе микропроцессорной техники со статически и динамически реконфигурируемой архитектурой. Такие устройства могут быть изготовлены в виде «систем на кристалле» (System-on-Chip, SoC) или реализованы на основе частично или полностью программируемых логических интегральных схем со встроенным микропроцессорным ядром (Application-specific standard product/Field-Programmable Gate Array, ASSP/FPGA). Использование реконфигурируемой микропроцессорной техники позволит не только реализовать сложные алгоритмы экстремального регулирования мощности ПИ и новые законы управления преобразователем, работающим в режиме ИСН, но и дополнительные функции по защите от перегрузок, самодиагностике и телеметрии импульсных преобразователей [16, 17].

Из известных методов синтеза законов управления, обеспечивающих ИСН высокое быстродействие при стабилизации выходного напряжения, особый интерес представляет метод [18], заключающийся:

- в представлении силовых цепей стабилизаторов с ШИМ в режиме малых отклонений адекватной амплитудно-импульсной моделью по регулируемым составляющим процессов;
- синтезе закона управления с использованием полиномиальных уравнений синтеза систем с

амплитудно-импульсной модуляцией (АИМ) [19];

- реализации синтезированного закона управления в ИСН с учетом специфики ШИМ.

Этот метод позволил авторам синтезировать закон управления, обеспечивающий минимальную конечную длительность переходных процессов в ИСН с силовой цепью понижающего типа, приведенной на рис. 1.

Синтезированный закон управления

Синтезированный закон управления ИСН назван авторами оптимальным по быстродействию, а ИСН с таким законом управления – быстродействующим ИСН.

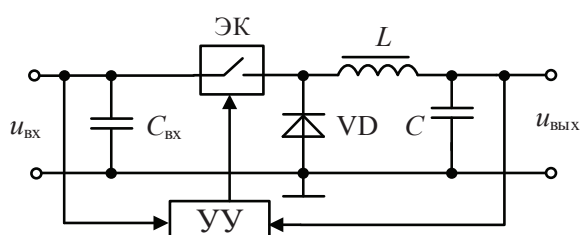


Рис. 1. Функциональная схема ИСН с силовой цепью понижающего типа

Fig. 1. Function chart of switching voltage regulator (SVR) with a power chain of the lowering type

В данном случае под регулируемыми составляющими процесса понимают отклонения переменных ИСН от их значений в стационарном режиме, обусловленные приращением текущей дли-

тельности импульса $t_{и,р}$ относительно стационарной длительности $t_{и,ст}$.

Рассмотрим выделение регулируемой составляющей на примере временных диаграмм процессов в ИСН с силовой цепью понижающего типа, приведенных на рис. 2. На временных диаграммах (рис. 2) показаны: ток нагрузки I_H , ток дросселя I_L и его стационарная составляющая $I_{L,ст}$, ток выходного конденсатора I_C и его стационарная $I_{C,ст}$ и регулируемая $I_{C,р}$ составляющие, регулируемая составляющая $U_{C,р}$ напряжения на выходном конденсаторе, период T преобразования, длительность $t_{и}$ импульса и ее стационарная $t_{и,ст}$ и регулируемая $t_{и,р}$ составляющие, пилообразное напряжение широтно-импульсного модулятора $U_{ГЛИН}$.

Из общего процесса в ИСН с ШИМ вычленим стационарный процесс, соответствующий неизменной (стационарной) длительности $t_{и,ст}$ импульсов управления регулирующим элементом (РЭ), и процесс регулирования, обусловленный приращением длительности $t_{и}$ импульса управления на величину $t_{и,р}$ относительно стационарной длительности $t_{и,ст}$. Полезную информацию о процессе регулирования несут только регулируемые составляющие. Поэтому для процесса регулирования в режиме малых отклонений, когда $t_{и,р} \ll T$, где T – период преобразования, переход от системы с ШИМ к системе с АИМ осуществим путем замены регулируемой составляющей импульсов напряжения $u_{L,р}(t)$, воздействующих со стороны РЭ на дроссель и имеющих длительность $t_{и,р}(t)$, эквивалентными по вольт-секундной «площади» δ -функциями. В [20] показано, что при оптимальном по быстро-

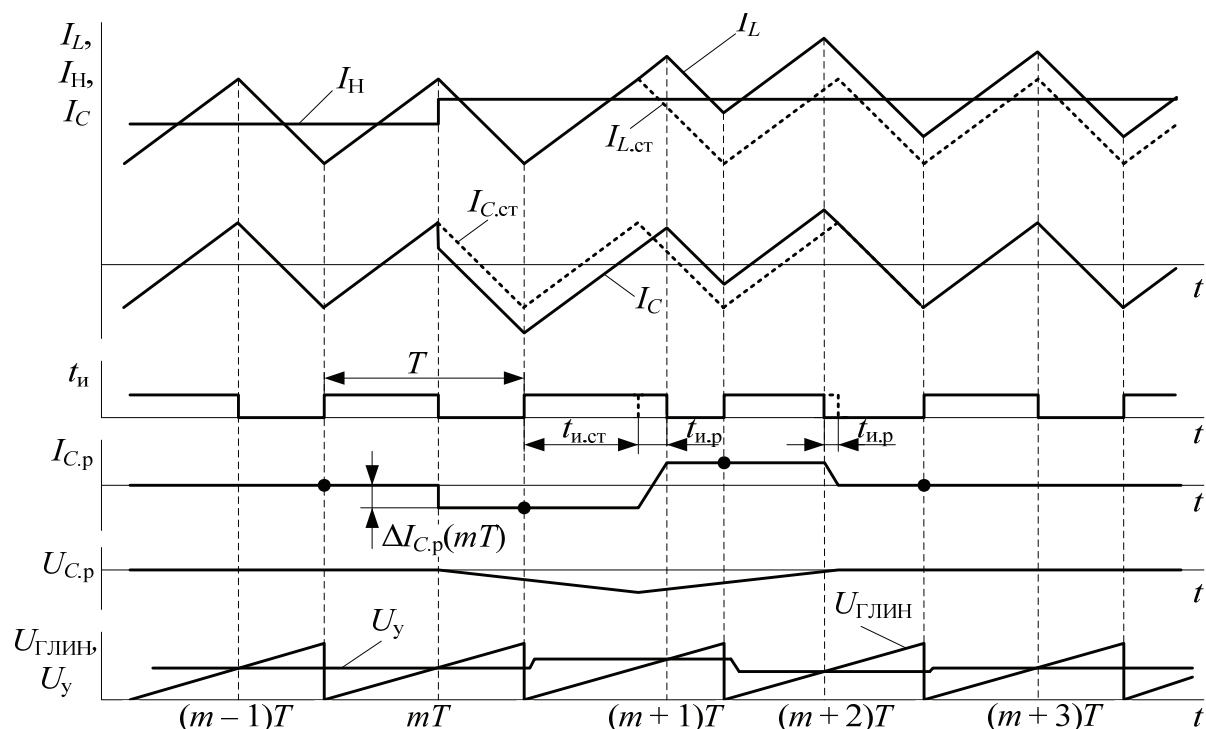


Рис. 2. Временные диаграммы процессов в ИСН с силовой цепью понижающего типа

Fig. 2. Diagram of processes of SVR with a power chain of the lowering type

действию управления в АИМ модели ИСН можно пренебречь влиянием проводимости нагрузки и внутреннего активного сопротивления дросселя. Это позволяет представить амплитудно-импульсную модель ИСН в виде последовательно включенных идеального импульсного элемента и звеньев с передаточными функциями $1/pL$ и $1/pC$ (рис. 3).

Регулируемая составляющая напряжения $u_{L,p}(t)$ на входе фильтра ИСН представляет двухполярные импульсы с амплитудой $u_{L,p,a}(t)$ и длительностью $t_{и,p}(t)$, равной отклонению текущей длительности импульса $t_{и}(t)$ от стационарного значения $t_{и,ст}$. Это определяет входной сигнал идеального импульсного элемента $s(t)=u_{L,p,a}(t) t_{и,p}(t)$ амплитудно-импульсной модели ИСН для регулируемых составляющих. Для этой модели

$$u_{L,p}(t) = s(t)\delta^*(t), \quad (1)$$

где $\delta^*(t) = \sum_{m=1}^{\infty} \delta(t - mT)$ – последовательность δ -функций с периодом T .

Процесс ШИМ-регулирования для регулируемых составляющих в области изображений определяется уравнением:

$$U_{\text{вых}}^*(p) = W_0^*(p)S^*(p), \quad (2)$$

где $U_{\text{вых}}^*(p)$ и $S^*(p)$ – изображения решетчатых функций регулируемых составляющих выходного напряжения и сигнала управления соответственно; $W_0^*(p)$ – дискретная передаточная функция, определяемая по передаточной функции непрерывной части $W_{нч}(p)$ [18].

Полезную информацию о процессе широтно-импульсного регулирования несут только регулируемые составляющие переменных состояния. Постоянная составляющая такой информации не содержит, а пульсации переменных состояний представляет информационную помеху. Это означает, что синтез законов управления ИСН необходимо осуществлять на основании математического описания процесса широтно-импульсного регулирования (2) с учётом (1), а влияние пульсации переменных состояний, в функции которых определен закон управления, учитывать при его реализации.

Приведение широтно-импульсного регулирования в окрестности стационарного режима к амплитудно-импульсному позволяет применить для анализа и синтеза ИСН с ШИМ хорошо разработанный аппарат теории систем с АИМ [18] и получить на его основе импульсные законы управления.

Структурная схема синтезируемой импульсной системы приведена на рис. 3.

Для синтеза оптимального по быстродействию закона управления ИСН используется третье полиномиальное уравнение синтеза [19]. Использование этого уравнения обеспечивает синтез дискретной передаточной функции $W_k(p)$ последовательного корректирующего устройства (ПКУ) из условия минимальной конечной длительности процессов в замкнутой системе по внешним воздействиям и при отклонении параметров корректирующего устройства от расчетных, что обуславливает практическую реализуемость $W_k(p)$.

$$W_{к1}^*(p) = W_{к2}^*(p) = d_0 + d_1(1 - e^{-pT}), \quad (3)$$

где $d_0 = d_1 = \frac{1}{T\omega_\phi^2}$, $\omega_\phi^2 = \frac{1}{LC}$, L и C – индуктивность и емкость выходного фильтра.

Разработанные способы управления стабилизаторами

В соответствии с синтезированной передаточной функцией последовательного корректирующего устройства (3) при реализации ПКУ для ИСН с ШИМ с учетом специфики, вносимой ШИМ, получены два варианта [18]. Первый, по мгновенным значениям переменных состояния, предполагает предварительное изучение влияния стационарной пульсации на процесс формирования модулятором приращений длительности импульсов управления $t_{и,p}(t)$ с последующим учетом этого влияния [20]. По данному варианту реализации ПКУ в ИСН с ШИМ проведены исследования, подтвердившие достижение в ИСН длительности переходных процессов в 3–4 периода преобразования, что близко к теоретическому пределу в два периода для системы второго порядка с амплитудно-импульсной модуляцией [20]. В то же время выявлена значительная статическая ошибка стабилизации выходного напряжения ИСН, обусловленная тем, что коэффициент усиления $d_0=d_1=1/(T\omega_\phi^2)$ контура обратной связи, определяемый выражением (3), получен через параметры силовой цепи ИСН и не может быть увеличен без потери быстродействия [20]. В ИСН с первым вариантом управления по мгновенным значениям переменных состояния задача обеспечения астатизма выходного напряжения решена за счет введения второго интегрирующего контура обратной связи по напряжению [21]. При этом на вход широтно-импульсного модулятора поступает сигнал:

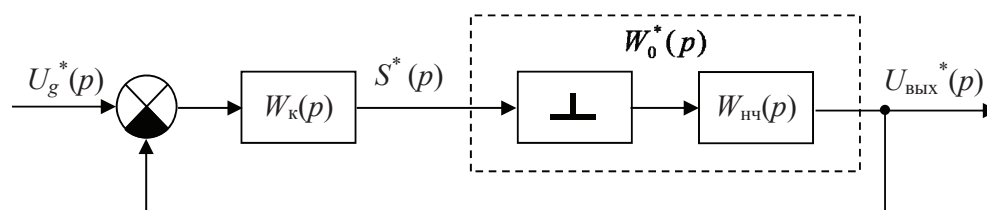


Рис. 3. Структурная схема синтезируемой импульсной системы

Fig. 3. Block-diagram of the synthesized pulse system

$$u_{\text{вх.м}}(t) = u_{\text{д}}(t) + u_{\text{инт}}(t) \quad (4)$$

в виде суммы двух сигналов, первый из которых $u_{\text{д}}(t)$, формируемый последовательным корректирующим устройством, разработанным на основе (3), обеспечивает динамические свойства ИСН, а второй – $u_{\text{инт}}(t)$, обеспечивает астатизм выходного напряжения ИСН. Сигнал $u_{\text{инт}}(t)$ получен интегрированием сигнала рассогласования $e(t)$ по выходному напряжению ИСН:

$$u_{\text{инт}}(t) = K_p \int_0^t e(t) dt + U_1, \quad (5)$$

где $e(t) = u_{\text{вх}}(t) - U_0$, $u_{\text{вх}}(t)$ – напряжение на выходе ИСН, а U_0 – эталонное напряжение. Коэффициент $K_p < 4 K_{\text{опт}} / (2r_c C + T)$, где $K_{\text{опт}}$ – коэффициент усиления в контуре обратной связи, определяющем динамические свойства ИСН, r_c – внутреннее активное сопротивление конденсатора выходного фильтра; C – емкость конденсатора выходного фильтра.

Второй способ реализации основан на выделении регулируемых составляющих переменных состояния стабилизатора специальными измерительными устройствами – устройствами выборки и хранения в начале периода преобразования. При реализации устройства управления ИСН на основе микропроцессорной техники второй способ предпочтительней первого, поскольку предполагает однократную выборку сигналов на периоде преобразования, в то время как реализация устройства управления по первому способу потребовала бы многократное оцифровывание информационных сигналов. Согласно второму варианту реализации ПКУ [21], входной сигнал широтно-импульсного модулятора, определяющий динамические свойства ИСН, формируется как:

$$U_{\text{д}}(mT) = U_{\text{д}}((m-1)T) + \Delta U_{\text{д}}(mT), \quad (6)$$

а его приращение за период T :

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{д}}(mT) &= \\ &= \frac{LC}{U_{\text{вх}} K_m T^2} [2\Delta U_{\text{с.р}}(mT) - \Delta U_{\text{с.р}}((m-1)T)], \end{aligned} \quad (7)$$

где $U_{\text{вх}}$ – напряжение на входе ИСН, первая разность напряжения на выходе ИСН:

$$\Delta U_{\text{с.р}}(mT) = U_{\text{с.р}}(mT) - U_{\text{с.р}}((m-1)T), \quad (8)$$

коэффициент передачи широтно-импульсного модулятора:

$$K_m = \Delta t_{\text{и.у}} / \Delta U_{\text{вх.м}}(mT) = T / U_m, \quad (9)$$

$\Delta t_{\text{и.у}}$ – приращение длительности импульса управления силовым ключом ИСН, $\Delta U_{\text{вх.м}}(mT)$ – приращение входного сигнала широтно-импульсного модулятора; U_m – амплитуда пилообразного напряжения ШИМ [21].

В настоящее время прогресс в области микропроцессорной техники позволяет решать задачи построения устройства управления ИСН с использованием второго варианта реализации. При этом возможно создать ИСН с оптимальным по быстро-

действию законом управления при использовании интегрирующего контура обратной связи по напряжению, функционирующего под управлением цифрового ШИМ.

Решение задачи минимизации переходных процессов

Решение задачи минимизации переходных процессов в данном случае сводится к получению средствами микропроцессорной техники входного сигнала ШИМ с использованием выражения, аналогичного (4), и формированию посредством этого сигнала собственно широтно-модулированного импульсного сигнала управления силовым ключом ИСН.

Входной сигнал ШИМ определим по выражению, аналогичному (4), которое учитывает дискретный характер обработки сигналов:

$$U_{\text{вх.м}}(mT) = U_{\text{д}}(mT) + U_{\text{инт}}(mT). \quad (10)$$

Сигнал $U_{\text{д}}(mT)$, определяющий динамические свойства ИСН, вычисляется по выражениям (6)–(8). Причем первая разность регулируемой составляющей напряжения на выходе ИСН, определяемая по выражению (8), может быть найдена по выражению:

$$\Delta U_{\text{с.р}}(mT) = E(mT) - E((m-1)T), \quad (11)$$

где $E(mT)$ – дискретное значение сигнала рассогласования по выходному напряжению ИСН, определяемое аналогично (5) по выражению:

$$E(mT) = U_{\text{вх}}(mT) - U_0. \quad (12)$$

Такая замена возможна, поскольку напряжение на выходе ИСН

$$U_{\text{вх}}(mT) = U_{\text{с.р}}(mT) + U_{\text{пост}}(mT) + U_{\text{пульс}}(mT),$$

кроме регулируемой составляющей $U_{\text{с.р}}(mT)$, содержит постоянную составляющую $U_{\text{пост}}(mT)$ и пульсацию $U_{\text{пульс}}(mT)$, которые не изменяются за период T . Следовательно при вычислении первой разности $\Delta U_{\text{с.р}}(mT)$ по выражению (11), с учетом (12), постоянная составляющая $U_{\text{пост}}(mT)$, пульсация $U_{\text{пульс}}(mT)$ выходного напряжения и эталонное напряжение U_0 , смещенные на период T друг относительно друга, взаимно вычитаются. Сигнал $U_{\text{инт}}(mT)$, обеспечивающий астатизм ИСН, может быть вычислен по выражению:

$$U_{\text{инт}}(mT) = K_p \sum_{k=1}^m E(kT), \quad (13)$$

аналогичному (5), с учетом замены суммированием операции интегрирования.

Выборка необходимых для управления информационных сигналов, а именно напряжений на входе и выходе ИСН, производится в моменты времени mT . Процедура оцифровывания сигналов и последующих математических операций занимает некоторый интервал времени $t_{\text{см}} \ll T$. В рассматриваемом случае осуществляется модуляция переднего фронта импульса управления силовым ключом ИСН и задержка в определении длительности импульса управления силовым ключом ИСН не оказывает существенного влияния на результат вычислений, поскольку $t_{\text{см}} \ll T$ и вычислительные

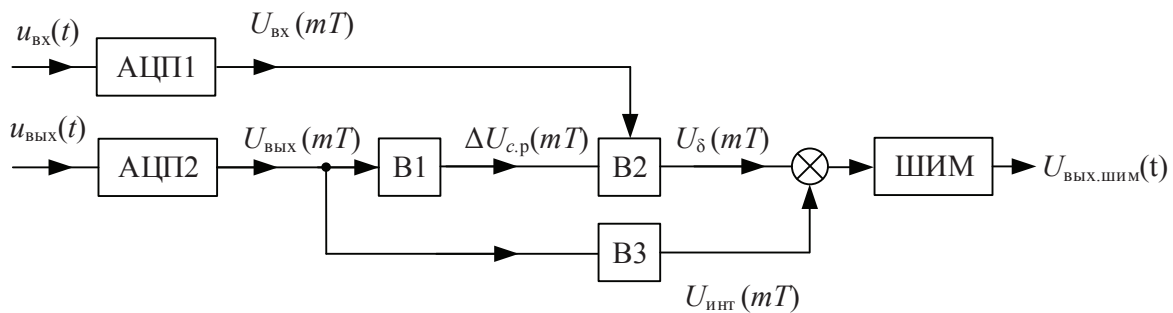


Рис. 4. Схема последовательности обработки сигналов устройством управления

Fig. 4. Scheme of sequence in signal processing by a control unit

операции производятся на интервале выключенного состояния силового ключа.

На рис. 4 приведена структурная схема последовательности обработки сигналов микропроцессорной системой.

В моменты времени mT аналого-цифровые преобразователи АЦП1 и АЦП2 обеспечивают выборку информационных сигналов, соответственно входного $u_{BX}(t)$ и выходного $u_{ВЫХ}(t)$ напряжений ИСН, и последующую оцифровку выбранных значений сигналов, т. е. определение сигналов $U_{BX}(mT)$ и $U_{ВЫХ}(mT)$. Далее в окрестности момента времени mT вычислитель В1, в соответствии с (11), выполняет расчет первой разности $\Delta U_{c.p}(mT)$ регулируемой составляющей напряжения на выходе ИСН. Затем вычислитель В2 формирует сигнал $U_{\delta}(mT)$, определяющий динамические свойства ИСН, а вычислитель В3 – сигнал $U_{инт}(mT)$, обеспечивающий астатизм выходного на-

пряжения ИСН. Далее сумматор С1, согласно (10), складывая сигналы $U_{\delta}(mT)$ и $U_{инт}(mT)$, вычисляет $U_{ВХ.М}(mT)$, а затем ШИМ по выражению: $t_{н.у} = K_M U_{ВХ.М}$, полученному путем преобразования (9), вычисляет длительность импульса управления $t_{н.у}$ силовым ключом ИСН на периоде его работы, следующем за моментом времени mT . Микропроцессорная система синхронизирует задний фронт этого импульса управления с моментом времени $(m+1)T$.

Практическая реализация синтезированного закона и алгоритмов

С целью подтверждения полученных теоретических результатов и в соответствии с функциональной схемой, приведённой на рис. 1, авторами разработан и изготовлен макет ИСН понижающего типа с цифровым управлением. Функциональная схема макета ИСН приведена на рис. 5.

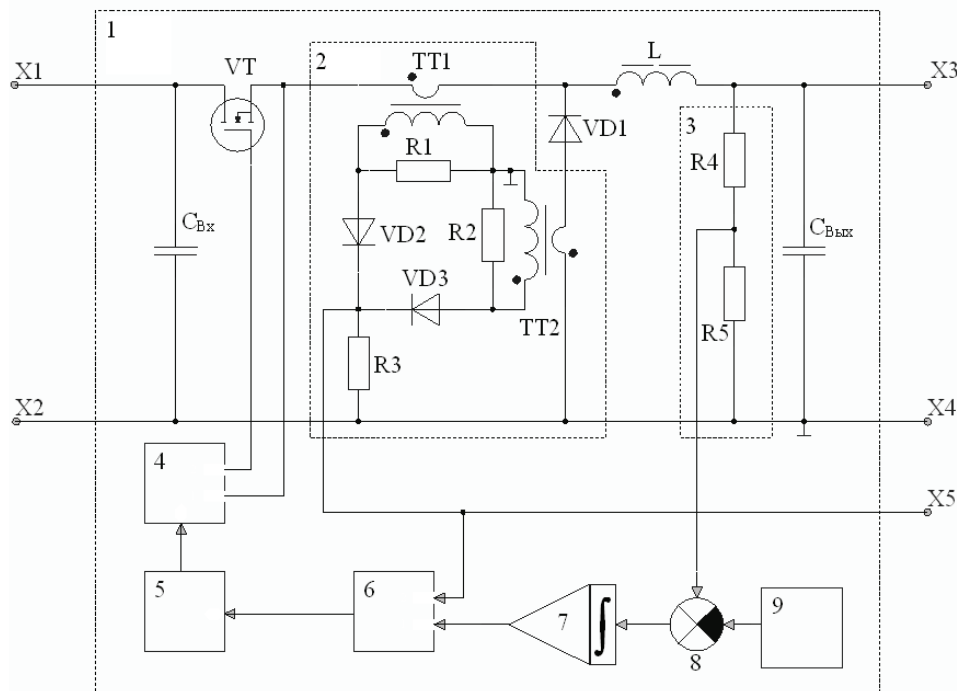


Рис. 5. Функциональная схема макета ИСН

Fig. 5. Functional diagram of SVR

В состав силовой части макета – 1 входят: силовой ключ, выполненный на полевом транзисторе VT, замыкающий диод VD1, конденсаторы входного $C_{вх}$ и выходного $C_{вых}$ фильтров, дроссель L и датчик тока дросселя – 2, выполненный с использованием трансформаторов тока ТТ1 и ТТ2 с резисторами размагничивания R1 и R2, диодов VD2, VD3 и информационного резистора R3. В состав устройства управления макета входят: делитель напряжения – 3, состоящий из резисторов R4 и R5, драйвер – 4, формирующий напряжение на затворе транзистора VT, управляющий автомат – 5 на базе ПЛИС Altera Cyclone III EP3C120F780 FPGA со встроенным процессорным ядром NIOS-II, аналогоцифровой преобразователь – 6 на базе max1308, аналоговый интегратор – 7 и сумматор – 8, выполненные на основе операционного усилителя, и источник опорного напряжения – 9.

Изготовленный макет ИСН имеет следующие основные характеристики: напряжение на выходе ИСН $u_{вых}=28$ В, напряжение на входе $u_{вх}$ от 40 до 110 В, частота преобразования $f_{пр}=120$ кГц, ёмкость конденсаторов входного $C_{вх}$ и выходного $C_{вых}$ фильтров составляет 1000 мкФ, индуктивность дросселя L – 180 мкГн при токе в 1,5 А и 120 мкГн при токе в 4 А.

Макет предназначен для определения динамических характеристик, близких к предельно возможным, в сочетании с астатизмом выходного напряжения в статических режимах работы.

Реализованное устройство управления на микропрограммном уровне использует алгоритм формирования сигнала управления силовым ключом ИСН, приведённый на рис. 6. При этом в расчётных соотношениях принято среднее значение величины индуктивности дросселя в 150 мкГн.

Разработано встроенное программное обеспечение, которое функционирует следующим образом. Изначально, с целью завершения переходных процессов в цифровых и аналоговых модулях системы, а также выхода электронных компонент источника на рабочий режим, вводится программная задержка стартового замера, в процессе которой происходит инициализация начальных значений переменных, настройка подсистем управления и определение системных констант. Здесь и далее интервальные линии реализуются на аппаратно-программном уровне при помощи программируемых таймеров-счетчиков.

Результатом функционирования встроенного программного модуля будет формирование управляющего импульса с предварительным расчетом его корректирующих значений – $\Delta U_{C,pi}$ и $U_{упр}$. Изначально эти переменные должны быть «сброшены» – приравнены к заданному коэффициенту пересчета.

На первоначальном этапе замера, обозначим его как этап $(i-1)$, происходит оцифровка входных сигналов посредством АЦП 1 и 2 (рис. 4). При этом драйверы АЦП 1 и 2 выполняют снятие и представление в числовом формате значений $U_{вх}(i-1)$,

$U_{вых}(i-1)$ соответственно. Эти АЦП функционируют параллельно, и начало преобразования – синхронно. Тем не менее возможно некоторое рассогласование завершения этапов преобразования. Здесь интервалы оцифровки могут иметь предельно малую разницу, порядка 10^{-12} с, что не имеет принципиального недостатка во временных интервалах расчета и синхронизируется при приеме данных микропроцессорным ядром от АЦП в режиме прямого доступа к памяти. АЦП выполняют преобразование в течение малого интервала смещения $\tau < 0,25T$, т. е. в течение первой четверти периода.

По окончании замеров вычислитель ВЗ производит расчет значения сигнала рассогласования по напряжению согласно выражению (12)

$$E(i) := U_{вых}(i-1) - U_0.$$

На следующем этапе расчетов, в потоковом режиме, функционируют вычислители В1 и В2, производящие вычисление приращения текущей регулируемой составляющей напряжения на емкости конденсатора $\Delta U_{C,p}(i) = E(i) - E(i-1)$, а также текущего приращения входного сигнала широтно-импульсного модулятора $U_{д}(i) = U_{д}(i-1) + \Delta U_{д}(i)$ соответственно, согласно выражениям (11) и (6). Полученные результаты занимают место предыдущих в памяти системы, т. е. вновь выполняется сдвиг массива значений. Посредством вычислителя ВЗ, в соответствие с выражением (13), записанным для интервала i , вычисляют $U_{инт}(i)$. Далее, в соответствии с выражением (10) $U_{вх,м}(i) = U_{д}(i) + U_{инт}(i)$, вычисляется сигнал $U_{вх,м}(i)$, и по выражению $t_{н.у}(i) = K_m U_{вх,м}(i)$ определяется длительность сигнала управления силовым ключом ИСН. Полученные результаты переписываются в память со сдвигом значений, и цикл повторяется.

Алгоритм функционирования разработанного встроенного программного обеспечения приведен на рис. 6.

Результаты тестирования макета

Для проведения исследований использовалась экспериментальная установка, функциональная схема которой приведена на рис. 7.

В состав экспериментальной установки входят: макет ИСН – 1, источник питания – 2 с диапазоном регулирования питающего напряжения от 40 до 110 В, датчик тока – 3 в виде резистивного шунта $R_{ш}$ сопротивлением в 0,2 Ом, блок нагрузок – 4 в виде постоянно подключенного и периодически коммутируемого резисторов, и четырёхканальный осциллограф – 5.

Полученные результаты исследования изготовленного макета ИСН приведены на рис. 8–10. На всех осциллограммах луч 1 (по порядку сверху вниз) показывает изменение тока нагрузки в масштабе 2,5 А/дел, луч 2 – ток дросселя в масштабе 2 А/дел и луч 3 – переменную составляющую напряжения на выходе ИСН в масштабе 0,2 В/дел. Постоянная составляющая тока нагрузки на осциллограммах показана частично. На осциллограммах, приведенных на рис. 8, показаны процессы,

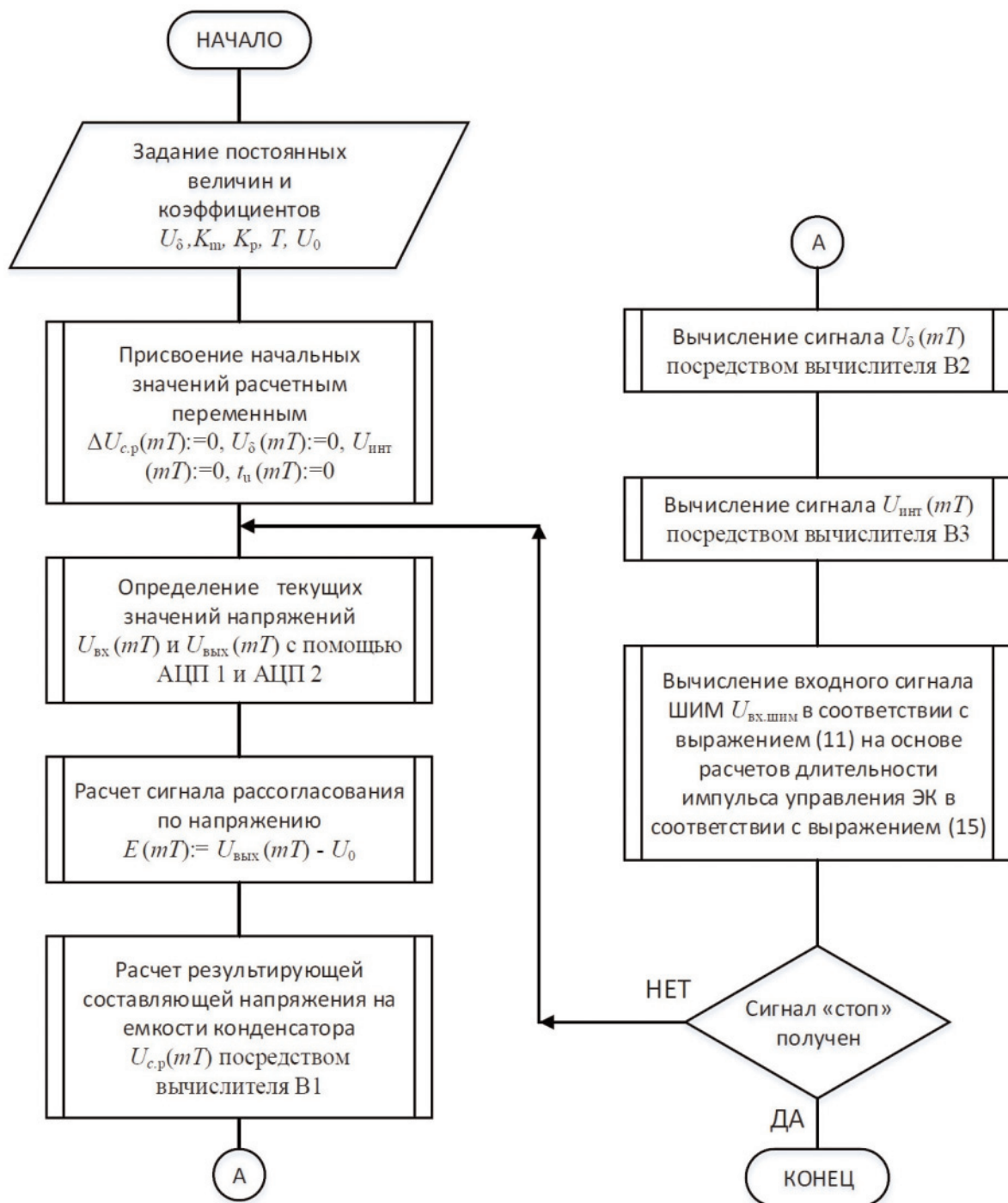


Рис. 6. Алгоритм функционирования встроенного программного обеспечения ИСН

Fig. 6. General algorithm of embedded software of SVR

включающие два периода ступенчатого изменения тока нагрузки. Постоянная составляющая тока нагрузки равна 1,4 А, а ступенчатое приращение тока нагрузки составляет 2,8 А. Из осциллограммы 3 видно, что по окончании переходного процесса выходное напряжение возвращается к исходному значению, т. е. отсутствует статическая ошибка стабилизации напряжения. Дополнительные ис-

следования подтвердили отсутствие статической ошибки стабилизации напряжения и при вариации входного напряжения ИСН в указанном выше диапазоне. На рис. 9, 10 укрупненно показаны процессы, соответственно, в окрестности ступенчатого уменьшения и увеличения тока нагрузки. При ступенчатом уменьшении тока нагрузки (рис. 9) длительность переходного процесса от момента изме-

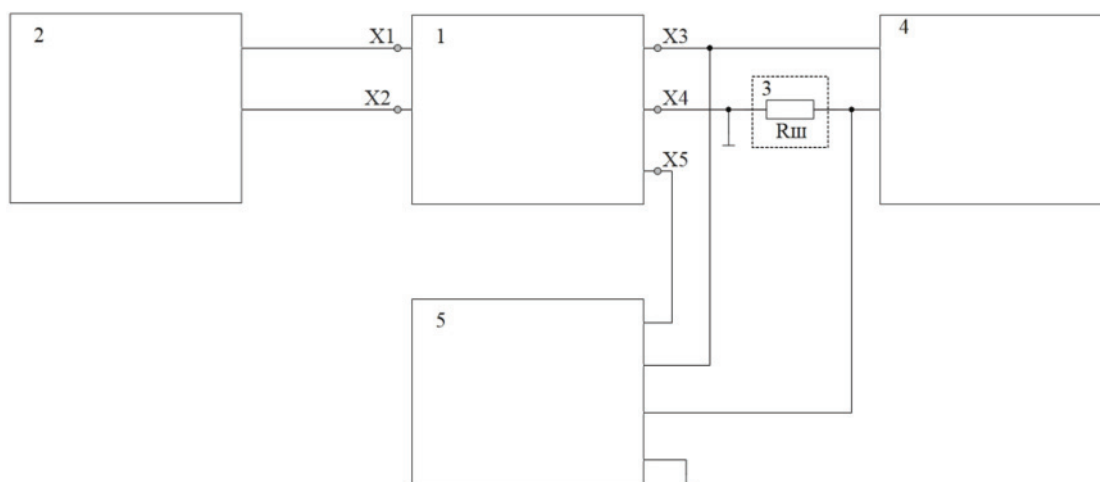


Рис. 7. Функциональная схема экспериментальной установки

Fig. 7. Functional diagram of the trial type

нения тока нагрузки до момента наступления установившегося периодического режима изменения тока дросселя и напряжения на выходе ИСН составляет 3–4 периода, что близко к минимально возможной длительности переходного процесса. При ступенчатом увеличении тока нагрузки (рис. 10) длительность переходного процесса составляет 6–8 периодов. Такое увеличение длительности переходного процесса относительно минимально возможной объясняется установленным ограничением максимальной длительности импульса управления силовым ключом ИСН в $0,75 T$. Это вызвано, во-первых, необходимостью введения временного интервала для размагничивания трансформатора ТТ1 датчика тока дросселя, и, во-вторых, для проведения процедур оцифровывания информации-

ных сигналов и вычисления длительности импульса управления силовым ключом ИСН.

Заключение

Исследование процессов в макете импульсного стабилизатора напряжения с предложенным устройством управления показало его эффективное функционирование. Так, при ступенчатом изменении тока нагрузки достигается малая длительность переходного процесса изменения выходного напряжения, составляющая три–пять периодов преобразования. Показано, что необходимо и достаточно за период преобразования выполнить однократно процедуры оцифровывания и вычисления. При этом освобождается существенный временной интервал в работе цифрового вычислитель-

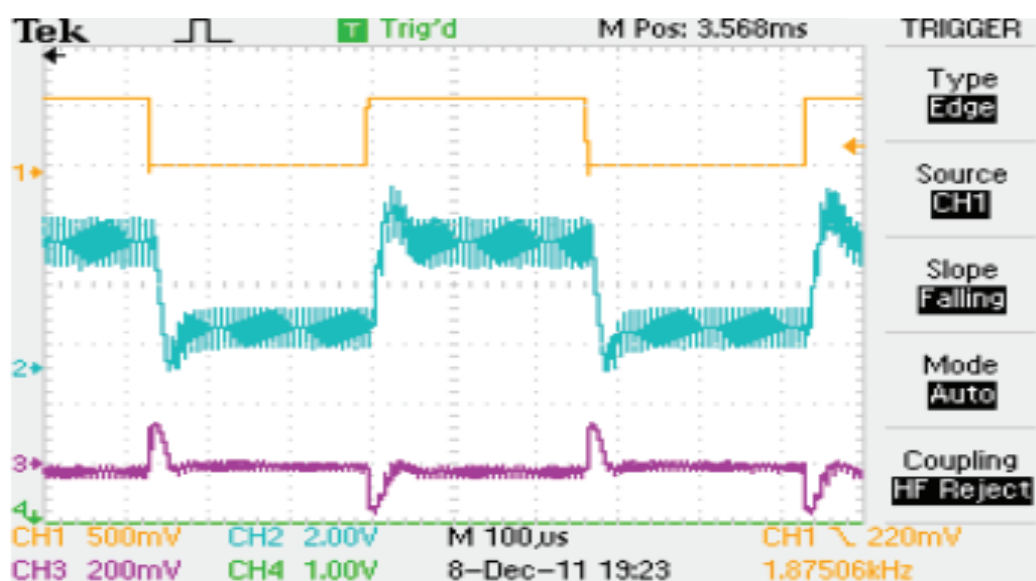


Рис. 8. Ступенчатое изменение тока нагрузки

Fig. 8. Step change of output current

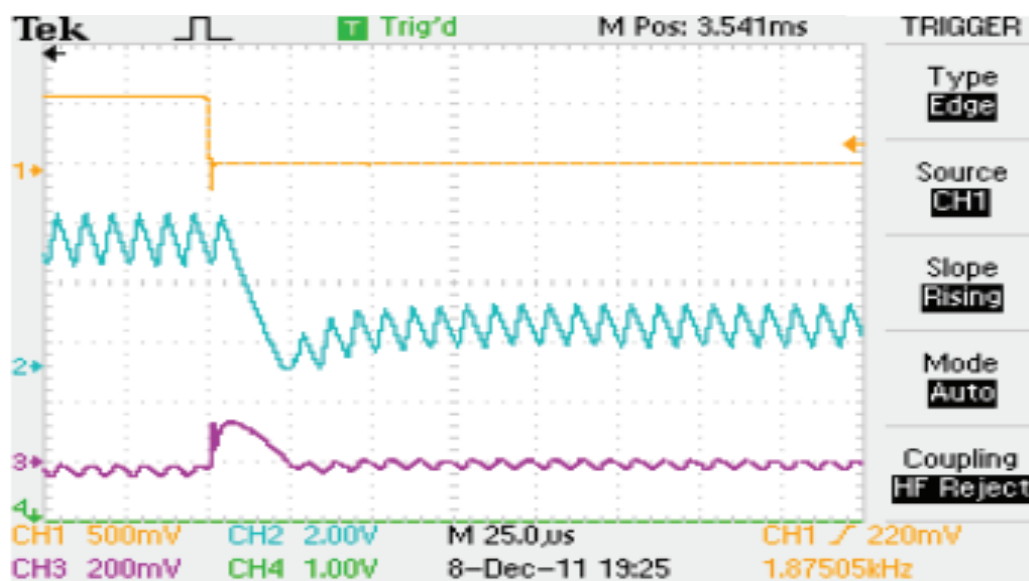


Рис. 9. Ступенчатое уменьшение тока нагрузки

Fig. 9. Step reduction of output current

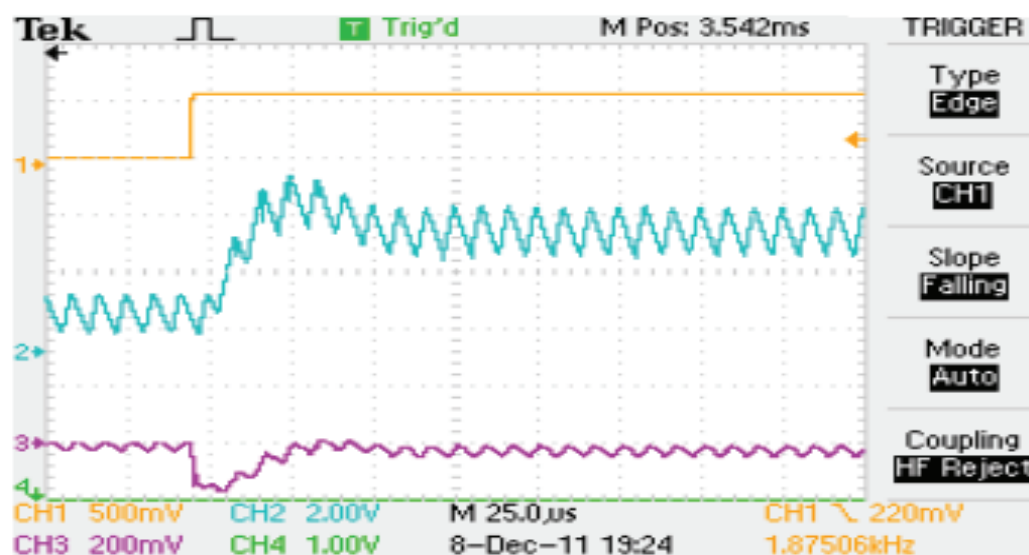


Рис. 10. Ступенчатое увеличение тока нагрузки

Fig. 10. Step increase of output current

ного устройства, который может быть использован, например, для решения задач по экстремальному регулированию мощности первичного источника, ограничению выходного тока на заданном уровне и по распределению тока нагрузки между отдельными ИСН при их параллельной работе на общую нагрузку, диагностике функционирования ИСН, что является дополнительным преимуще-

ством предложенного способа управления. Таким образом, импульсный стабилизатор напряжения с полностью цифровым контуром управления, реализованным при помощи высокоскоростных микропроцессорных средств, имеет значительные преимущества по сравнению с аналоговыми вариантами и обладает неоспоримыми преимуществами стратегического плана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellabban Omar, Abu-Rub Haitham, Blaabjerg Frede. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 39. – № С. – P. 748–764.
2. Русский В.А., Семёнов С.М., Диксон Р.К. Исследование алгоритмов поиска точки максимальной мощности для повышающего преобразователя напряжения солнечного инвертора // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 4. – С. 78–87.
3. Вольтодобавочный последовательный резонансный преобразователь с изменяемой структурой для систем электропитания / А.В. Осипов, Е.В. Ярославцев, Е.Ю. Буркин, В.В. Свиридов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 2. – С. 27–37.
4. Имитационная модель контроллера солнечной батареи / С.С. Пост, О.А. Донцов, В.И. Иванчура, Ю.В. Краснобаев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – № 4. – С. 111–120.
5. Краснобаев Ю.В., Пожаркова И.Н. Определение допустимых значений выходного импеданса автономной системы электропитания // Вестник Сибирского аэрокосмического университета. – 2007. – Вып. 3 (16). – С. 91–96.
6. Direct Buck Converter with Zero Voltage Transition and PWM Control (ZVT-PWM) / S.S. Tyunin, V.A. Kabirov, V.D. Semenov A.V. Kobzev // 13th International scientific-technical conference on actual problems of electronic instrument engineering (APEIE). – Novosibirsk, 2016. – V. 1. – № 3. – P. 29–35.
7. Direct Boost Converter with Zero Voltage Transition and PWM Control (ZVT-PWM)* / D.B. Borodin, V.A. Kabirov, N.P. Vintonnyak, V.D. Semenov, Y.A. Shurygin // 13th International scientific-technical conference on actual problems of electronic instrument engineering (APEIE). – Novosibirsk, 2016. – V. 1. – № 3. – P. 22–28.
8. Tanovitskiy Y., Kobzev G., Savin D. Minimizing the Duration of the Transient Processes in a Buck Converter with Pulse Width Modulation and Inert Output Filter // Procedia Technology. – 2014. – № 18. – P. 6–13.
9. Minimum Time Control for Multiphase Buck Converter: Analysis and Application / P. Cheng, M. Vasic, O. Garcia, J.A. Oliver, P. Alou, J.A. Cobos // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2014. – № 29/2. – P. 958–967.
10. Modeling and Control of a New Three-Input DC–DC Boost Converter for Hybrid PV/FC/Battery Power System / F. Nej- abatkah, S. Danyali, S.H. Hosseini, M. Sabahi, S.M. Niapour // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2012. – № 27/5. – P. 2309–2324.
11. ШИМ-контроллеры Texas Instruments // Компэл. URL: <https://www.compel.ru/lib/ne/2007/3/5-shim-kontrolleryi-texas-instruments> (дата обращения: 11.02.2018).
12. Штрапенин Г. Новое поколение интегральных микросхем. National Semiconductor для импульсных источников питания // Компоненты и технологии. – 2007. – № 8. – С. 114–118.
13. Аналоговый мир Maxim. Новые микросхемы питания. – М.: Изд-во. Maxim Integrated Products, 2014. – № 3. – 60 с.
14. Wen Y., Trescases O. DC–DC Converter with Digital Adaptive Slope Control in Auxiliary Phase for Optimal Transient Response and Improved Efficiency // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2012. – № 27/7. – P. 3396–3409.
15. Zhou G., Xu J., Jin Y. Improved digital peak current predictive control for switching DC–DC converters // IET Power Electronics. – 2011. – № 4/2. – P. 227–234.
16. Винтоняк Н.П., Федотов В.А. Семенов В.Д. Методика проектирования программного обеспечения микроконтроллеров для быстродействующих систем управления // Доклады ТУСУРа. – 2015. – № 2 (36). – С. 175–179.
17. Digitally controlled multi-phase buck-converter with merged capacitive attenuator / B. Mahdavihah, P. Jain, A. Prodic // Twenty-Seventh Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC). – Orlando, 2012. – P. 1083–1087.
18. Системы электропитания космических аппаратов / Б.П. Соустин, В.И. Иванчура, А.И. Чернышев, Ш.Н. Исляев. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1994. – 318 с.
19. Цыпкин Я.З. Теория линейных импульсных систем. – М.: Физматгиз, 1963. – 968 с.
20. Манаков А.В., Иванчура В.И., Соустин Б.П. Синтез и исследование быстродействующего импульсного стабилизатора напряжения с ШИМ // Техническая электродинамика. – 1987. – № 1. – С. 43–51.
21. Краснобаев Ю.В. Методология синтеза законов и структур устройств управления конверторами // Изв. вузов. Сер. Приборостроение. – 2004. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 39–48.

Поступила 24.04.2018 г.

Информация об авторах

Краснобаев Ю.В., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры систем автоматизации, автоматизированного управления и проектирования Института космических и информационных технологий Сибирского федерального университета.

Непомнящий О.В., кандидат технических наук, доцент, профессор, заведующий кафедрой вычислительной техники Института космических и информационных технологий Сибирского федерального университета.

Иванчура В.И., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры систем автоматизации, автоматизированного управления и проектирования Института космических и информационных технологий Сибирского федерального университета.

Пожаркова И.Н., кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры пожарно-технических экспертиз Сибирской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России; доцент кафедры систем автоматизации, автоматизированного управления и проектирования Института космических и информационных технологий Сибирского федерального университета.

Яблонский А.П., магистрант кафедры вычислительной техники Института космических и информационных технологий Сибирского федерального университета.

UDC 621.314.2

PULSED VOLTAGE REGULATOR WITH DIGITAL CONTROL FOR AUTONOMOUS POWER SUPPLY SYSTEM

Yuriy V. Krasnobaev¹,
uvkras@mail.ru

Oleg V. Nepomnyashchiy¹,
2955005@gmail.com

Vladimir I. Ivanchura¹,
ivan43ura@yandex.ru

Irina N. Pozharkova^{2,1},
pozharkova@mail.ru

Aleksey P. Yablonskiy¹,
lehateslo@gmail.com

¹ Siberian Federal University,
26, Kirensky street, Krasnoyarsk, 660074, Russia.

² FSBEE HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia,
1, Severnaya street, Zheleznogorsk, 662971, Russia.

Relevance. The efficiency and effectiveness of geophysical survey, geological work, meteorological observation and environmental monitoring depend on the power supply systems of testing and research equipment. Specificity of such works implies the use of field autonomous systems. Primary energy sources in such systems, as a rule, are renewable energy sources, such as solar batteries, wind or hydroelectric power plant, and secondary sources of energy are accumulator batteries. Energy sources are combined into a power supply system using pulse energy converters, which provide transferring energy and stabilizing supply voltage for consumers. An important function of pulse energy converters is increasing the energy efficiency of primary energy sources by means of their exploiting in the mode of generating maximum power. Consumers of autonomous power supply system are a complex and heterogeneous equipment, often having an impulse mode of energy consumption. This leads to significant voltage deviations on output buses of the power supply system and mutual influence of separate consumers and may cause malfunctions in their operation. Pulse energy converters must provide voltage stabilization on output buses. In the mode of maximum power generation, the pulse converter control unit provides conversion and holding of the operating point on the power characteristic of the primary source within the maximum power. The control unit implements a rather complicated algorithm of extreme control. At the modern level of technology development, the control unit is developed on the basis of a programmable digital device. The use of the same programmable digital control device for the mode of voltage stabilization on output buses is an actual task. This solution will reduce the complication of the converter control unit, decrease its own power consumption and improve operation reliability.

The aim of the work is to solve the theoretical and practical tasks of ensuring digital control with the pulse converter in stabilization mode of output tension ensuring small duration of transients caused by of loading current increment and output tension astatism.

Methods: theory of pulsed automatic control systems, mathematical modeling of processes in switching voltage regulators and physical prototyping.

Results. The authors have analyzed the features of autonomous power supply systems, synthesized the control law and developed the model of the pulse voltage stabilizer. The proposed method of the switching voltage regulator control provides the minimal transient duration. Microprogramming control algorithms are designed on the base of the specified control method. The authors developed the architecture of the microprocessor control system and built-in software and implemented a single-chip computing module of the control system using a programmable integrated circuit as well as a prototype of the switching voltage regulator with the digital control unit on the base of the single-chip computational module. A case study of the prototype shows the effectiveness of the developed control system. It is shown that the developed control system provides the minimum transient finite duration caused by a step change in the load current equal to two conversion periods. The test results confirmed that a fully digital control loop on the base of a high-speed microprocessor unit for switching voltage regulators has significant advantages over analog implementations.

Key words:

Renewables, autonomous power supply system, switching voltage regulator, digital control loop, embedded software, adjustable components of state variables.

REFERENCES

1. Ellabban Omar, Abu-Rub Haitham, Blaabjerg Frede. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 39, no. C, pp. 748–764.
2. Russkin V.A., Semenov S.M., Dixon R.C. Study of algorithms for tracking maximum power point for boost DC-DC converter of solar inverter. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 4, pp. 78–87.
3. Osipov A.V., Yaroslavtsev E.V., Burkin E.Yu., Sviridov V.V. Boost type series resonant converter with flexible structure for

- power supply. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no.2, pp. 27–37.
4. Post S.S., Dontsov O.A., Ivanchura V.I., Krasnobaev Yu.V. Simulation model of a solar cell controller. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 4, pp. 111–120.
 5. Krasnobaev Yu.V., Pozharkova I.N. Determination of output impedance permissible values of an autonomous power supply system. *Bulletin of the Siberian Aerospace University*, 2007 vol. 3, pp. 91–96. In Rus.
 6. Tyunin S.S., Kabiroy V.A., Semenov V.D., Kobzev A.V. Direct Buck Converter with Zero Voltage Transition and PWM Control (ZVT-PWM). *13th International scientific-technical conference on actual problems of electronic instrument engineering (APEIE)*. Novosibirsk, 2016. Vol. 1, no. 3, pp. 29–35.
 7. Borodin D.B., Kabiroy V.A., Vintonyak N.P., Semenov V.D., Shurygin Y.A. Direct Boost Converter with Zero Voltage Transition and PWM Control (ZVT-PWM)*. *13th International scientific-technical conference on actual problems of electronic instrument engineering (APEIE)*. Novosibirsk, 2016. Vol. 1, no. 3, pp. 22–28.
 8. Tanovitskiy Y., Kobzev G., Savin D. Minimizing the Duration of the Transient Processes in a Buck Converter with Pulse Width Modulation and Inert Output Filter. *Procedia Technology*, 2014, no.18, pp. 6–13.
 9. Cheng P., Vasic M., Garcia O., Oliver J.A., Alou P., Cobos J.A. Minimum Time Control for Multiphase Buck Converter: Analysis and Application. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2014, no. 29/2, pp. 958–967.
 10. Nejabatkhah F., Danyali S., Hosseini S.H., Sabahi M., Niapour S.M. Modeling and Control of a New Three-Input DC–DC Boost Converter for Hybrid PV/FC/Battery Power System. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2012, no. 27/5, pp. 2309–2324.
 11. SHIM-kontrollery. Texas Instruments [PWM controllers of Texas Instruments]. Available at: <https://www.compel.ru/lib/ne/2007/3/5-shim-kontrolleryi-texas-instruments> (accessed 11 February 2018).
 12. Shtrapein G. New generation of integrated circuits. National Semiconductor for switching power supplies. *Components and technologies*, 2007, no. 8, pp. 114–118. In Rus.
 13. *Analogovy mir Maxim. Novye mikroshemy pitaniya* [Analog world of Maxim. New power microcircuits]. Moscow, Maxim Integrated Products Publ., 2014. No. 3, 60 p.
 14. Wen Y., Trescases O. DC–DC Converter With Digital Adaptive Slope Control in Auxiliary Phase for Optimal Transient Response and Improved Efficiency. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2012, no. 27/7, pp. 3396–3409.
 15. Zhou G., Xu J., Jin Y. Improved digital peak current predictive control for switching DC–DC converters. *IET Power Electronics*, 2011, no. 4/2, pp. 227–234.
 16. Vintonyak N.P., Fedotov V.A., Semenov V.D. Technique of designing microcontroller software for high-speed control systems. *Reports of TUSUR*, 2015, no. 2, pp. 175–179. In Rus.
 17. Mahdaviakhah B., Jain P., Prodic A. Digitally controlled multiphase buck-converter with merged capacitive attenuator. *Twenty-Seventh Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*. Orlando, 2012. pp. 1083–1087.
 18. Soustin B.P., Ivanchura V.I., Chernyshev A.I., Islyayev Sh.N. *Sistemy elektropitaniya kosmicheskikh apparatov* [Power supply systems for space vehicles]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 318 p.
 19. Tsyppin Ya.Z. *Teoriya lineynykh impulsnykh sistem* [Theory of linear impulse systems]. Moscow, Fizmatlit Publ., 1963. 968 p.
 20. Manakov A.V., Ivanchura V.I., Soustin B.P. Synthesis and investigation of a high-speed switching voltage regulators with PWM. *Technical electrodynamics*, 1987, no. 1, pp. 43–51.
 21. Krasnobaev Yu.V. Methodology of synthesis of laws and structures of converter control devices. *University proceedings. Ser. Instrument engineering*, 2004, vol. 47, no. 4, pp. 39–48. In Rus.

Received: 24 April 2018.

Information about the authors

Yury V. Krasnobaev, Dr. Sc., professor, Siberian Federal University.

Oleg V. Nepomnyashchii, Cand. Sc., professor, Siberian Federal University.

Vladimir I. Ivanchura, Dr. Sc., professor, Siberian Federal University.

Irina N. Pozharkova, Cand. Sc., associate professor, FSBEI HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia; associate professor, Siberian Federal University.

Aleksey P. Yablonskiy, undergraduate, Siberian Federal University.

УДК 666.7; 66.041.3–65:691.365

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВЕРМИКУЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И КОНГЛОМЕРАТОВ

Нижегородов Анатолий Иванович¹,
nastromo_irkutsk@mail.ru

Гаврилин Алексей Николаевич²,
tom-gawral@list.ru

Мойзес Борис Борисович²,
mbb@tpu.ru

Кувшинов Кирилл Александрович²,
kuvshinov@tpu.ru

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. Вермикулит и материалы на его основе нашли широкое применения во многих сферах жизнедеятельности: промышленности, природообустройство, обеспечение пожаробезопасности и т. д. В связи с этим актуально решение задач, связанных с усовершенствованием технологических процессов обжига вермикулитовых концентратов и конгломератов, особенно в аспекте получения высококачественного вспученного вермикулита. В основе обеспечения ресурсоэффективности технологических процессов получения вспученного вермикулита лежат электрические модульно-спусковые печи. Поэтому рассмотрение вопросов разработки новых конструкций электрических модульно-спусковых печей и технологических комплексов на их основе актуально.

Цель исследования: разработка технологического комплекса для переработки вермикулита, изучение указанных технологических процессов и оценка их эффективности.

Методы: анализ источников информации в области исследования, синтез конструктивных и технологических решений, параметрическое и функциональное описание, проведение экспериментальных работ.

Результаты. Разработан технологический комплекс для переработки вермикулитовых концентратов и конгломератов с учетом требований экономии электроэнергии, повышения качества вспученного вермикулита и вторичных целевых продуктов. В ходе работы усовершенствована модульно-спусковая печь, позволяющая экономить до 15 % электроэнергии при той же производительности. Доказано, что предложенная система охлаждения обеспечивает повышение прочности вспученных зерен на 19,1 %, увеличение почти до 90 % выделения вторичных целевых продуктов. Значительно повышается главный показатель качества – снижение насыпной плотности основного целевого продукта за счет выведения вторичных продуктов и инертного материала. Сделан прогноз развития работ в аспекте разработки новой электрической печи с подвижной подовой платформой, обладающей удельной энергоемкостью обжига вермикулита около 81,6 мДж/м³.

Ключевые слова:

Технологический комплекс, электрическая модульно-спусковая печь, неэлектрический «нулевой» модуль, эксергия, система охлаждения, система отделения, прочность вермикулита, вторичные целевые продукты, инертный материал, температуропроводность.

Введение

Вспученный вермикулит, благодаря своим уникальным свойствам, нашел применение в различных производственных сферах [1–14], в связи с чем развитию технологий обработки вермикулитовых руд уделяется большое внимание [11, 14].

Совершенствование электрических печей для обжига вермикулитовых концентратов и конгломератов и дополнительных систем, способствующих получению высококачественного целевого продукта – вспученного вермикулита, привело к ряду технических решений, примененных в рассматриваемом комплексе. В его основе электрическая модульно-спусковая печь с дополнительным неэлектрическим модулем, работающим за счет эксергии вермикулита и сопутствующего инертно-

го материала. Он включает в себя системы охлаждения вспученного вермикулита, отделения инертного материала и выделения мелкофракционного вермикулита, являющегося вторичным целевым продуктом, а также типовые элементы – бункеры-осадители, бункеры-накопители, вентиляторы и воздуховоды.

Обжиг вермикулита в режиме термоудара обеспечивает большее вспучивание разделившихся слоев, появляется больше крупных пор, а работу вспучивания совершают гидратная и межслоевая вода. Но из электрических модулей он выходит недовспученным, чтобы завершение процесса происходило в дополнительном «нулевом» модуле.

Быстрое охлаждение вермикулита повышает прочность его зерен – важнейший показатель его

качества, особенно в случаях использования материала в качестве легковесного наполнителя для легких строительных и жаростойких бетонов.

Выделение мелкофракционного вермикулита, с одной стороны, снижает насыпную плотность основного целевого продукта, а с другой – он сам является ценным материалом для приготовления жаростойких красок и мастик.

Целью данного исследования стала разработка комплекса для реализации технологических про-

цессов переработки вермикулита, их исследование и оценка эффективности.

Работа технологического комплекса

Технологический комплекс для переработки вермикулитовых концентратов и конгломератов (рис. 1) имеет в своем составе электрическую модульно-спусковую печь, неэлектрический «нулевой» модуль, систему выделения мелкофракционного вермикулита, охладитель вспученного верми-

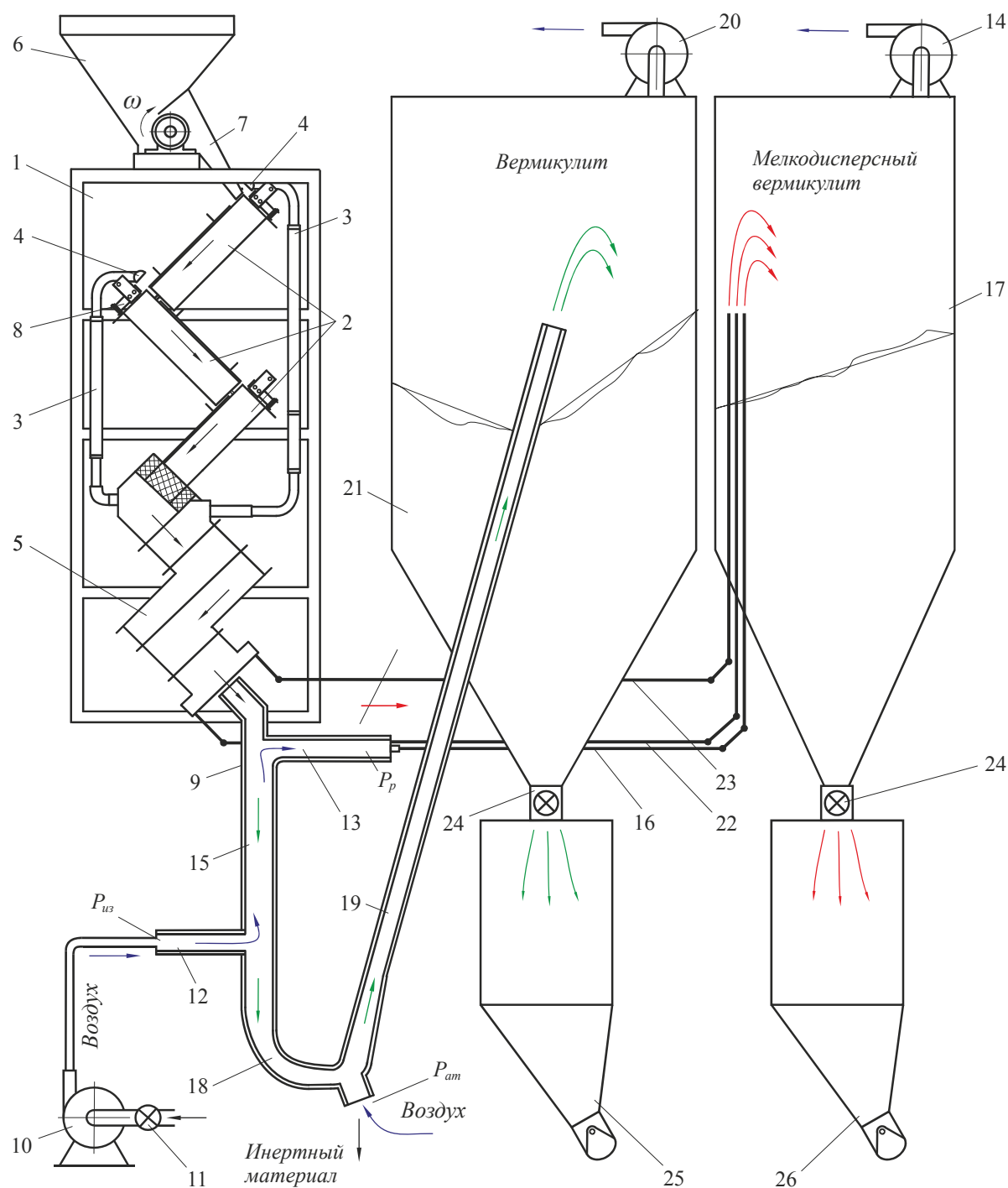


Рис. 1. Технологический комплекс для переработки вермикулитовых концентратов и конгломератов

Fig. 1. Technological complex for processing vermiculite concentrates and conglomerates

кулита, отделитель инертного материала, бункеры-осадители и бункеры-накопители для целевых продуктов и систему вентиляторов и воздухопроводов.

В трехмодульной электрической печи – 1 производится термообработка сырья (модули обжига – 2) и выделение мелкофракционного вермикулита с помощью системы воздухопроводов – 3 и трубчатых всасывателей – 4, через которые он всасывается в полости специального «нулевого» модуля – 5. Окончание процессов дегидратации и вспучивания вермикулитовых зерен осуществляется здесь же – в модуле – 5 трубчатого типа, не потребляющего электроэнергию и работающего за счет накопленной в самом вермикулите и инертном материале эксергии.

Вермикулитовый концентрат или конгломерат подается в печь дозатором – 6 по лотку – 7 и поступает в модули – 2, состоящие из огнеупорных оснований и термодышек, образующих замкнутые пространства. На основаниях модулей размещены нагреватели, выполненные из нихромовой ленты и закрепленные на изоляторах – 8. Сырьевой материал пересыпается с одного модуля на другой и, подвергаясь тепловому излучению, дегидратируется и вспучивается, но эти процессы в модулях, длящихся 2,6–2,8 с, полностью не завершаются. Поток материала проходит через «нулевой» модуль – 5 и через 1,5–1,7 с поступает в охладитель – 9 коробчатого сечения.

Вентилятор – 10, снабженный дросселем – 11 во всасывающем патрубке, подает холодный воздух (-20°C) с небольшим избыточным давлением $P_{из}$ в канал – 12, а в канал – 13 вытяжной вентилятор – 14 системы выделения мелкофракционного вермикулита создает разрежение $P_{р}$.

Перепад давлений в каналах – 13, 12 максимален и большая часть воздушного потока идет по каналу – 13. При этом в канале – 15 возникает поток воздуха навстречу падающему вермикулиту и инертному материалу. Встречный поток охлаждает вспученные зерна, одновременно отделяет и уносит мелкофракционный вермикулит по трубопроводу – 16 в бункер-осадитель – 17, охлаждая и очищая основной целевой продукт, выпадающий вместе с инертным материалом в сужающийся отвод – 18 продуктопровода – 19. Скорость встречного потока в канале – 15 настраивается дросселем – 11 так, чтобы даже самые мелкие вспученные зерна не могли быть унесены в бункер-осадитель – 17. В этот же бункер, где возникает разрежение от работающего вытяжного вентилятора – 14, поступает вторичный целевой продукт из системы воздухопроводов – 3 и трубчатых всасывателей – 4 печи – 1 по трубопроводам – 22, 23.

Эффективность охлаждения вермикулита в канале – 15 тем больше, чем больше перепад высот между каналами – 13, 12 и чем больше скорость воздуха: во-первых, из-за более эффективного обдува, а во-вторых, из-за снижения скорости паде-

ния вспученных зерен и увеличения времени их пребывания в восходящем потоке в канале – 15.

В нижней части отвода – 18 расположено отверстие, через которое выпадает тяжелый инертный материал, но из-за работы вытяжного вентилятора – 20 бункера-осадителя вспученного вермикулита – 21 вермикулит всасывается в продуктопровод, сечение которого подобрано так, чтобы для самых крупных частиц скорость витания была меньше средней скорости потока воздуха. При движении вспученных зерен в продуктопроводе они дополнительно охлаждаются.

В канале – 15 создается разрежение, поэтому между корпусом охладителя и «нулевым» модулем выдержан зазор, исключающий подсос горячего воздуха из его рабочего пространства.

Накопившиеся в бункерах-осадителях целевые продукты периодически через секторные затворы – 24, пересыпаются в бункеры-накопители – 25, 26.

На рис. 2 показано устройство «нулевого» модуля. Он содержит патрубки – 1, 2, сообщенные с тепловыми камерами – 5, 6. Внутри корпуса размещен термоизоляционный материал, изолирующий трубчатые рабочие камеры – 7 от тепловых камер – 5, 6, которые, из-за потока горячего воздуха, поступающего от всасывателей – 4 по воздухопроводам – 3 (рис. 1) дополнительно снижают отток тепла из камер – 5, 6. Вермикулит из нижнего модуля попадает в полости – 4 и по рабочим камерам, имеющим конические участки, увеличивающие по мере движения его кучность, продвигается к выходу. Здесь происходит завершение дегидратации и вспучивания вермикулита за счет накопленной в нем и инертном материале эксергии.

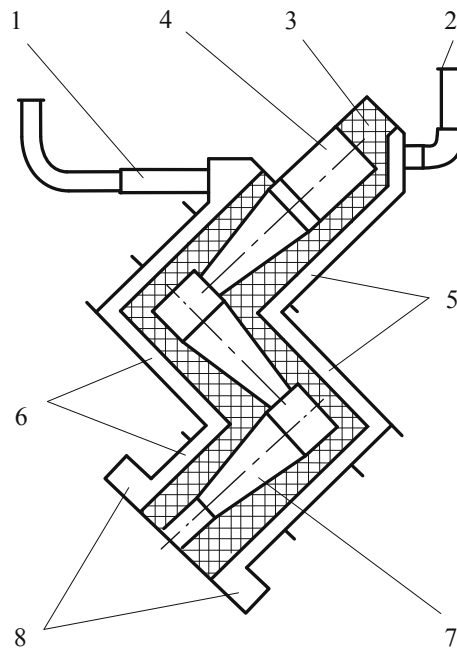


Рис. 2. Дополнительный неэлектрический модуль

Fig. 2. Optional non-electric module

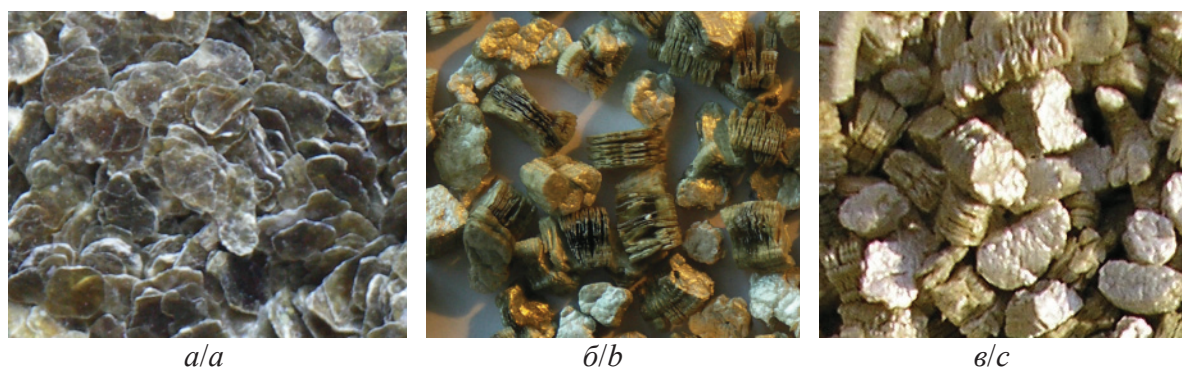
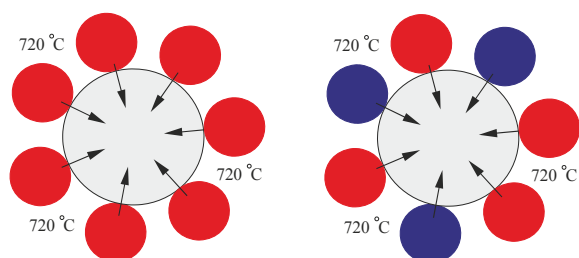


Рис. 3. Стадии вспучивания вермикулита: а) концентрат; б) недовспученность; в) полностью вспученный
Fig. 3. Expansion stages of vermiculite: a) concentrate; b) not completely expanded; c) expanded

Использование эксергии вермикулита и инертного материала

Эксергия – это качественная энергия, пригодная к совершению полезной работы. В нашем случае накопленная в вермикулите теплота путем кондуктивного переноса по чешуйкам вглубь зерен способна завершить процессы дегидратации и вспучивания. Ниже показаны стадии структурообразования вермикулита от концентрата (рис. 3, а) до полностью вспученного материала (рис. 3, в) с промежуточным состоянием недовспученности (рис. 3, б). Эффект «нулевого» модуля состоит в добавлении времени для завершения указанных процессов. Теплоусвоение вермикулита можно прервать на выходе из нижнего электрического модуля – 2 (рис. 1), например при температуре поверхности зерен $\sim 720^\circ\text{C}$, перенести его окончание в «нулевой» модуль, и тем самым снизить потребляемую мощность печи. Оставшаяся теплота в отсутствие внешнего источника энергии будет переходить в глубинные слои зерен.

Но действуют еще два фактора: лучистый и кондуктивный перенос тепла от мелких зерен, в которых процессы уже завершились, на крупные, а также от более плотного инертного материала, нагретого до конечной температуры еще быстрее, на те же крупные зерна (рис. 4).



● - Инертный материал

Рис. 4. Кластеры, образующиеся в конических трубках дополнительного «нулевого» модуля

Fig. 4. Clusters formed in conical tubes of an optional «zero» module

Электрические модули печи снабжены всасывателями – 4 (рис. 1), поглощающими утечки лучистой энергии и тепло конвективных потоков, идущие через верхние торцы модулей обжига. Поток теплоносителя – нагретый до $380\text{--}400^\circ\text{C}$ воздух, прокачивается через тепловые камеры – 5, 6 (рис. 2), практически исключая потери накопленной зернами эксергии.

Теоретические модели процессов теплопереноса рассматривались в предшествующих работах авторов, поэтому здесь рассмотрены результаты экспериментов, проведенных на модульно-спусковой печи с дополнительным неэлектрическим модулем (рис. 5).

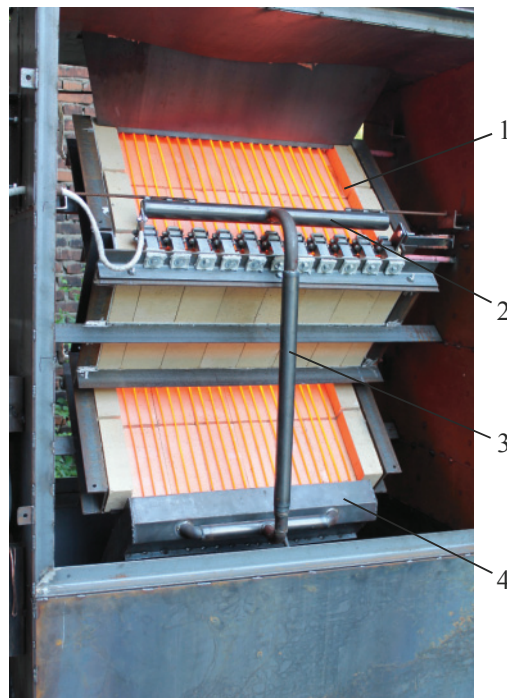


Рис. 5. Электрическая печь с дополнительным «нулевым» модулем: 1 – модуль со снятой термолышкой; 2 – всасыватель; 3 – воздуховод; 4 – «нулевой» модуль

Fig. 5. Electric furnace with an additional «zero» module: 1 is the module with a removed thermo-lid; 2 is the suction unit; 3 is the air duct; 4 is the «zero» module

Опыты проводились на вермикулитовом конгломерате с содержанием флогопита песка и камней с частицами 1,5–5 мм при их совокупной массовой доле ~18 %. Свойства сырья существенно отличались от свойств концентратов Ковдорского месторождения, оно обжигалось при более высоких температурах 800–1000 °С, но минимальная плотность после вспучивания не опускалась ниже 223 кг/м³ (типовой концентрат КВК-4 вспучивался до 80–98 кг/м³).

В табл. 1 приведены результаты экспериментов: температура нагревателей, средние по трем измерениям значения плотностей на входе $\rho_{\text{вх.ср}}$ и на выходе $\rho_{\text{вых.ср}}$ из «нулевого» модуля и изменение плотности вспученного материала после прохождения через «нулевой» модуль $\Delta\rho$.

По мере увеличения температуры разность насыпных плотностей уменьшается. Так, при температуре 801 °С разность плотностей равна 66 кг/м³, при $T=890$ °С $\Delta\rho = 29$ кг/м³, а при минимальной плотности 223 кг/м³ разность плотностей $\Delta\rho$ составляет 9 кг/м³.

Таблица 1. Результаты экспериментов

Table 1. Experimental results

Номер опыта Experience number	Средняя температура нагревателей, °С Average temperature of heaters, °С	Плотность, кг/м³ Density, kg/m³		Разность плотностей $\Delta\rho$ Difference of densities $\Delta\rho$
		$\rho_{\text{вх.ср}}$ на входе at input	$\rho_{\text{вых.ср}}$ на выходе at output	
1	801	337	294	66
2	826	323	272	44
3	858	301	269	38
4	890	279,5	245	29
5	921	252	238	21
6	953	345	229	11
7	992	232	223	9

В работе [14] получены результаты ранее выполненных экспериментов на опытно-промышленной печи без «нулевого» модуля.

Таблица 2. Концентрат КВК-4 Ковдорского месторождения

Table 2. Concentrate KVK-4 of Kovdorskoye deposit

№ модуля (сверху вниз) Module No. (top down)	Объемный вес материала, кг/м³ Volumetric weight of the material, kg/m³		Изменение объемного веса на модуле $\Delta\gamma$, кг/м³ Change in volumetric weight on the module $\Delta\gamma$, kg/m³
	$\gamma_{\text{вх}}$ на входе в модуль at the module input	$\gamma_{\text{вых}}$ на выходе из модуля at the module output	
1	540	126	414
2	126	94	32
3	94	86 (на выходе печи) (at the output of the furnace)	8

Данные демонстрируют (табл. 2), что на третьем (нижнем) модуле изменение плотности вермикулита составляет всего 8 кг/м³. В новых

опытах изменение плотности вспучиваемого продукта при его прохождении через «нулевой» модуль составляет 9 кг/м³. Из сравнения виден эффект «нулевого» модуля: он способен заменить электрический модуль без снижения качества вспучивания и снижения температуры накала электронагревателей в оставшихся модулях.

Для трехмодульной печи отношение $\Delta\rho$ к среднему значению плотности по входу и выходу для КВК-4 (табл. 2):

$$\rho_{\text{от}} = \frac{\Delta\rho}{0,5(\rho_{\text{вх}} + \rho_{\text{вых}})} = \frac{8}{0,5(94 + 86)} = 0,089.$$

Для вспучиваемого в новом эксперименте конгломерата данное отношение иное:

$$\rho'_{\text{от}} = \frac{9}{0,5(232 + 223)} = 0,04,$$

т. е. его конечная плотность существенно больше.

Если при $\rho_{\text{от}}=0,089$ снижение потребляемой мощности составляет треть от общей мощности (30,3 %), то при $\rho'_{\text{от}}=0,04$ снижение, исходя из соответствующей пропорции, составит:

$$0,04 \frac{33,3 \%}{0,089} = 14,9 \%.$$

Следовательно, использование дополнительно «нулевого» модуля в трехмодульной печи позволит снизить накал нагревателей и сэкономить около 15 % энергии.

Очевидно, что эксергия, запасенная в крупных зернах вермикулита и частицах инертного материала к моменту их перехода из электрического модуля в «нулевой», действительно работает, трансформируясь в механическую энергию их структурообразования.

По мере удаления от минимальной плотности в область ее больших значений (в зону не полного вспучивания продукта), эффективность «нулевого» модуля возрастает (табл. 1), но уменьшать потребляемую мощность за счет снижения качества вермикулита нецелесообразно. Однако, учитывая эту тенденцию, дополнительный модуль можно устанавливать не последним в цепи модулей обжига, а, например, предпоследним, чтобы еще больше повысить его эффективность. При этом последним будет типовой электрический модуль.

Влияние охлаждения на прочность вспученного вермикулита

Быстрое охлаждения вспученного вермикулита, как отмечалось выше, оказывает влияние на его прочность [15]. В других источниках информации, как в работе [15], нет конкретных данных по прочности, поэтому мы проверили опыты на промышленной печи зимой 2018 г. Вспученный вермикулит, выходящий из нижнего электрического модуля, рассыпали тонким слоем на фанерном листе и быстро (7–8 с) выносили на мороз.

Эксперименты по сравнению прочности проводились на стенде, работающем как поршень в ци-

линдре. В табл. 3, 4 приведены значения сжимающего усилия F на поршне, соответствующие им значения абсолютной деформации массива вермикулита Δh в цилиндре, нормальное напряжение σ (прочность в цилиндре) и относительная деформация массива ε .

Таблица 3. Нагрузка и деформация охлажденного вермикулита

Table 3. Load and deformation of cooled vermiculite

Вермикулит Кокшаровского месторождения. Размерность 3,0 мм Vermiculite of the Koksharovskoye deposit. Dimension is 3,0 mm								
F , Н	39,2	69,7	165,8	200,1	295,3	354,1	415,0	488,5
Δh , м	0,008	0,009	0,016	0,017	0,022	0,024	0,026	0,032
σ , Н/м ²	1032	1834	4363	5265	7771	9318	10921	12855
ε , %	4	4,5	8	8,5	11	12	13	16

Таблица 4. Нагрузка и деформация неохлажденного вермикулита

Table 4. Load and deformation of non-cooled vermiculite

Вермикулит Кокшаровского месторождения. Размерность 3,0 мм Vermiculite of the Koksharovskoye deposit. Dimension is 3,0 mm								
F , Н	39,2	69,7	165,8	200,1	295,3	354,1	415,0	488,5
Δh , м	0,008	0,01	0,017	0,019	0,024	0,027	0,03	0,036
σ , Н/м ²	1032	1834	4363	5265	7771	9318	10921	12855
ε , %	4	5	8,5	9,5	12	13,5	15	18

Нормальное давление, вызывающее напряжение в материале при сжатии, и относительная деформация массива вермикулита в цилиндре определялись расчетом по формулам:

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ и } \varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \cdot 100 \%,$$

где σ – нормальное давление; S – площадь цилиндра; Δh – абсолютная, и относительная ε деформация проб вермикулита; h – исходная высота пробы в цилиндре.

Ниже показаны графики зависимости прочности вермикулита в цилиндре от относительной деформации массива (рис. 6). Поскольку для сыпучих материалов прочность в цилиндре определяют при 10 и 20 %-й деформации, сравним прочность охлажденного (~6550 Н/м²) и неохлажденного (~5500 Н/м²) материала при деформации массива 10 %. Эффект охлаждения очевиден: увеличение прочности составляет 19,1 %.

Однако условия охлаждения в данном опыте и в производственных условиях – в охладителе технологического комплекса, отличаются. Поэтому необходимо моделирование этого процесса. Особенность задачи состоит в том, что вермикулитовые концентраты имеют разные размеры зерен. Так, концентраты Ковдорского месторождения делятся на марки крупности: КВК-0,5; КВК-1; КВК-2; КВК-4 и КВК-8, и в каждой группе есть частицы, отличающиеся размерами в 6–9 раз. С учетом этого повышение качества обжига и охлаждения вермикулита может быть достигнуто за счет предварительного фракционирования сырья.

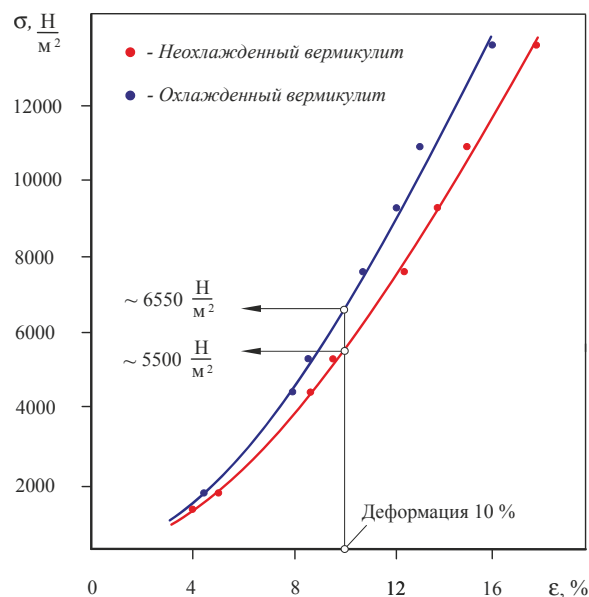


Рис. 6. Зависимость прочности в цилиндре от относительной деформации массива

Fig. 6. Dependence of the strength in a cylinder on the relative deformation of an array

Время распространения температуры от центров чешуек вспученного зерна к его периферии, где потоком воздуха поддерживается постоянная температура ~20 °С (рис. 7) можно рассчитать исходя из температуропроводности вещества χ , характеризующего скорость выравнивания температуры в неравновесных тепловых процессах [16].

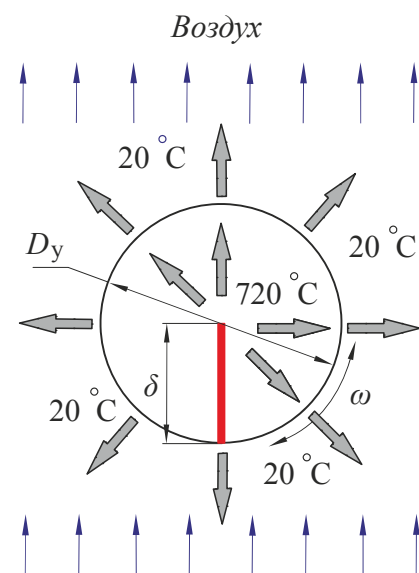


Рис. 7. Схема к моделированию температуропроводности вермикулитовых зерен

Fig. 7. Scheme for modeling thermal conductivity of vermiculite grains

Вспученный вермикулит обладает чешуйчатой структурой и, как следствие, выраженной анизотропией свойств. Чешуйки чередуются со щеле-

видными порами, поэтому модель температуропроводности не учитывает тепловой поток в поперечном направлении. Выделим из вспученного зерна чешуйку с условным диаметром D_y (рис. 7) и определим время выравнивания температуры от ее центра к краям.

Сделаем ряд допущений:

- пусть перед входом в охладитель все процессы, связанные с теплопереносом, дегидратацией и вспучиванием, завершены;
- при охлаждении температура на краях чешуек ($\sim 20^\circ\text{C}$) возникает мгновенно и поддерживается постоянной за счет непрерывного обтекания зерен потоком воздуха;
- при завершении охлаждения полного выравнивания температур в центрах чешуек и на их периферии не происходит;
- температуропроводность в любой точке чешуйки одинакова;
- в соседних чешуйках идут аналогичные процессы, и теплообмена между ними нет;
- при охлаждении взаимный перенос лучистой энергии между зернами отсутствует.

Зависимость отношения разности температур ΔT_1 на периферии чешуйки и в ее центре в конце охлаждения на выходе из охладительного устройства и в начале охлаждения ΔT_2 на входе в него от времени t описывается уравнением [17]:

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \frac{T_a - T_b}{T_c - T_d} = 1,03e^{-2,47 \frac{\chi t}{\delta^2}}, \quad (1)$$

где T_a – температура в центре чешуйки в конце охлаждения, $^\circ\text{C}$; T_b – температура на периферии зерна в конце охлаждения, $^\circ\text{C}$; T_c – температура на периферии в начале охлаждения, $^\circ\text{C}$; T_d – температура в глубине зерен в начале охлаждения, $^\circ\text{C}$; χ – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – фрагмент чешуйки, равный ее условному радиусу.

Возможность применения формулы (1) можно проверить условием [17]:

$$\chi \frac{t}{\delta^2} > 0,06. \quad (2)$$

Время t не известно, но его ожидаемое значение t_0 можно найти для случая, когда температуры на концах выделенного фрагмента не влияют на время их выравнивания [16]:

$$t_0 > 0,06 \frac{\delta^2}{\chi}. \quad (3)$$

Для зерна с условным диаметром $D_y=4,0$ мм δ равна $2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Для нахождения ожидаемого времени и проверки условия (2) определим коэффициент температуропроводности [16]:

$$\chi = \frac{\lambda}{\rho c}, \quad (4)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; ρ – истинная плотность; c – удельная теплоемкость.

Пористость зерен определяется целевыми порами, а «тело» чешуйки является сплошным и ко-

эффициент $l^?$ для нее можно принять как для вермикулита или флогопита-сырца, равным в направлении плоскостей спайности $\sim 5,1$ Вт/м $^\circ\text{C}$ [18]. Плотность по этим же соображениям принимаем 2300 кг/м 3 [19], но с учетом выхода большей части гидратной воды ($\sim 18\text{--}20\%$ [20]) уточненное значение ρ будет равно 1863 кг/м 3 . Удельная теплоемкость c слюды-сырца при температуре 20°C равна ~ 860 Дж/кг $^\circ\text{C}$, а в интервале температур от 20 до 720°C ее можно принять примерно равной 930 Дж/кг $^\circ\text{C}$ [21].

Расчет по формулам (3), (4) дает значение $\chi=2,9 \cdot 10^{-6}$ м $^2/\text{с}$ и $t_0=1,38$ с. Проверка условия (2) подтверждает его выполнение:

$$1,0005 > 0,06.$$

Вернемся к формуле (1) и зададим температуры. Если полного выравнивания температур T_a и T_b к моменту выхода вспученных зерен из охладителя не произойдет, то зададим остаточную температуру T_a в центре чешуйки в конце охлаждения, например, 50°C , а температуру T_b – на периферии в конце охлаждения, равной температуре воздуха 20°C .

Пусть температура T_c на периферии в начале охлаждения равна 720°C , а в глубине зерен в начале охлаждения T_d меньше T_c , но достаточна для полной дегидратации и вспучивания зерна в печи и равна $\sim 500^\circ\text{C}$. Тогда левая часть выражения (1) будет равна $0,12$ и его можно переписать в виде:

$$0,12 = 1,03e^{-2,47 \frac{\chi t}{\delta^2}}.$$

После преобразований получим:

$$e^{2,47 \frac{\chi t}{\delta^2}} = 8,58$$

и окончательно:

$$e^{1,79t} = 8,58. \quad (5)$$

Степень $1,79t$ основания натурального логарифма e для удовлетворения условию (5) должна быть равна $2,15$, поэтому:

$$1,79 = 2,15. \quad (6)$$

Из выражения (6) получаем время выравнивания $1,2$ с, при котором обеспечивается охлаждение зерен потоком воздуха с температурой 20°C . Проводя аналогичные расчеты для зерен с другими условными диаметрами, получим значения времени выравнивания t , соответствующие этим D_y (табл. 5).

Полученные данные проиллюстрированы графиком зависимости времени выравнивания температур в центре и на периферии вспученных зерен от их условного диаметра (рис. 8). На нем хорошо видно, что даже внутри одной размерной группы вермикулитового концентрата марки КВК-4 время выравнивания температур самых крупных вспученных зерен ($D_y=7,5$ мм) в 25 раз превышает время выравнивания температур самых мелких из них ($D_y=1,5$ мм).

Для зерен с $D_y=7,5$ мм время выравнивания составляет $4,22$ с и это слишком много. Охлаждение

должно идти быстрее, чтобы остановить в глубинных слоях зерен все физико-химические процессы, только в этом случае вспученные зерна не потеряют прочность.

Таблица 5. Время выравнивания температур для зерен вермикулита

Table 5. Time of temperature equalization for vermiculite grains

Условный диаметр D_y , мм Nominal diameter D_y , mm	Ожидаемое время t_0 , с Expected time t_0 , s	Выполнение условия (2) Fulfillment of condition (2)	Показатель степени Exponent $2,47\chi t/\delta$	Время выравнивания t , с Equalization time t , s
1,5 (т. а)	0,19	Выполняется Fulfilled	12,7 t	0,17
2,5 (т. б)	0,54		4,58 t	0,46
3,5 (т. в)	1,056		2,34 t	0,92
4,5 (т. г)	1,75		1,41 t	1,54
5,5 (т. д)	2,6		0,91 t	2,39
6,5 (т. е)	3,77		0,67 t	3,21
7,5 (т. ж)	4,85		0,51 t	4,22

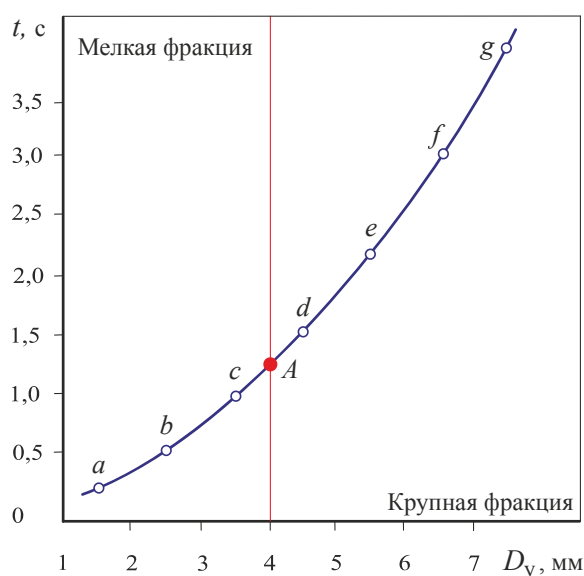


Рис. 8. Зависимость времени выравнивания температур от условного диаметра зерен вермикулита

Fig 8. Dependence of temperature equalization time on the nominal diameter of vermiculite grains

Из литературных источников известно, что при нагреве до 150 °С вермикулит гарантировано не изменяет своей исходной структуры [22]: из него выходит только свободная вода. Вспучивание начинается лишь при нагреве более 270 °С и сопровождается выходом химически связанной воды, структурообразованием и протеканием химических реакций [22].

Если задать остаточную температуру T_a в центре чешуек крупных зерен в конце охлаждения 150 °С, то можно утверждать, что изменений физических свойств – прочности, хрупкости и упругости, уже не будет.

Определим *время охлаждения* (t_x), используя формулу (1). Ее левая часть будет изменяться, и уравнение (1) примет вид:

$$\chi_i = 1,03e^{-2,47\frac{\chi t}{\delta^2}}, \quad (7)$$

где χ_i – это отношение $\Delta T_1/\Delta T_2$, которое определится при подстановке в выражение (7) нескольких значений остаточной после обжига температуры T_a (°С): 50, 75, 100, 125, 150.

Подстановка этих значений и использование вышеприведенного алгоритма расчета времени позволяют рассчитать время охлаждения крупных зерен концентрата КВК-4 (табл. 6).

Таблица 6. Время охлаждения зерен с условными диаметрами 7,5; 6,5 и 5,5 мм

Table 6. Cooling time of grains with conditional diameters 7,5; 6,5 и 5,5 mm

ΔT_1 , °C	Время t_x , с/Time t_x , s		
	$D_y=7,5$ мм, $\delta=3,75$ мм	$D_y=6,5$ мм, $\delta=3,25$ мм	$D_y=5,5$ мм, $\delta=2,75$ мм
30	4,2	3,21	2,39
55	3,0	2,26	1,62
80	2,29	1,72	1,23
105	1,8	1,37	0,98
130	1,33	1,0	0,72

Как видно из табл. 6, для крупных зерен с $D_y=7,5$ мм при разности температур в центре и на краях $T_a-T_b=150-20=130$ °С достаточным будет время охлаждения $t_x=1,33$ с, что вполне реализуемо в охладителе, а для зерен меньшего размера оно уменьшается до 1,0 и 0,72 с.

На рис. 9 показаны зависимости времени охлаждения крупных зерен от разности температур в центре и периферии чешуек. Они имеют общую тенденцию к снижению t_x при увеличении ΔT_1 . Но важно то, что если для всего массива вспученных зерен задать время охлаждения по максимальным зернам, например – 1,4 с, то более мелкие зерна будут в разной степени переохлажденными с температурами внутри 20, 30, 40 °С. Крупные зерна, находясь в едином массиве с мелким, быстро сравняются с ними за счет кондуктивного теплообмена.

Время охлаждения самого крупного из вспученных зерен t_x должно быть равно времени его движения в канале – 15 охладителя (рис. 1).

Падение одиночного зерна можно описать дифференциальным уравнением:

$$m\ddot{x} = mg - \alpha(v_0 + \dot{x})^2, \quad (8)$$

где m – масса зерна, кг; $\dot{x}$ – скорость его падения, м/с; v_0 – скорость встречного потока воздуха, м/с; α – коэффициент сопротивления, кг/м.

Решение уравнения (8) является тривиальным и позволяет найти зависимость перемещения зерна от времени падения τ , с. Приравняв время охлаждения и падения $t_x=\tau$, несложно найти необходимую высоту канала – 15 охладителя.

Отметим, что процесс охлаждения зерен полностью завершается не в охладителе, а в продуктопроводе – 19 (рис. 1).

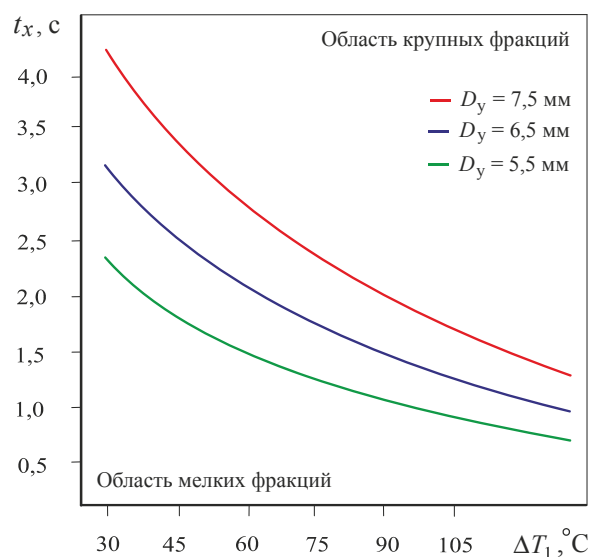


Рис. 9. Зависимости времени охлаждения крупных зерен от разности температур в центре и периферии чешуек

Fig. 9. Dependences of cooling time of large grains on the temperature difference in the center and the periphery of the flakes

Выделение мелкодисперсного вермикулита

Очищенный от мелких частиц вермикулит (рис. 3, в) обладает меньшей плотностью, что повышает его качество, но и сами эти частицы являются ценным вторичным продуктом, который находит применение в производстве строительных и огнеупорных материалов [1]. На рис. 10 показаны два типа вторичного продукта – мелкочешуйчатый (а) и мелкодисперсный (б).

Отбор этих частиц идет не только в охладителе через канал – 13, но и через всасыватели – 4, которые уносят их вместе с горячим воздухом при его прокачке по тепловым камерам – 5, 6 «нулевого» модуля (рис. 2), а накопление происходит в бункере-осадителе – 17 (рис. 1).

Теория отделения мелкодисперсного материала уже рассматривалась в работах авторов, поэтому здесь мы приведем только некоторые опытные данные.

Опыт эксплуатации электрических модульно-спусковых печей показывает, что через всасыватели

собирается около 45 % вторичного продукта, остальное выходит из печи вместе с вермикулитом [23]. Поэтому в рассматриваемом технологическом комплексе охладитель выполняет и вторую функцию – отбор чешуйчатых и мелкодисперсных частиц.

На рис. 11 приведены зависимости суточного объема вторичного продукта $V_{вп}$ от объема вспученного вермикулита $V_{в}$ при 45-процентном сборе по Ковдорскому (КВК) и Татарскому (КВТ) сырью.

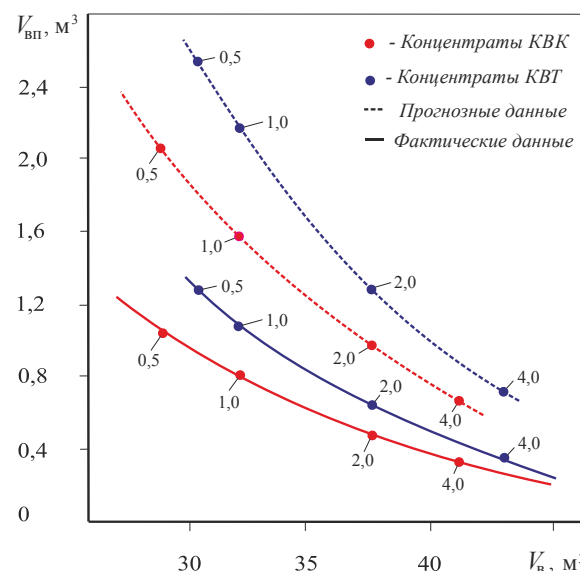


Рис. 11. Зависимость суточного объема вторичных продуктов от объема очищенного вермикулита

Fig. 11. Dependence of a daily volume of secondary products on a volume of purified vermiculite

С учетом производительности опытно-промышленной печи по различным размерным группам концентратов были рассчитаны суточные объемы основного материала, соответствующие объемам вторичных продуктов. При известной массовой доле выделенного вермикулита можно рассчитать снижение его плотности $\gamma_{в}$ за счет выведения из общего массива вторичных продуктов:

$$\gamma'_{в} = \gamma_{в} - \frac{m}{V_{в}}. \quad (9)$$

Используя среднестатистические данные по объемному весу вспученных вермикулитовых про-

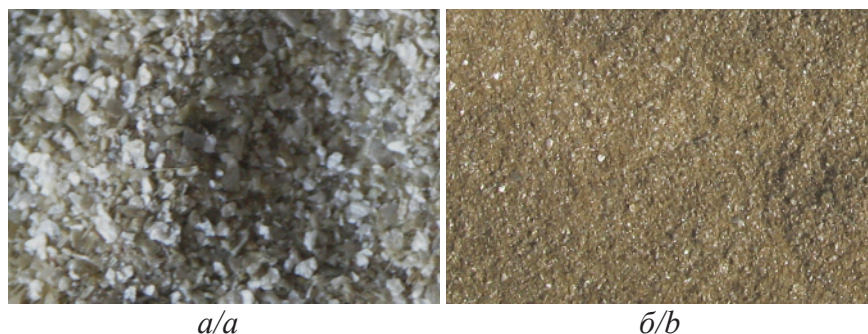


Рис. 10. Вермикулит: а) чешуйчатый; б) мелкодисперсный

Fig. 10. Vermiculite: a) scaly; b) finely dispersed

дуктов [1], в результате вычислений по формуле (9) получаем плотность очищенного продукта $\gamma'_в$, кг/м³ (выборочно):

- Ковдорского:
 $\gamma'_{в(КВТ-1)} = 115,1$ кг/м³;
 $\gamma'_{в(КВТ-2)} = 99,68$ кг/м³;
 $\gamma'_{в(КВТ-4)} = 86,6$ кг/м³;
- Татарского: γ
 $\gamma'_{в(КВТ-1)} = 119,0$ кг/м³;
 $\gamma'_{в(КВТ-2)} = 98,93$ кг/м³.

После выделения вторичных продуктов достигнуто снижение плотности $\gamma_в$ вспученного вермикулита до 3 % для крупных концентратов и до 8,5 % для мелких.

В новом технологическом комплексе за счет сбора вторичных продуктов через систему охлаждения можно прогнозировать его увеличение до 90 %. На рис. 11 показаны графики, примерно соответствующие прогнозу.

Заключение

Технологический комплекс для переработки вермикулитовых концентратов и конгломератов характеризуется целым рядом новых технических решений, направленных на экономию электроэнергии, повышение качества вспученного вермикулита, получение вторичных целевых продуктов – чешуйчатого и мелкодисперсного вермикулита, а также на выделение инертного материала

(песка, каменистого гранулята и др.), который в случае переработки, например, вермикулит-сунгулитовых конгломератов, также может быть ценным материалом.

Усовершенствованная модульно-спусковая печь с так называемым «нулевым» неэлектрическим модулем, работающим за счет эксергии вермикулитовых зерен и частиц инертного материала, позволяет при той же производительности экономить до 15 % электроэнергии и довести удельную энергоемкость обжига до 170–175 мДж/м³ [24].

Система охлаждения обеспечивает повышение прочности вспученных зерен на 19,1 % при одновременном увеличении почти до 90 % (против 45 %) выделения вторичных целевых продуктов – чешуйчатого и мелкодисперсного вермикулита.

Выведение вторичных продуктов и инертного материала значительно снижает насыпную плотность основного целевого продукта, а этот показатель является главным показателем качества.

Следующим этапом в работе по совершенствованию такого технологического комплекса будет привязка к нему новой электрической печи с подвижной подовой платформой, обладающей удельной энергоемкостью обжига вермикулита ~81,6 мДж/м³ [24]. И это потребует системных изменений в конструкции комплекса без потерь всех достигнутых результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuks L., Herdzik-Koniecko I. Vermiculite as a potential component of the engineered barriers in low- and medium-level radioactive waste repositories // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 161. – P. 139–150.
2. Rashad A.M. Vermiculite as a construction material – a short guide for Civil Engineer // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 125. – P. 53–62.
3. Hombostel C. *Construction Materials: Types, Uses, and Applications*. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. – 1040 p.
4. Mucahit Sutcu. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 2819–2827.
5. Kariya J., Ryu J., Kato Y. Development of thermal storage material using vermiculite and calcium hydroxide // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 94. – P. 186–192.
6. *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and used* / Ed. by J.E. Kogal. – Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. – 1529 p.
7. Fan Ding et al. Tuning wettability by controlling the layer charge and structure of organo-vermiculites // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 57. – P. 304–312.
8. Sevim İşı. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 146. – P. 7–13.
9. Sevim İşı, Yavuz İşı. Characterization and comparison of thermal & mechanical properties of vermiculite polyvinylbutyral nanocomposites synthesized by solution casting method // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 151. – P. 189–193.
10. Malandrino M. et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 299. – P. 537–546.
11. Bryanskikh T.V., Kokourov D.V. Energy efficiency of electric furnaces with movable floor in firing of vermiculite concentrates

- of different size groups // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2017. – V. 58. – P. 368–373. DOI: 10.1007/s11148-017-0113-0.
12. Figueiredo S. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs // *Chemosphere*. – 2016. – V. 153. – P. 115–129.
13. Mouzdahir Y. et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment // *Powder Technol.* – 2009. – V. 189. – P. 2–5.
14. Нижегородов А.И., Звездин А.В. Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов. – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2015. – 250 с.
15. Кальянов Н.Н., Мерзляк А.Н. Вермикулит и перлит – пористые заполнители для теплоизоляционных изделий и бетонов. – М.: Гос. изд-во по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 154 с.
16. Китайгородский А.И. Введение в физику. – М.: Наука, 1973 – 688 с.
17. Расчет времени для выравнивания температуры / Вуневре.ру. 2018. URL: <http://vunivere.ru/work27956/page2> (дата обращения 20. 05.2018).
18. Слюда. Теплопроводность // Энциклопедия по машиностроению XXL. Оборудование, материаловедение, механика. URL: <http://mash-xxl.info/info/452250/> (дата обращения 20.05.2018).
19. Слюда. Сравнительные свойства природных и синтетических слюд. 2006–2015. URL: <http://cniga.com.ua/index.files/sluda.htm> (дата обращения 20. 05. 2018).
20. Nizhegorodov A.I., Zvezdin A.V. Study of an electric furnaces physical model for firing vermiculite with a «zero» module // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2016. – V. 57. № 3. – P. 246–251. DOI: 10.1007/s11148-016-9961-2.
21. Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям слюды. – М.: Министерство природных ресурсов РФ, 2005. – 41 с.

22. Производство и применение вермикулита / под ред. проф. Н.А. Попова. – М.: Стройиздат, 1964. – 128 с.
23. Nizhegorodov A.I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – V. 56. – № 4. – P. 361–365.
24. Испытания новой альтернативной электрической печи для обжига вермикулитовых концентратов / А.И. Нижегородов, Т.Б. Брянских, А.Н. Гаврилин, Б.Б. Мойзес и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 4. – С. 142–153.

Поступила 28.08.2018 г.

Информация об авторах

Нижегородов А.И., доктор технических наук, профессор кафедры строительных, дорожных машин и гидравлических систем Иркутского национального исследовательского технического университета.

Гаврилин А.Н., кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мойзес Б.Б., кандидат технических наук, доцент отделения контроля и диагностики Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кувшинов К.А., старший преподаватель отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 666.7; 66.041.3–65:691.365

TECHNOLOGICAL COMPLEX FOR PROCESSING VERMICULITE CONCENTRATES AND CONGLOMERATES

Anatoly I. Nizhegorodov¹,
nastromo_irkutsk@mail.ru

Alexey N. Gavrilin²,
tom-gawral@list.ru

Boris B. Moyzes²,
mbb@tpu.ru

Kirill A. Kuvshinov²,
kuvshinov@tpu.ru

¹ Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov Avenue, Irkutsk, 664074, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance. Vermiculite and vermiculite-based materials have found wide application in many spheres of life: industry, environmental management, fire safety, etc. That's why, the solution of problems related to the improvement of technological processes for heat treating of vermiculite concentrates and conglomerates, especially in the aspect of obtaining high-quality expanded vermiculite, is relevant. The electric modular-trigger furnaces are the foundation for assurance of the resource efficiency of technological processes for expanded vermiculite production. Therefore, the consideration of issues of developing new electric modular-trigger furnaces designs and technological complexes based on them are relevant.

The aim of the research is to develop the technological complex for vermiculite processing, study of specified technological processes and evaluation of their effectiveness.

The research methods are based on the analysis of information sources in the field of research, the synthesis of constructive and technological solutions, parametric and functional description, experimental studies.

Results. The authors have developed a technological complex for processing vermiculite concentrates and conglomerates, taking into account the requirements of energy saving, improving the quality of expanded vermiculite and secondary target products. The modular-trigger furnace was improved. The furnace allows saving up to 15 % of electric power at the same capacity. It was proved that the proposed cooling system provides an increase of the strength of the expanded grains by 19,1 %, an increase to almost 90 % of the release of secondary target products. The main quality indicator – decrease in the poured density of the main target product due to removal of secondary products and inert material – is significantly increased. The authors forecast further works in the aspect of developing a new electric furnace with a movable bottom platform, which has a specific energy capacity for vermiculite heat treating of about 81,6 mJ/m³.

Key words:

Technological complex, electric modular-trigger furnace, non-electric «zero» module, exergy, cooling system, separation system, vermiculite strength, secondary target products, inert material, thermal conductivity.

REFERENCES

1. Fuks L., Herdzik-Koniecko I. Vermiculite as a potential component of the engineered barriers in low- and medium-level radioactive waste repositories. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 161, pp. 139–150.
2. Rashad A.M. Vermiculite as a construction material – a short guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, 2016, vol. 125, pp. 53–62.
3. Hombostel C. *Construction Materials: Types, Uses, and Applications*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1991. 1040 p.
4. Mucahit Sutçun. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 2819–2827.
5. Kariya J., Ryu J., Kato Y. Development of thermal storage material using vermiculite and calcium hydroxide. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 94, pp. 186–192.
6. *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and used*. Ed. by J.E. Kogal. Littleton, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. 1529 p.
7. Fan Ding. Tuning wettability by controlling the layer charge and structure of organo-vermiculites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, vol. 57, pp. 304–312.
8. Sevim İşçi. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 146, pp. 7–13.
9. Sevim İşçi, Yavuz İşçi. Characterization and comparison of thermal & mechanical properties of vermiculite polyvinylbutyral nanocomposites synthesized by solution casting method. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 151, pp. 189–193.
10. Malandrino M. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 299, pp. 537–546.
11. Bryanskikh T.V., Kokourov D.V. Energy efficiency of electric furnaces with movable floor in firing of vermiculite concentrates of different size groups. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017, vol. 58, pp. 368–373. DOI: 10.1007/s11148-017-0113-0.
12. Figueiredo S. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. *Chemosphere*, 2016, vol. 153, pp. 115–129.

13. Mouzdahir Y. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technol.*, 2009, vol. 189, pp. 2–5.
14. Nizhegorodov A.I., Zvezdin A.V. *Energotekhnologicheskie agregaty dlya pererabotki vermikulitovykh kontsentratsiy* [Energy-technology units for processing vermiculite concentrates]. Irkutsk, IrNITU Press, 2015. 250 p.
15. Kalyanov N.N., Merzlyak A.N. *Vermikulit i perlit – poristye zapolniteli dlya teploizolyatsionnykh izdeliy i betonov* [Vermiculite and perlite-porous aggregates for heat-insulating products and concrete]. Moscow, State Publ. house in building, architecture and constructing materials, 1961. 154 p.
16. Kitaygorodskiy A.I. *Vvedenie v fiziku* [Introduction into physics]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 688 p.
17. Raschet vremeni dlya vyravnivaniya temperatury [The calculated time for temperature equalization]. *Vunevere.ru*. 2018. Available at: <http://vunivere.ru/work27956/page2> (accessed 20 May 2018).
18. Slyuda. Teploprovodnost [Mica. Thermal conductivity]. *Entsiklopediya po mashinostroeniyu XXL. Oborudovanie, materialovedenie, mekhanika* [Encyclopedia of mechanical engineering XXL. Equipment, materials science, mechanics]. Available at: <http://mash-xxl.info/info/452250/> (accessed 20 May 2018).
19. Slyuda. Sravnitelnye svoystva prirodnikh i sinteticheskikh slyud [Mica. Comparative properties of natural and synthetic mica]. 2006–2015. Available at: <http://cniga.com.ua/index.files/slyuda.htm> (accessed 20 May 2018).
20. Nizhegorodov A.I., Zvezdin A.V. Study of an electric furnaces physical model for firing vermiculite with a «zero» module. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 246–251. DOI: 10.1007/s11148-016-9961-2.
21. *Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu klassifikatsii zapasov k mestorozhdeniyam slyudy* [Methodical recommendations on application of reserve classification to deposits of mica]. Moscow, Ministerstvo prirodnikh resursov RF Publ., 2005. 41 p.
22. *Proizvodstvo i primeneniye vermikulita* [Production and application of vermiculite]. Ed. by N.A. Popov. Moscow, Stroyizdat Publ., 1964. 128 p.
23. Nizhegorodov A.I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2015, vol. 56, no. 4, pp. 361–365.
24. Nizhegorodov A.I. Testing a new alternative electric furnace for vermiculite concentrates heat treatment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 4, pp. 142–153. In Rus.

Received: 28 August 2018.

Information about the authors

Anatoly I. Nizhegorodov, Dr. Sc., professor, Irkutsk National Research Technical University.

Alexey N. Gavrilin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Boris B. Moyzes, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Kirill A. Kuvshinov, chief lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 54–165.2+624.139

СИТАЛЛЫ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ИНФРАСТРУКТУР С ВЫСОКОЙ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

Мананков Анатолий Васильевич^{1,2},
mav.39@mail.ru

Гасанова Эльгюл Разим кызы¹,
elgyul91@mail.ru

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования обусловлена проблемами эффективности освоения полезных ископаемых Заполярья за счет отказа от ввозимых за тысячи километров строительных материалов (бетонных изделий, кирпича и т. п.). Максимальная удаленность от промышленно-урбанизированных центров в сочетании с крайне суровыми природно-климатическими условиями Крайнего Севера значительно влияют на экономику добычи и экологию территории, где стоимость строительных материалов доходит до 70 % себестоимости нефти и газа. Выход на шельфы арктических морей России и других стран требует инновационных материалов и прорывных технологий, включая строительство искусственных островов и подводных сооружений на шельфе. Для реализации таких прорывных технологий необходимы материалы и конструкции, обладающие многократно большей прочностью и долговечностью.

Цель исследования: разработать на основе сырья Полярного Урала многофункциональные материалы класса «сикам» с уникальным сочетанием физико-механических и химических свойств для передовых технологий.

Объекты исследований: отвалы горные породы базитового ряда золоторудных месторождений Полярного Урала, метасиликатные расплавы, стекла и ситаллы.

Методы исследований: теоретические и экспериментальные исследования исходных сырьевых материалов, расчет состава шихты для метасиликатных ситаллов – нового класса «сикам» (СКС), методы определения основных технологических параметров, изучения основных свойств продукции, методы создания новых инновационных строительных конструкций, методы обоснования технико-экономических показателей. Химический состав исходного сырья определен масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой.

Результаты исследований. Обоснованы исходные составы и установлены физико-химические свойства петроситаллов класса «сикам» из местного сырья золоторудных месторождений Полярного Урала. Показана экономическая эффективность и экологическая целесообразность производства материала на месте с использованием дешевого энергоносителя (попутного газа) в сравнении с ввозимым железобетоном. В особых условиях Арктики этот материал незаменим для производства свайно-эстакадной дорожной конструкции и строительства на ее основе долговечной транспортной инфраструктуры, промышленных и гражданских объектов в условиях вечной мерзлоты и арктического шельфа.

Ключевые слова:

Горные породы Полярного Урала, петроситаллы, изоморфизм, мономинеральность, метасиликаты, субсолидная несмешиваемость, спинодальный распад, сикам, кристаллохимический подход, свайно-эстакадная дорожная конструкция, транспортная, промысловая, гражданская инфраструктура.

Введение

Крайне суровые природно-климатические условия Заполярья (рис. 1) и расширение масштабов освоения его недр с выходом на шельфы арктических морей, где невозможно использование традиционных морских буровых платформ, требуют разработки и применения высокопрочных и высокоэффективных строительных конструкций самого широкого спектра для промышленного, транспортного и гражданского строительства. Неотложная потребность в таких конструкциях и их дорогостоящая доставка с «материка», в свою очередь, сформировали идею значительного снижения себестоимости путем организации их производства на месте использования, из местного сырья и дешевых местных энергоносителей.

Для создания научной базы заполярного материаловедения и строительной отрасли на собственных сырьевых ресурсах Администрация ЯНАО в 2011 г. обратилась к проф. А.В. Мананкову с предложением: исследовать ресурсные возможности, найти местное минеральное сырье и разработать составы и способы получения ситаллы класса «сикам» (СКС).

Историческая справка

Ситаллы – новые конструкционные материалы, появились лишь в середине XX в. при развитии ракетной техники. С тех пор ситаллы становятся инновационными материалами в самых различных сферах. Существует несколько классификаций ситаллов: по составу исходного сырья (петро-



Рис. 1. Дорожные условия: тундра Ямала летом

Fig. 1. Road conditions: the tundra of Yamal in summer

ситаллы, шлакоситаллы, технические ситаллы), по минеральному составу ситаллов (пироксеновые или сикамы, сподуменовые, кордиеритовые, высококремнеземистые, свинецсодержащие и т. п.), по свойствам ситаллов (износостойкие, кислотостойкие, жаропрочные, а также специальные поглощающие тепловые нейтроны и т. п.) [1–5].

В Томской научной школе физической геохимии и минералогии профессора А.В. Мананкова, основанной по инициативе профессора И.К. Баженова, с 1972 г. проводятся фундаментальные и экспериментальные исследования многокомпонентных силикатных систем, разработана петрогеохимическая классификация природного сырья (49 месторождений) и промышленных отходов (26 предприятий) с выделением восьми петрогеохимических классов, что привело к открытию нового 19 класса многофункциональных стеклокристаллических материалов (класса СИКАМ) и технологий их производства [6, 7]. На открытие этого класса материалов имеется Свидетельство на товарный знак № 92355 [8], а также получено около 40 патентов и авторских свидетельств на изобретения. Появление этих материалов уже оказалось востребованным многими отраслями и новой техникой. Важно подчеркнуть, что стала возможной разработка новых малозатратных и высокоэффективных технологий производства новых конструкций, обладающих особенно высокой прочностью и надежностью в экстремальных условиях не только на Земле, но и в космосе [9].

Этот класс представлен тремя подклассами: 1) плотные массивные петро-шлакосикамы метасиликатного состава; 2) вспененные (тепло-звукоизоляционные) пеносикамы и 3) синтетический трансволластонит (массивные изделия любого цвета, текстуры как облицовочный материал и диспергированный до наноразмерных волокон в качестве модифицирующего наполнителя, все более востребованного в современном материаловедении от разметки на дороге до космоса) [2, 7].

Важным свойством массивных СКС является их соответствие твердому раствору со структурой диопсида для условий неравновесной кристаллизации, когда в состав диопсида при $P=1$ атм. может входить до 40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, до 50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ и до 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{TiO}_6$ [10]. Широкий изоморфизм при направленной кристаллизации метасиликатных твердых растворов придает возможность получения наиболее прочных материалов с уникальным сочетанием химической, термической стойкости и высокой сопротивляемости механическому истиранию.

Исходное сырье для СКС может быть различным: 1) магматические горные породы преимущественно с дефицитом в составе кремнезема (ультраосновные, основные интрузивные и эффузивные породы); 2) метаморфические и осадочно-метаморфические горные породы; 3) разнообразные силикатсодержащие промышленные отходы добычи, обогащения и переработки практически любых полезных ископаемых (рудных, нерудных, энергетических каменных углей и т. п.) после извлечения из них дефицитных металлов – от черных и цветных до редких элементов, лантаноидов и актиноидов. По нашим подсчетам в первом приближении, такая стратегия использования минеральных ресурсов позволит сократить на 25 % добычу первичных полезных ископаемых [11].

Для производства вспененного материала – пеносикама, высокоэффективного теплоизоляционного стенового материала, в качестве исходного сырья нами, в первую очередь, исследованы покровные легкоплавкие суглинки (более 30 месторождений), распространенные по долине реки Обь и ее многочисленных притоков от Алтая до Колтогорского месторождения на севере Томской области, т. е. по всей Западно-Сибирской низменности. Новизна подтверждается рядом Российских патентов и Международным патентом на составы и технологии [12]. Новые материалы и конструкции прошли успешные опытно-заводские испытания.

Управление свойствами обеспечивается реализацией разработанного авторами способа расчета исходного химического состава шихты с помощью модуля кислотности-основности, а также автоматизированной технологии управляемого синтеза фрактальной микросферолитовой структуры петроситалла СКС в поле субсолидусной несмесимости. Автоматизация управляемого синтеза петроситалла заключается в разработке кристаллохимической формулы для расчета состава шихты на мономинеральный метасиликатный состав с позиции выявленных пределов изоморфизма [6, 10].

Объектами исследования являются полиморфные модификации цепочечных метасиликатов моноклинной сингонии, формирующихся в неравновесных условиях, моделируемых аттрактором кристаллизации с точками бифуркации.

Предметом исследования, как более детализированной характеристикой объекта, послужили фазовые превращения на стадиях зародышеобразования и роста кристаллов в метасиликатной системе «стекло–кристалл», для выявления особенностей процессов, оптимизации технологических параметров и их влияния на свойства СКС.

Исходные породы и расчет состава шихт для СКС

Широко известно, что наличие местного природного сырья существенно удешевляет производственные затраты на строительные материалы, так как сырье в удельном весе стоимости готовой продукции стеклокристаллических материалов занимает не менее 48 % [3, 7, 13–15]. Далее привозные с материка строительные материалы в сметах строящихся предприятий в условиях Крайнего Севера составляют доминирующую долю всех затрат. Стоимость материалов для дорог III категории составляет 45 млн р/1 км [6, 9, 10].

Авторы статьи опробовали промышленные отходы ряда золоторудных месторождений Полярного Урала. Были выбраны отвальные породы базальт-андезитового ряда (табл. 1), для которых выполнены минералого-петрографические, геохимические и экспериментальные исследования этих горных пород с целью получения из них петроситаллов класса СКС.

Результаты химических анализов – традиционная основа для теоретического конструирования сырьевых композиций ситаллов. Для контроля состава шихты предлагается «модуль кислотности-основности M_k » [16–18]. В настоящее время известен целый ряд новых моделей структуры стекла различного состава и их кристаллизации [19–25]. Разработанный способ расчета состава шихты создан на основе открытых нами механизмов фазовых превращений в субсолидусной области на наноразмерных уровнях структуры стекла и установленных экспериментально пределов изоморфизма при направленной кристаллизации. Модуль кислотности-основности M_k позволяет количественно учитывать поведение амфотерных оксидов Al^{3+} и Fe^{3+} и др., которые могут принимать участие не только в

октаэдрической, но и тетраэдрической подрешётке моноклинных метасиликатов:

$$M_k = \frac{\left[SiO_2 + TiO_2 + \left\{ (Al_2O_3 + Fe_2O_3) - \left[(Na, K)O + +0,5(CaO - MgO - FeO) \right] \right\} \right]}{\left[K_2O + Na_2O + CaO + MgO + +FeO + \Delta(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \right]}, \quad (1)$$

где $\Delta(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ – количество амфотерных оксидов в октаэдрической подрешетке M_2 , равное сумме молекулярных количеств $(Na, K)_2O + 0,5[CaO - (MgO + FeO)]$.

В основе способа заложен принцип изоструктурности и кристаллохимического единства цепочечных метасиликатов в условиях управляемой кристаллизации. Этот принцип реализуется при любых вариациях исходного состава шихты, если выполняется условие: $M_k = 1$. С помощью значения M_k можно учитывать количественно соотношение минеральных фаз, слагающих изоморфные серии, что открывает перспективу создания надежного метода предсказания свойств и качества ситаллов в метасиликатных системах.

Таблица 1. Химические составы отвальных пород золоторудных месторождений

Table 1. Chemical compositions of gold ore deposit dumps

Оксиды Oxides	Базальт Basalt (1)	Основной пикробазальт Main picro- basalt (2)	Низкощелочной андезит Low alkaline andesite (3)	Высокощелочной андезит High alkaline andesite (4)
SiO ₂	48,67	45,08	62,30	57,66
TiO ₂	0,37	0,59	1,05	0,79
Al ₂ O ₃	16,93	14,85	11,98	15,14
Fe ₂ O ₃	5,01	8,54	3,73	2,82
FeO	6,34	7,69	5,51	4,27
MgO+MnO	5,80	7,73	3,05	3,36
CaO	11,84	9,95	5,96	5,11
Na ₂ O	2,00	1,40	1,43	2,93
K ₂ O	0,12	0,17	2,33	2,20
P ₂ O ₅	0,02	0,07	0,12	0,31
H ₂ O	0,28	0,30	0,17	0,38
П.п.п.	2,31	2,74	1,26	4,21
Сумма/Sum	99,69	99,11	98,89	99,18

Экспериментальное изучение механизмов кристаллизации позволило установить прямые и обратные связи химического состава СКС с наноструктурой стекла и кинетикой ситаллизации, а также физико-химическими свойствами. Установлено, что по мере приближения исходной шихты к мономинеральному составу ускоряются процессы зародышеобразования и улучшаются физико-химические свойства материала [26].

Проверка качества исходных составов, конструируемых по формуле (1), осуществляется пересчетом по кислородному методу, т. е. на шесть

Таблица 2. Кристаллохимические формулы петроситаллов

Table 2. Crystallochemical formulas of petrositalls

№ пробы Sample no.	Подрешетки в формуле пироксенов/Sublattices in the pyroxene formula		
	M_2	M_1	R
1	$(Ca_{0,86}Na_{0,13}K_{0,01})$	$(Ca_{0,06}Mg_{0,29}Fe^{+2}_{0,18}Fe^{+3}_{0,13}Al_{0,34})$	$(Si_{1,65}Ti_{0,01}Al_{0,34}) O_6$
2	$(Ca_{0,9}Na_{0,09}K_{0,01})$	$Mg_{0,4}Fe^{+2}_{0,22}Fe^{+3}_{0,22}Al_{0,20}$	$(Si_{1,57}Ti_{0,02}Al_{0,41}) O_6$
3	$(Ca_{0,83}Na_{0,08}K_{0,09})$	$(Ca_{0,4}Mg_{0,13}Fe^{+2}_{0,13}Fe^{+3}_{0,08}Al_{0,25})$	$(Si_{1,81}Ti_{0,02}Al_{0,16}) O_6$
4	$(Ca_{0,74}Na_{0,18}K_{0,09})$	$(Ca_{0,29}Mg_{0,16}Fe^{+2}_{0,11}Fe^{+3}_{0,07}Al_{0,38})$	$(Si_{1,79}Ti_{0,02}Al_{0,18}P_{0,01}) O_6$

Примечание. Номера проб соответствуют номерам в табл. 1.

Note. Sample numbers correspond to the numbers in the table 1.

атомов кислорода с учетом пределов изоморфных замещений в трех подрешетках моноклинных пироксенов M_2 , M_1 и R (табл. 2).

Полученные мономинеральные метасиликаты с обширным полем изоморфных замещений являются наиболее перспективными, поскольку в структуре стекла возникают когерентные наноструктуры [27, 28], которые энергетически связаны друг с другом гармоничными отношениями.

Экспериментальные исследования условий плавления шихт и ситаллизации гомогенных стекол

Подготовленные исходные шихты расплавились до гомогенности в алундовых тиглях в силитовой печи при 1360–1400 °С и времени плавления 1,5–2,0 ч.

Для определения температур зародышеобразования и роста кристаллов, стекла (после закалки и отжига) исследованы с помощью дифференциально-термического метода (ДТА) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1100 °С в лаборатории ЦКП аналитического центра ТГУ (табл. 3).

Таблица 3. Результаты ДТА стекол на основе базитов Полярного Урала

Table 3. Results of glasses DTA based on the basilites of the Polar Urals

№ пробы Sample no.	T_1 , °С	E_1 , мВТ/мг (mW/mg)	T_2 , °С	E_2 , мВТ/мг (mW/mg)
1	723	0,391	905	0,494
2	711	0,423	897	0,812
3	742	0,321	951	0,591
4	727	0,360	964	0,686

Примечание: T_1 – температуры зародышеобразования, T_2 – температуры роста кристаллов, E_1 – энергия активации зародышеобразования, E_2 – энергия роста кристаллов (Аналитик Е.М. Асочакова). Номера 1–4 соответствуют номерам в табл. 2.

Note. T_1 is the nucleation temperatures; T_2 are the crystal growth temperatures; E_1 is the nucleation activation energy; E_2 is the crystal growth energy (Analyst E. Asochakova). Numbers 1–4 correspond to the numbers in the table 2.

Гомогенные стекла (на основе этих данных) подвергались кинетическим исследованиям по авторскому способу [29], позволяющему вычленивать в технологическом процессе кристаллизации с помощью комплекса структурно чувствительных методов изотермическую и нестационарную компо-

ненты фазовых превращений и таким образом получить надежные критерии для технологических параметров всего процесса. Анализ результатов, в частности, показал, что оптимальное время изотермического нагрева на ступенях T_1 и T_2 должно быть в пределах 45 мин.

Используя оптимальные составы шихт и температурно-временные технологические параметры, получены плоские плитки и фасонные изделия стандартных размеров для определения литейно-технологических, механических и др. свойств. Образцы продукции не имеют свилей, признаков деформации. Макроскопически ситаллы обладают однородной текстурой и монотонным цветом в серовато-зеленых тонах. Из них изготовлены препараты для изучения состава СКС оптическими методами, рентгенофазовым анализом (РФА) и т. п.

Минеральный состав, структуры, текстуры и физико-химические свойства петроситаллов класса СКС

Под микроскопом нано-микроструктура однородная, средний размер кристаллов 5–8 мкм (рис. 2).

По результатам РФА метасиликатные петроситаллы соответствуют твердому раствору состава «моноклинные пироксены – β -воластонит» либо чистому диопсиду (рис. 3), либо пироксенам диопсид-геденбергитового ряда (рис. 4), что и определяет, в конечном счете, некоторый разброс в целом достаточно высоких их эксплуатационных свойств (табл. 4).

Микротвердость (Н) определена помощью микроскопа ПМТ-3. Пределы колебания среднестатистических данных $H=750\text{--}920$ кг/мм². На стандартных образцах получены значения механической прочности при сжатии. $\sigma_{сж}=700\text{--}720$ МПа, что в 1,4–2,5 раза выше, чем у каменного литья. Намечается тенденция роста этих свойств при изоморфном замещении Fe^{3+} на Al^{3+} при равном количестве щелочных катионов.

В управлении и особенно при совершенствовании технологических процессов, как отмечено выше, важную роль играют знания особенностей механизмов элементарных стадий процесса кристаллизации. Это обусловлено появлением новых методов и, как следствие, нового экспериментального материала, который не всегда согласуется с тради-

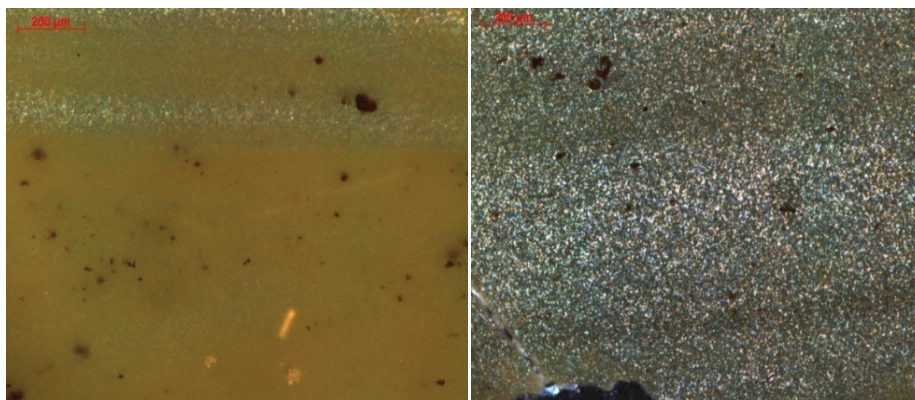


Рис. 2. Зависимость микроструктуры петроситалла от параметров T_1 и T_2 . Слева – 15 мин, справа – 50 мин

Fig. 2. Influence of isothermal heating time at stages T_1 and T_2 on crystallization degree. Left – 15 minutes, right – 50 minutes



Рис. 3. Дифрактограмма петроситалла класса СКС, на основе базальта (№ 1) Полярного Урала (вверху) в сравнении с эталонным диопсидом № 000–41–1370 (внизу)

Fig. 3. X-ray picture of petrosital from sample № 1 (top) and Reference diopside no. 000–41–1370 (bottom)

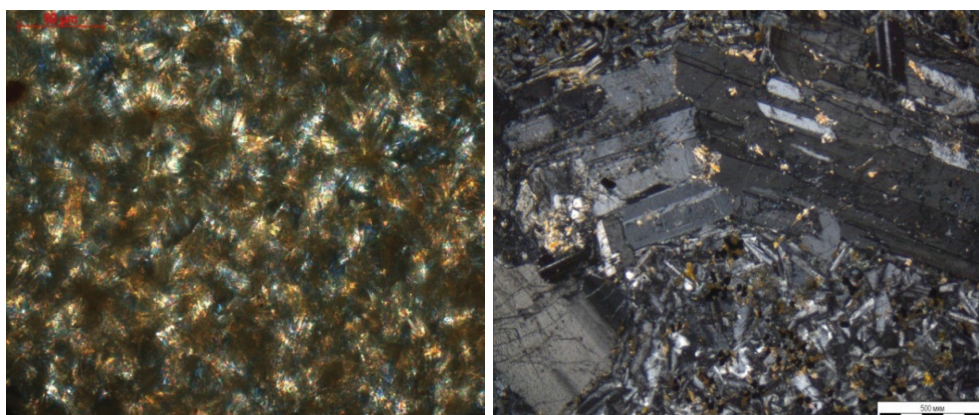


Рис. 4. Микросферолитовая структура петроситалла (слева) и микроструктура исходного пикробазальта (справа)

Fig. 4. Spherulitesubmicrostructure of the sital, obtained at optimal technological parameters (left) in comparison with the original rock: porphyry structure with inclusions of plagioclase in the microallogotriomorphic mass of gabbro-porphyrite (right)

ционными представлениями, а иногда и вовсе не находит в них объяснения. Такая ситуация возникает при описании высоких скоростей диффузии и роста кристаллов СКС [17, 18].

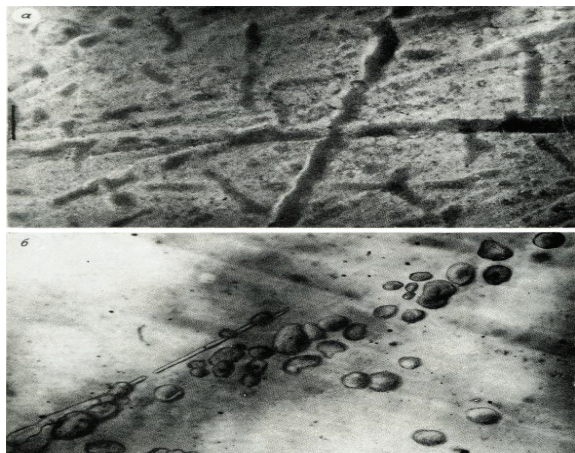


Рис. 5. Динамика формирования субмикроструктуры метастабильного распада на стадии гомогенного зародышеобразования в СКС. Вверху – 10 мин, внизу – 30 мин. Увел. 10000

Fig. 5. Dynamics of submicrostructures of metastable decay formation at the stage of homogeneous nucleation in SCS. Top – 10 minutes, bottom – 50 minutes. Enlarge 10000

Результаты экспериментальных исследований фазовых превращений в системе «стекло–ситалл» позволили выявить механизм субсолидусной метастабильной наноразмерной ликвации на стадии зародышеобразования (рис. 5), а на стадии роста кристаллов наноразмерный гомогенный и субмикрорегетерогенный нуклеационные механизмы. Комплексный эффект этих установленных на на-

ноуровне механизмов фазовых превращений позволил объяснить не укладывающееся до сих пор в теории резкое ускорение процесса ситаллизации. Эти новые механизмы процессов фазовых превращений послужили основой для создания инновационных материалов и технологий, в которых время кристаллизации в системе стекло–кристалл даже по сравнению с передовыми зарубежными технологиями производства ситаллов (США, Японии) сокращается практически на два порядка.

Способ моделирования шихты и производства СКС с заданными и управляемыми свойствами получил научное и экспериментальное обоснование в лабораторных условиях, а масштабное подтверждение – по результатам заводских испытаний на Первоуральском заводе каменного литья и в ТГАСУ, где испытывали плиты размером 4×2×0,25 м и другие материалы.

Сикамы, созданные из минерального сырья Полярного Урала, по физико-химическим свойствам (прочность при изгибе и сжатии, сопротивление истиранию, химическая стойкость к серной кислоте, щелочам, температура начала размягчения и другие показатели) превосходят известные альтернативные материалы (табл. 4).

Из этой же таблицы следует, что применение сикамов значительно удешевляет строительство самых различных сооружений для бурно развивающихся отраслей экономики крайнего Севера. Это касается в первую очередь транспортной и промышленной инфраструктуры с применением петроситалловых дорожных плит, трубопроводов на винтовых сваях, взлетно-посадочных полос аэродромов и военных авиабаз, грузовых и нефтегазовых морских терминалов, портов и пирсов на арктическом побережье, искусственных островов и кустов бурения на болотах, озерах и мелководном

Таблица 4. Основные свойства синтезированных петроситаллов класса «сикам», каменного литья и других конструкционных материалов

Table 4. The main properties of synthesized petrositalts of the class «sikam», stone casting and other construction materials

Показатель (свойство) Indicator (property)	Петроситаллы класса «сикам» Petrositalts, class «Sikam»	Каменное литье* Stone casting*	Бетон* Concrete*	Чугун* Castiron*
Коэффициент линейного расширения (КТР) 10 ⁷ °С ⁻¹ Linear expansion coefficient (LEC) 10 ⁷ °С ⁻¹	65–114	48–100	100	100
Температура начала размягчения, °С Softening temperature, °С	950–1100	900–1050	–	–
Сопротивление истиранию, г/см ² Abrasion resistance, g/cm ²	0,015–0,04	0,02–0,08	–	–
Предел прочности, МПа: при статическом изгибе Strength limit, MPA: with static bending	100–188	47–80	–	280
Предел прочности, МПа: при сжатии Strength limit, MPA: at compression	707–909	250–500	5–60	800–1000
Хим. стойкость Chem. resistance, %: H ₂ SO ₄ NaOH	94,6–99,9 98,0–99,0	99,8 98,5	– –	– –
Стоимость 1 м ³ материалов (р.) Cost of 1 m ³ of materials (rubles)	9000 на заводе петроситаллов в п. Харп, ЯНАО at the Petrosital Plant in the Kharp village, YaNAO	30000	18000–24000 в ЯНАО in YaNAO	112000

Примечание: * – по данным [3].
Note: * according to the data [3].

шельфе с заморозкой основания промплощадок криосваями, а также подводных кессонных буровых станций (типа «подводный колокол»), смонтированных из ситалловых сферических фуллеровых тьюбингов и т. п. [6, 9, 10].

Метасиликатные ситаллы класса «сикамов», благодаря их уникальным свойствам, могут найти эффективное широкое применение не только в Заполярье, но и в любых других регионах России, а также и в других странах. Освоение недр Заполярья и шельфовых зон морей Восточной Арктики – на стартовой линейке. Япония в течение последних пяти лет вложила 58,8 млн \$ в создание промышленной технологии и уже проводит промышленные испытания по добыче природного газа из газогидратов [30].

Экономические аспекты проекта

В последней графе табл. 4 приведены цены материалов. Расчет стоимости 1 м³ петроситалла при массовом производстве взят, исходя из технико-экономических параметров таких традиционных материалов и конструкций, как стеклокристаллические материалы, близкие по технологическим параметрам.

Структура себестоимости 1 м³ петроситалла при массовом производстве включает в себя: сырье и материалы – 40 %, зарплата – 30 %, энергия – 14 %, амортизация – 8 %, прочие расходы – 8 %.

В случае размещения завода по производству петроситалла в п. Харп ЯНАО, стоимость природного газа – 3 тыс. р./тыс. м³ или 50 долл. за тысячу м³ [31]. Расход газа на тепловые процессы около 400 м³ на производство одного кубометра петроситалла, или 1200 р. Исходя из удельных затрат на энергетику, примерная себестоимость 1 м³ петроситалла будет равна 8570 р., что ощутимо для любой экономики.

Применение петроситаллов будет означать переход на новый инновационный уровень нефтегазодобывающих предприятий. Намечается шесть факторов эффективности и интенсификации отрасли [9–11].

- 1) увеличение дохода от роста реализации продукции:
 - ускорения темпов строительства;
 - экономии газа, расходуемого на собственные нужды, и снижения его потерь;
- 2) снижение материальных и энергетических затрат:
 - использования нового оборудования, новых технологий и технологических процессов;
 - инноваций, направленных на снижение расхода материальных ресурсов;
 - использования импортозамещающих материалов;
 - замены используемых в производстве материалов, сырья или полуфабрикатов более дешевыми;
 - оптимизации графиков проведения и методов производства капитального и текущего ремонта;

- уменьшения затрат на капитальный и текущий ремонт объектов инфраструктуры;
 - повышения ремонтпригодности оборудования;
- 3) сокращение затрат живого труда при использовании нового оборудования, новых технологических процессов;
 - 4) экономия времени:
 - увеличения межремонтных периодов;
 - повышения уровня интенсификации производства.
 - 5) экономия капитальных вложений:
 - совершенствования технических, технологических и организационных решений при строительстве зданий, сооружений и объектов;
 - увеличения сроков полезного использования машин, оборудования, транспортных средств и других видов основных фондов;
 - оптимизации корпоративных программ капитального строительства;
 - использования прогрессивных технико-технологических и организационных решений;
 - оптимизации газотранспортных и транспортных потоков;
 - 6) факторы, связанные с повышением качества готовой продукции и изменением цен.

Заключение

1. Получены петроситаллы класса «сикам» из отвальных пород базитового и другого состава трех золоторудных месторождений Полярного Урала, достоверность которых подтверждена опытно-промышленными испытаниями.
2. Теоретически рассчитаны и экспериментально уточнены химические составы и технологические параметры процесса кристаллизации метасиликатных твердых растворов для получения качественных материалов СКС, необходимых для важнейших сегментов экономики Заполярья и Арктики взамен завозимых с «материка».
3. Петроситаллы по совокупности физико-химических свойств превосходят традиционные и аналогичные материалы, поэтому они могут быть использованы в качестве эффективного материала в технологических узлах со специфическими условиями работы. Высокая прочность и сопротивляемость истиранию, огне- и атмосферостойкость, химическая устойчивость делают этот материал долговечным.
4. По примеру развитых стран производство петроситаллов из промышленных отходов может частично решить проблему дефицита природных ресурсов.
5. Петроситаллы и конструкции в виде свай, плит, блоков, купольных сборных элементов в несколько раз дешевле, прочнее и долговечнее, чем конструкции из бетона и металла. Они очень скоро могут найти широкое применение в новой технике и многих отраслях экономики нашей страны и зарубежья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и формообразование при получении стронций-анортитовых и целлюлозных ситаллов // Все материалы. – 2011. – № 8. – С. 1–19.
2. Мананков А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 2. – С. 120–136.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1979. – 359 с.
4. Страд З. Стеклокристаллические материалы / пер. с чеш. И.Н. Князева / под ред. Б.Г. Варшала. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
5. Мананков А.В., Страхов Б.С. Разработка новых композитных строительных конструкций на основе петроситаллов при создании промышленной и транспортной инфраструктуры добычи нефти и газа в Арктических районах // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 2. – С. 167–176.
6. Мананков А.В., Владимиров В.М., Страхов Б.С. Высокопрочные петроситалловые конструкции для работы в особых условиях Арктики // Вестник ТГУ. – 2014. – № 386. – С. 223–233.
7. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 168 с.
8. Свидетельство № 92355 на товарный знак на новый 19 класс-камни искусственные, строительные. Заявка № 118592. Приоритет товарного знака 07.02.1990 г.
9. Гасанова Э.Р., Мананков А.В. К решению проблем бездорожья при добыче полезных ископаемых в особых условиях // Материалы 63-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых (УНТК-2017). – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2017. – С. 64–66.
10. Мананков А.В., Гасанова Э.Р. Петроситаллы для транспортных инфраструктур Крайнего севера и Арктического шельфа // Вестник ТГАСУ. – 2017. – № 6. – С. 161–171.
11. Гасанова Э.Р., Мананков А.В. Петроситалловые строительные конструкции для обеспечения нефте-газодобычи в особых условиях Арктики // Материалы первого рязанского международного Экологического форума «Здоровая окружающая среда – основа безопасности регионов». – Рязань: РГУ имени С.А. Есенина, 2017. – С. 124–136.
12. Мананков А.В., Карауш С.А. Разработка высокорентабельной технологии производства пористых остеклованных блоков // Матер. сб. «Научно-инновационная деятельность Томского государственного архитектурно-строительного университета в 2014 г.». – Томск: ТГАСУ, 2015. – С. 126–127.
13. Materials for boiler pipes surface protection / M.Kh. Rumi, Sh.R. Nurmatov, E.P. Mansurova, M.A. Zufarov, Sh.A. Faiziev, G.V. Voronov, Sh.K. Irmatova // Glass and ceramic. – May 2017. – № 5. – P. 29–33.
14. Chemical resistance of materials based on fused mineral raw materials of Uzbekistan / M.Kh. Rumi, Sh.R. Nurmatov, E.P. Mansurova, M.A. Zufarov, Sh.A. Faiziev // Glass and ceramic. – July 2017. – № 7. – P. 32–36.
15. Минералого-геохимические и экспериментальные исследования синтеза петроситаллов / А.В. Мананков, Д.А. Бычков, Б.С. Страхов, В.М. Яковлев, Н.Е. Быков // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2012. – С. 10–18.
16. Мананков А.В., Владимиров В.М., Страхов Б.С. Механизм структурной организации и модель неравновесной кристаллизации стекол // Стекло и керамика. – 2015. – № 1. – С. 3–10.
17. Manankov A.V., Vladimirov V.M. On the mechanism and thermodynamic modeling of metasilicate glass ceramics crystallization // Glass and ceramic. – 2016. – № 6. – P. 3–7.
18. Mandelbrot B.B. The fractal geometry of nature. – New York: W.H. Freeman and Company, 1982. – 464 p.
19. Schindler M., Berti D., Hochella M.F. Previously unknown mineral-nanomineral relationships with important environmental consequences: the case of chromium release from dissolving silicate minerals // American Mineralogist. – 2017. – № 102 (10). – P. 2142–2145.
20. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics / H. Vigouroux, E. Fargin, A. Fargues, B.L. Garrec, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Mountrichas, E. Kamitsos, S. Lotarev, V. Sigaev // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – № 7. – P. 2080–2086.
21. Medvedev E.F., Min'ko N.I. Silicate glasses permeability to hydrogen // Glass and ceramic. – 2017. – № 1. – P. 3–6.
22. Stookey J.D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practices // Glasstechn. Berichte. – 1959. – № 5. – P. 32.
23. Crystallization of (Na₂O–MgO)–CaO–Al₂O₃–SiO₂ Glassy Systems Formulated from Waste Products / L. Barbieri, A.M. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83. – Iss. 10. – P. 2515–2520.
24. Systematic approach to secondary products implementation in glass-making / N.I. Min'ko, O.A. Dobrinskaya, K.N. Gridyakin, A.S. Bulgakov // Glass and ceramic. – 2017. – № 5. – P. 3–6.
25. Романов Б.М., Мананков А.В., Сазонов А.М. О фазовых и структурных соотношениях в системе энстатит-диопсид при атмосферном давлении // Геология и геофизика. – 1981. – № 10. – С. 67–76.
26. Мананков А.В., Локтюшин А.А. Твердофазное состояние в голографической модели вещества // Актуальные вопросы современной науки: Материалы Международной научно-практической конф. Ч. 1 (4). – Томск: Изд-во Дендра, 2018. – С. 22–52.
27. Мананков А.В., Гасанова Э.Р., Быкова В.В. Физико-химические и технологические аспекты разработки ситаллов нового класса // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 1. – С. 211–222.
28. Способ определения параметров кристаллизации силикатных стекол: пат. РФ. № 4797249/33; опубл. 15.01.93. Бюл. № 2.
29. СТО Газпром РД 1.12–096–2004. Внутрикorporативные правила оценки перспективности НИОКР. 01.10.2008.
30. Мананков А.В., Бычков Д.А., Страхов Б.С. Технико-экономическое обоснование применения новых строительных конструкций и технологий на основе петроситаллов // Россия в Арктике XXI век: среда обитания, общество, освоение. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 200–203.
31. Manankov A.V., Gasanova E.R., Xaritonova N.V. Crystal-Chemical Principles Underlying Monomineralic Composition Calculation for Glass-Ceramics // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – № 9. – P. 40–48.

Поступила 07.07.2018 г.

Информация об авторах

Мананков А.В., доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета; профессор Национального исследовательского Томского государственного университета.

Гасанова Э.Р.к., аспирант Томского государственного архитектурно-строительного университета.

UDC 54–165.2+624.139

SITALS MADE FROM LOCAL RAW MATERIALS FOR INDUSTRIAL INNOVATION INFRASTRUCTURES WITH HIGH TECHNO-ECONOMIC EFFICIENCY IN EXTREME CONDITIONS OF THE FAR NORTH

Anatoliy V. Manankov^{1,2},
mav.39@mail.ru

Elgyul R. Gasanova¹,
elgyul91@mail.ru

¹ Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Square, Tomsk, 634003, Russia.

² National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is determined by the problems of the effective mineral exploration in the Arctic due to refusal to use building materials (concrete products, bricks, etc.) imported from thousands of kilometers away. The maximum distance from industrial-urban centers combined with the extremely severe natural and climatic conditions of the Far North significantly affect the economy of extraction and the ecology of the territory, where the cost of building materials reaches 70 % of the oil and gas cost. The access to the shelves of the Arctic seas of Russia and other countries requires innovative materials and breakthrough technologies, including the construction of artificial islands and underwater structures on the shelf. The implementation of these innovative technologies requires materials and structures with higher strength and durability.

The main aim of the research was to develop multifunctional rock-glass ceramics based on the Polar Urals raw materials with a unique combination of physical, mechanical and chemical properties for advanced technologies.

Objects of researches: dump rocks of the basic rock class of the Polar Urals gold fields, metasilicate melts, glass and sital (glass-ceramics).

Methods of researches: theoretical and experimental studying of raw materials; calculation of the feed composition for metasilicate glass-ceramics – a new class «sikam» (SCS); methods for determining the main technological parameters, studying the basic properties of products, methods for creating new innovative building structures; methods for substantiating technical and economic indicators. The chemical composition of the feedstock is determined by mass spectroscopic methods with inductively coupled plasma.

Research results. The research has substantiated the original compositions and established the physico-chemical properties of rock glass-ceramics from the local raw materials of the Polar Urals gold fields. The research introduces the economic efficiency and environmental usefulness of this material production on site with the use of a cheap energy carrier (associated gas) in comparison with imported reinforced concrete. In special Arctic conditions, this material is indispensable for production of a pile-trestle road structure and construction of a durable transport infrastructure on its basis, industrial and civil facilities in the conditions of permafrost and the Arctic shelf.

Key words:

Rocks of the Polar Urals, rock glass-ceramics, isomorphism, monominerality, metasilicates, subsolidus immiscibility, spinodal decomposition, sikam, crystallochemical approach, pile-trestle road structure, transport, commercial, civil infrastructure.

REFERENCES

1. Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V. Current state of the matter in the field of technology and production of glass-based aluminosilicate systems. Glass Formation, Crystallization and Formation in Preparation of Strontium-Anorthite and Celcine Sital Stalks. *All Materials*, 2011, no. 8, pp. 1–19. In Rus.
2. Manankov A.V. Physicochemical foundations of nanostructured mineralogy in obtaining modern materials. *Bulletin of Tomsk state architecture-building university*, 2012, no. 2 (35), pp. 120–136. In Rus.
3. Pavlushkin N.M. *Osnovy tekhnologii sitallov* [The fundamentals of sital technology]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1979. 340 p.
4. Strnad Z. *Steklokristallicheskie materialy* [Glass-crystal materials]. Translated from Czech by I.N. Knyazeva. Ed. by B.G. Varshal. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988. 256 p.
5. Manankov A.V., Strakhov B.S. Development of new composite building structures based on rock glass-ceramics in creating industrial and transport infrastructure of oil and gas in the Arctic. *Vestnik TGASU*, 2014, no. 2, pp. 167–176. In Rus.
6. Manankov A.V., Vladimirov V.M., Strakhov B.S. Rock glass-ceramics high strength design for working in special conditions in the Arctic. *Bulletin of TSU*, 2014, no. 386, pp. 223–233. In Rus.
7. Manankov A.V., Goryukhin E.Ya., Loktyushin A.A. *Vollastonitovy, piroksenovye i drugie materialy iz promyshlennykh otkhodov i nedefitsitnogo prirodnogo syr'ya* [Wollastonite, pyroxene and other materials from industrial waste and non-deficient natural raw materials]. Tomsk, Tomsk State University Press, 2002. 168 p.
8. *Tovarny znak na novy 19 klass – kamni iskusstvennye, stroitelnye. Svidetelstvo № 92355* [Certificate No. 92355 for trademark for new 19 class – artificial stones, construction]. Zayavka № 118592 [Application No. 118592]. Priority of the trademark on 07.02.1990.
9. Gasanova E.R., Manankov A.V. K resheniyu problem bezdorozh'ya pri dobyche poleznykh iskopayemykh v osobykh usloviyakh [On solution of off-road problems in extraction of minerals in special conditions]. *Materialy 63-y universitetskoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh* [Proc. of the 63rd University scientific and technical conference of students and young scientists (UNTC-2017)]. Tomsk, 2017. pp. 64–66.
10. Manankov A.V., Gasanova E.R. Rock glass-ceramics for transport infrastructures of the Far North and the Arctic shelf. *Vestnik TGASU*, 2017, no. 6, pp. 161–171. In Rus.
11. Gasanova E.R., Manakov A.V. Petrositallovyye stroitelnye konstruktsii dlya obespecheniya nefte-gazodobychi v osobykh usloviyakh Arktiki [Rock glass-ceramics building construction for oil and gas production in special conditions of the Arctic]. *Zdorova-*

- ya okruzhayushchaya sreda – osnova bezopasnosti regionov. *Materialy pervogo ryazanskogo mezhdunarodnogo ekologicheskogo foruma* [Healthy environment is the basis of regional security. Materials of the first Ryazan international Environmental forum]. Ryazan, RSU named after S.A. Esenin, 2017. pp. 124–136. In Rus.
12. Manankov B.A., Karaush S.A. Razrabotka vysokorentabelnoy tekhnologii proizvodstva poristyykh ostecklovannykh blokov [Development of highly profitable technique for producing porous vitrified blocks]. *Materialy sbornika. Nauchno-innovatsionnaya deyatel'nost' Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta v 2014 g.* [Materials of reference book. Scientific and innovative activity of the Tomsk state architecture-building university in 2014]. Tomsk, TGASU Press, 2015. pp. 126–127.
13. Rumi M.Kh., Nurmatov Sh.R., Mansurova E.P., Zufarov M.A., Faiziev Sh.A., Voronov G.V., Irmatova Sh.K. Materials for boiler pipes surface protection. *Glass and ceramic*, 2017, no. 5, pp. 29–33.
14. Rumi M.Kh., Nurmatov Sh.R., Mansurova E.P., Zufarov M.A., Faiziev Sh.A. Chemical resistance of materials based on fused mineral raw materials of Uzbekistan. *Glass and ceramic*, 2017, no. 7, pp. 32–36.
15. Manankov A.V., Bychkov D.A., Strakhov B.S., Yakovlev V.M., Bykov N.E. Mineralogo-geokhimicheskie i eksperimentalnye issledovaniya sinteza petrositallov [Mineralogical-geochemical and experimental study of synthesis of rock glass-ceramics]. *Mineralogiya, geokhimiya i poleznye iskopaemye Azii* [Mineralogy, Geochemistry and minerals of Asia]. Tomsk, Tomsk State University Press, 2012. pp. 10–18.
16. Manankov A.V., Vladimirov V.M., Strakhov B.S. Mechanism of structural organization and model of nonequilibrium crystallization of glasses. *Glass and ceramics*, 2015, no. 1, pp. 3–10.
17. Manankov A.V., Vladimirov V.M. Mechanism and construction of a thermodynamic model for crystallization of sialites of a meta-silicate composition. *Glass and ceramics*, 2016, no. 6, pp. 3–8.
18. Mandelbrot B.B. *The fractal geometry of nature*. New York, W.H. Freeman and Company, 1982. 464 p.
19. Schindler M., Berti D., Hochella M.F. Previously unknown mineral-nanomineral relationships with important environmental consequences: The case of chromium release from dissolving silicate minerals. *American Mineralogist*, 2017, no. 102 (10), pp. 2142–2145.
20. Vigouroux H., Fargin E., Fargues A., Garrec B.L., Dussauze M., Rodriguez V., Adamietz F., Mountrichas G., Kamitsos E., Lotarev S., Sigaev V. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, no. 7, pp. 2080–2086.
21. Medvedev E.F., Min'ko N.I. Silicate glasses permeability to hydrogen. *Glass and ceramic*, 2017, no. 1, pp. 3–6.
22. Stookey J.D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practices. *Glasstechn. Berichte*, 1959, no. 5, p. 32.
23. Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I., Leonelli C. Crystallization of (Na₂O–MgO)–CaO–Al₂O₃–SiO₂ Glassy Systems Formulated from Waste Products. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, Iss. 10, pp. 2515–2520.
24. Min'ko N.I., Dobrinskaya O.A., Gridyakin K.N., Bulgakov A.S. Systematic approach to secondary products implementation in glass-making. *Glass and ceramic*, 2017, no. 5, pp. 3–6.
25. Romanov B.M., Manakov A.V., Sazonov A.M. About phase and structural relationships in the enstatite-diopside system at atmospheric pressure. *Russian Geology and Geophysics*, 1981, no. 10, pp. 67–76. In Rus.
26. Manankov A.V., Laktyushin A.A. Tverdogaznoe sostoyanie v logograficheskoy modeli veshchestva [Solid state in a holographic model of a substance]. *Aktualnye voprosy sovremennoy nauki. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Topical issues of modern science. Materials of International scientific-practical conference]. Tomsk, Dendra Publ., 2018. P. 1 (4), pp. 22–52.
27. Manankov A.V., Gasanova E.R., Bikova V.V. Physico-chemical and technological aspects of development of new class sialts. *Proceeding of VSUET*, 2018, vol. 80, no. 1, pp. 211–222. In Rus.
28. Manakov A.V., Laktyushin A.A. *Sposob opredeleniya parametrov kristallizatsii silikatnykh stekol* [Method of definition of silicate glasses crystallization parameters]. Patent RF no. 4797249/33, 1993.
29. *STO Gazprom RD 1.12–096–2004. Vnutrikorporativnye pravila otsenki perspektivnosti NIOKR* [Internal rules for assessing the prospects of R&D]. 01.10.2008.
30. Manankov A.V., Bychkov D.A., Strakhov B.S. Tekhniko-ekonomicheskoe obosnovanie primeneniya novykh stroitel'nykh konstruktiv i tekhnologiy na osnove petrositallov [Feasibility study of application of new building structures and technologies on the basis of rock glass-ceramics]. *Rossiya v Arktike XXI vek: sreda obitaniya, obshchestvo, osvoenie* [Russia in the Arctic of the XXI century: environment, society, development]. Tomsk, TPU Publ. house, 2012. pp. 200–203.
31. Manankov A.V., Gasanova E.R., Kharitonova N.V. Crystal-Chemical Principles Underlying Monomineralic Composition Calculation for Glass-Ceramics. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 9, pp. 40–48.

Received: 7 July 2018.

Information about the authors

Anatoliy V. Manankov, Dr. Sc., professor, Tomsk State University of Architecture and Building; professor National Research Tomsk State University.

Elgyul R. Gasanova, post-graduate student, Tomsk State University of Architecture and Building.

УДК 544.45.452.2

СИНТЕЗ НИТРИДА НИОБИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ

Чудинова Александра Олеговна¹,
chudinova.1509@mail.ru

Ильин Александр Петрович¹,
genchem@mail.ru

Роот Людмила Олеговна¹,
tolbanova@mail.ru

Мостовщиков Андрей Владимирович¹,
avmost@tpu.ru

Беспалова Екатерина Александровна²,
katena.bespalova9570@gmail.com

Атулиа Манурадж³,
atulyamanuraj@gmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Россия, 659305, г. Бийск, ул. Имени Героя Советского Союза Трофимова, 27.

³ Индийский технологический институт,
Индия, г. Канпур, 208 016, У.П.

Актуальность. Получение тугоплавких нитридов в воздухе в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов представляет практический интерес для материаловедения и для теории реакционной способности воздуха при высоких температурах. Такой синтез является наименее энергозатратным и не требует сложного оборудования. Для протекания синтеза необходим только нагрев исходной шихты, затем процесс протекает самопроизвольно. Синтез нитридосодержащих продуктов в воздухе с использованием атмосферного азота при нормальных условиях представляет интерес для получения новых видов керамики, добавок в обрабатывающий инструмент, для дисперсного упрочнения полимерных и композиционных материалов.

Цель исследования: экспериментально определить состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе.

Объект: порошок, содержащий нитрид ниобия, полученный при сжигании смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе.

Методы: рентгенофазовый анализ (дифрактометр Дифрей-401), дифференциальный термический анализ (термоанализатор SDT Q600, фирма Instrument). На основании результатов дифференциального термического анализа были рассчитаны четыре параметра активности смесей: температура начала окисления ($t_{\text{ок}}$, °C), степень окисленности (α , %), максимальная скорость окисления (v_{max} , мг/мин), удельный тепловой эффект (ΔH , Дж/г). Рентгенофазовый анализ использовали для изучения фазового состава продуктов окисления.

Результаты. Процесс горения смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе протекал в две стадии с формированием нитрида ниобия Nb_2N . Согласно рентгенофазовому анализу, выход нитрида ниобия в продукте сгорания смеси НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5=3:1$ в мольном соотношении (при массе смесей НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5=2,64:1,36$) достигал максимума и составлял 47 отн. %. Расчет изобарно-изотермического потенциала показал, что нитрид ниобия должен окисляться кислородом воздуха. Причиной стабилизации кристаллической фазы Nb_2N является дезактивация кислорода воздуха излучением горящего нанопорошка алюминия.

Ключевые слова:

Нитрид ниобия, тепловой взрыв, нанопорошок, алюминий, азот воздуха, рентгенофазовый анализ, дифференциальный анализ, нитрид алюминия, параметры активности.

Введение

Оксид ниобия (Nb_2O_5) является продуктом первичной переработки минерального сырья в металлургический ниобий и является полезным компонентом специальных сталей [1]. Рост промышленного

потенциала РФ связан с глубокой переработкой минеральных ресурсов и, в частности, с получением нитридов ниобия. Ранее было экспериментально показано, что при сжигании смесей нанопорошка алюминия с оксидами титана, циркония и гаф-

ния в воздухе в продуктах сгорания стабилизировались соответствующие нитриды с общей формулой MeN [2]. Для элементов V группы Периодической системы аналогичные эксперименты не проводились.

При окислении порошкообразного ниобия при нагревании в воздухе в продуктах окисления была обнаружена кристаллическая фаза нитрида ниобия [1]. Получение тугоплавких нитридов в воздухе в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов представляет практический интерес для материаловедения и для теории реакционной способности воздуха при высоких температурах [3–7].

Процесс сжигания свободно насыпанной навески проводится с помощью инициирования горения при атмосферном давлении [8]. Такой синтез является наименее энергозатратным и не требует сложного оборудования. Для протекания синтеза необходим только нагрев исходной шихты, затем процесс протекает самопроизвольно [9, 10].

Целью настоящей работы является экспериментальное определение состава продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе.

Методики экспериментов и характеристики веществ

В работе использовался нанопорошок (НП) алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников [2]. Нанопорошок алюминия, полученный в среде аргона, является пирофорным, т. е. воспламеняется при контакте с воздухом. Его пассивировали медленным окислением малыми добавками воздуха [11–15]. Нанопорошок алюминия характеризовался следующими параметрами активности: температура начала окисления 400 °С; степень окисленности 47,3 %; максимальная скорость окисления 0,19 мас. %/°С; удельный тепловой эффект 8,8 кДж/г. В эксперименте использовали промышленный порошок пентаоксида ниобия с содержанием пентаоксида ниобия в порошке более чем 99 мас. % со средним диаметром частиц 20–40 мкм.

Массы образцов подбирались таким образом, чтобы горение смесей было устойчивым с достаточным количеством продуктов сгорания для проведения последующих физико-химических анализов (табл. 1) [16–18].

С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) диагностировали исходные смеси порошков (НП Al, Nb_2O_5). Это позволяет определить скорость окисления и степень превращения при определенных температурах.

Исходные смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия, используя термоанализатор STD Q600, проверяли на пирофорность путем расчета по ДТА четырех параметров активности [3]: температура начала окисления ($t_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления (v_{max} , мг/мин), степень превращения (степень окисленности) нанопорошка в определенном температурном интервале

(α , %), удельный тепловой эффект ($\Delta H/\Delta t$, кДж/г) [3]. Все приготовленные смеси имеют температуру начала окисления выше 300 °С, поэтому они не пирофорны (табл. 2) и их приготовление не требует особых мер предосторожности.

Таблица 1. Состав исследуемых смесей НП Al с пентаоксидом ниобия

Table 1. Composition of the investigated mixtures of NP Al with niobium pentoxide

№ образца Sample no.	Состав образца, мас. части Sample composition, wt. parts		Соотношение НП Al: Nb_2O_5 , мольное Ratio NP Al: Nb_2O_5 , molar	Массовая доля НП Al в смеси, % Mass frac- tion of NP Al in the mixture, %
	Масса НП Al, г Weight of NP Al, g	Масса порош- ка Nb_2O_5 , г Weight of pow- der NP Nb_2O_5 , g		
1	1,60	2,40	2:1	40
2	2,06	1,94	3:1	51
3	2,64	1,36	4:1	66
4	2,80	1,20	5:1	70
5 – NP Al	0,00	4,00	–	100

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка, используя дифрактометр «Дифрей-401» с анодом из железа. Длина волны излучения анода $\lambda(Fe_{K\alpha})=0,193$ нм [4].

Обработку рентгенограмм проводили по стандартному методу сравнения рефлексов рентгенограмм исследуемых образцов с рентгенограммами из базы данных картотеки ASTM (Американское общество испытаний материалов). Необходимым минимальным критерием отбора присутствующих фаз являлось совпадение минимум с тремя наиболее интенсивными рефлексами эталона.

Результаты экспериментов

На основе данных дифференциального термического анализа была оценена реакционная способность исходного нанопорошка алюминия и исследуемых смесей. Типичная термограмма представлена на рис. 1.

Были записаны термограммы, и рассчитаны четыре параметра активности исследуемых смесей [13–21]. Благодаря методу дифференциального термического анализа, были рассчитано четыре параметра химической активности, позволяющие характеризовать свойства нанопорошка (табл. 2).

С ростом содержания нанопорошка алюминия наблюдалось повышение температуры начала окисления ($T_{н.о.}$), исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (табл. 2), с 310 до 410 °С. При этом происходило увеличение степени окисленности с 26,06 до 40,69 % и максимальной скорости окисления с 0,03 до 0,18 мас. %. Также при анализе полученных данных было установлено закономерное увеличение удельного теплового эффекта смесей с 2960,06 до 5238,12 Дж/г при увеличении содержания нанопорошка алюминия в смесях.

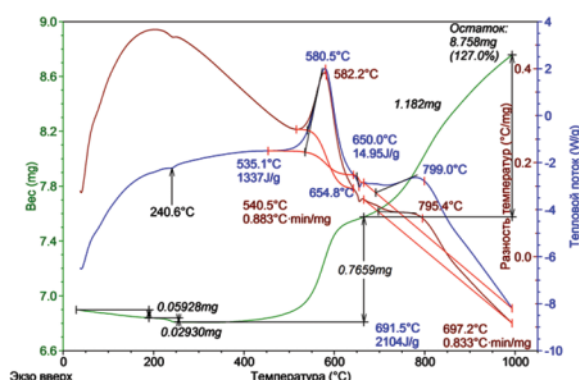


Рис. 1. Термограмма смеси нанопорошка алюминия с порошком пентаоксида ниобия (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин, масса навески – 8,758 мг, НП Al:Nb₂O₅=3:1)

Fig. 1. Thermogram of aluminum nanopowder and niobium pentoxide mixture (air, heating rate 10 °C/min, sample weight is 8,758 mg, NP Al:Nb₂O₅=3:1)

Таблица 2. Параметры активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

Table 2. Parameters of niobium pentoxide and aluminum nanopowder mixtures activity

№ образца Sample no.	$T_{н.о.}/T_{п.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \text{мас. \% / c}$ $V_{\text{max}}, \text{wt. \% / s}$	$\Delta H, \text{кДж/г Al}$ $\Delta H, \text{kJ/g Al}$
1	310	26,06	0,03	2,9
2	400	31,64	0,08	3,4
3	330	46,50	0,19	6,1
4	410	40,69	0,18	5,2
5	400	47,3	0,19	8,8

На рис. 2 представлена рентгенограмма продуктов сгорания образца № 2 (табл. 1). Данные для определения кристаллических фаз были взяты из международной картотеки ASTM. При увеличении содержания НП Al в продуктах сгорания присутствуют фазы Nb₂N и Al₂O₃ (рис. 2). На рентгенограмме рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 100 % фазы нитрида ниобия (рис. 2) (международная картотека PDF № 391398).

Исследованы продукты сгорания в жидком азоте в смесях компактированных образцов нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия. Газопроницаемость образцов (масса каждого образца была 3 г) при гетерогенном горении систем «металл–газ» имеет большое значение. Давление компактирования влияет на величину пористости образца. Поэтому в дальнейшем образцы компактированы небольшим усилием $P=25$ кПа.

За счёт высокотемпературного связывания азота воздуха в газовой фазе и последовательного вытеснения кислорода азотом из γ -оксида алюминия происходит процесс формирования нитрида алю-

миния. Эти результаты не противоречат ранее предложенному механизму горения нанопорошка алюминия в воздухе [22, 23]. Одновременно формирование фазы AlN происходит путем прямого взаимодействия алюминия с азотом.

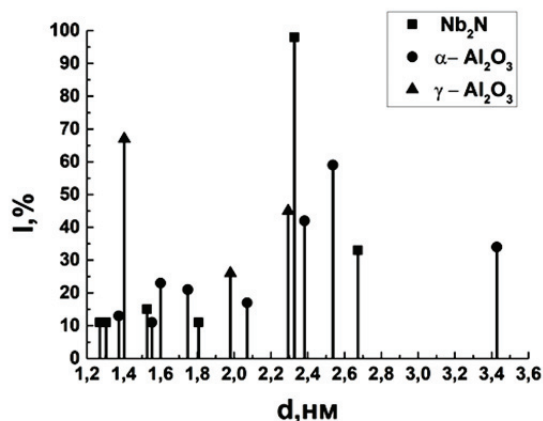


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (массовое соотношение НП Al:Nb₂O₅=3:1)

Fig. 2. X-ray diagram of combustion products of niobium pentoxide and aluminum nanopowder mixture (NP Al:Nb₂O₅=3:1)

Заключение

Предложен способ синтеза тугоплавкого нитрида ниобия Nb₂N сжиганием смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия Nb₂O₅. Процесс сжигания проводится с помощью инициирования горения свободно насыпанной навески при атмосферном давлении.

1. Формирование нитрида ниобия в присутствии кислорода происходит в условиях теплового взрыва, при котором происходит нетепловой процесс дезактивации триплетного кислорода путем его перевода в неактивное синглетное состояние [24].
2. Вероятно, что Nb₂N является наиболее термически устойчивым нитридом среди соединений ниобия с азотом.

Выводы

1. Максимальный выход нитрида ниобия Nb₂N в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе характерен для смеси НП Al:Nb₂O₅=3:1.
2. При горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (массовое соотношение НП Al:Nb₂O₅=3:1) в режиме теплового взрыва в составе продуктов сгорания содержание фазы нитрида ниобия достигает 47 отн. %.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект № 11.1928.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Niobium // Japanese Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 64. – № 5. – P. 353–367.
2. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. – 274 с.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 218 с.
4. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
5. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
6. Химическая технология ниобия и тантала / А.А. Маслов, Р.В. Оствальд, В.В. Шагало, Е.С. Маслова, Ю.С. Горенюк. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 97 с.
7. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин и др. – М.: Металлургия, 1990. – 295 с.
8. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 377 с.
9. Лорян В.Э., Боровинская И.П. О горении алюминия в азоте // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 45–54.
10. Физика и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах / под ред. А.А. Громова. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 322 с.
11. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Булатов М.А. О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1998. – № 1. – С. 45–49.
12. Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми / пер. с японск. – М.: Мир, 1998. – 247 с.
13. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects // Progress in Materials Science. – 2016. – V. 80. – P. 1–37.
14. Zakorzhevsky V.V. Aluminum Nitride // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis History, Theory, Technology, and Products. – Elsevier Science, 2017. – P. 16–18.
15. Nitrogen transfer properties in tantalum nitride based materials / S. Laassiri, C.D. Zeinalipour-Yazdi, C.R.A. Catlow, J.S.J. Hargreaves // Catalysis Today. – 15 May 2017. – V. 286. – P. 147–154.
16. Facile synthesis of powder-based processing of porous aluminum nitride / Kyungju Nam, Kicheol Hong, Hyeji Park, Heeman Choe // Journal of the European Ceramic Society. – April 2018. – V. 38. – Iss. 4. – P. 1164–1169.
17. Ognjanović S.M., Winterer M. Optimizing particle characteristics of nanocrystalline aluminum nitride // Powder Technology. – 15 February 2018. – V. 326. – P. 488–497.
18. Yamane H., DiSalvo F.J. Sodium flux synthesis of nitrides // Progress in Solid State Chemistry. – September 2018. – V. 51. – P. 27–40.
19. On the synthesis of lithium boron nitride (Li_3BN_2) / K. Sahni, M. Ashuri, S. Emani, J.A. Kaduk, K. Németh, L.L. Shaw // Ceramics International. – May 2018. – V. 44. – Iss. 7. – P. 7734–7740.
20. Synthesis and electrocatalytic performance of spherical core-shell tantalum (oxy) nitride nitrided carbon composites in the oxygen reduction reaction / M. Wassner, M. Eckardt, C. Gebauer, G.R. Bourret, N. Hüsing, R.J. Behm // Electrochimica Acta. – 10 February 2017. – V. 227. – P. 367–381.
21. Activated reaction synthesis of silicon oxynitride from silica and silicon nitride / J. Fruhstorfer, F. Kerber, Ch. Weigelt, K. Moritz, Ch.G. Aneziris // Ceramics International. – May 2018. – V. 44. – Iss. 7. – P. 8467–8475.
22. Low-temperature synthesis of tantalum carbide by facile one-pot reaction / Jinming Jiang, Song Wang, Wei Li, Zhaohui Chen // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 7118–7124.
23. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин и др. / под. ред. А.А. Громова. – Томск: Дельта-план, 2008. – 382 с.
24. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.

Поступила 18.06.2018 г.

Информация об авторах

Чудинова А.О., аспирант отделения естественных наук Школа базового инженерного образования Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ильин А.П., доктор физико-математических наук, профессор отделения естественных наук Школы базового инженерного образования Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Роот Л.О., кандидат технических наук, доцент отделения естественных наук Школы базового инженерного образования Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мостовщиков А.В., кандидат технических наук, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологий Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Беспалова Е.А., студентка Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Манурадж А., студент Индийского технологического института.

UDC 544.45.452.2

SYNTHESIS OF NIOBIUM NITRIDE IN CONDITIONS OF HEAT EXPLOSION OF ALUMINUM NANOPOWDER AND NIOBIUM PENTOXIDE MIXTURES

Alexandra O. Chudinova¹,
chudinova.1509@mail.ru

Alexander P. Ilyin¹,
genchem@mail.ru

Lyudmila O. Root¹,
tolbanova@mail.ru

Andrey V. Mostovshchikov¹,
avmost@tpu.ru

Ekaterina A. Bespalova²,
katena.bespalova9570@gmail.com

Atulya Manuraj³,
atulyamanuraj@gmail.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Biysk technological Institute (branch) I.I. Polzunov Altai State Technical University,
27, Geroi Sovetskogo Soyuza Trofimov street, Biysk, 659305, Russia.

³ Indian Institute of Technology,
208 016, Kanpur, U.P., India.

The relevance. The preparation of refractory nitrides in the air under the conditions of thermal explosion of aluminum nanopowder mixtures with metal oxides presents practical interest both for materials science and for the theory of the reactivity of air at high temperatures. This synthesis is the least energy-intensive, and it does not require complicated equipment. Only the heating of the initial charge is necessary for synthesis, then the process proceeds spontaneously.

The main aim of the research is to determine experimentally the composition of combustion products of aluminum nanopowder mixtures with niobium pentoxide in the air, to substantiate theoretically the stabilization of niobium nitride Nb₂N in the air.

Object: powder containing niobium nitride obtained by burning a mixture of aluminum nanopowder with niobium pentoxide in the air.

Methods: x-ray analysis (diffractometer Difrey-401), differential thermal analysis SDT Q600 Instrument company. On the basis of the results of the differential thermal analysis the authors have calculated four parameters of the mixtures activity: temperature of oxidation beginning ($t_{\text{st,ox}}$, °C), oxidation degree (α , %), maximal oxidation speed (v_{max} , mg/min), specific thermal effect (ΔH , J/g). X-ray analysis was used for investigating crystal structure of oxidation ending products.

Results. Combustion of mixtures of aluminum nanopowder with niobium pentoxide in the air proceeded in two stages with formation of niobium nitride Nb₂N. According to the x-ray analysis in the combustion products, the mixture of NP Al:Nb₂O₅=3:1 reached maximum of 47 rel. %. The calculation of the isobaric-isothermal potential showed that niobium nitride should be oxidized by air oxygen. The reason of stabilization of Nb₂N crystalline phase is the air oxygen deactivation by emission of burning aluminum nanopowder.

Key words:

Niobium nitride, thermal explosion, nanopowder, aluminum, air nitrogen, X-ray analysis, differential thermal analysis, aluminum nitride, parameters of activity.

The research was supported by the State Task «Nauka», project no. 11.1928.2017/4.6.

REFERENCES

1. Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Niobium [Structure of niobium nitride]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1965, vol. 64, no. 5, pp. 353–367.
2. Nazarenko O.B., Ilin A.P., Tikhonov D.V. *Elektricheskiy vzryv provodnikov. Poluchenie nanoporoshkov metallov i tugoplavkikh nemetallicheskih soedineniy* [Wire electrical explosion. Metal and refractory nonmetal compounds nanopowders production]. Saarbrücken, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. 274 p.
3. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal analysis methods]. Moscow, Mir Publ., 1978. 218 p.
4. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovy analiz* [X-ray diffraction analysis]. Moscow, MGU Publ., 1976. 232 p.
5. Tot L. *Karbidy i nitridy perekhodnykh metallov* [Carbides and nitrides of transition metals]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1974. 294 p.

6. Maslov A.A., Ostvald R.V., Shagalov V.V., Maslova E.S., Gorenyuk Yu.S. *Khimicheskaya tekhnologiya niobiya i tantala* [Chemical technology of niobium and tantalum]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2010. 97 p.
7. Zelikman A.N., Korshunov B.G., Elyutin A.V. *Nioby i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgiy Publ., 1990. 295 p.
8. Samsonov G.V. *Nitridy* [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1969. 390 p.
9. Laurjan V.É., Borovinskaya I.P. O gorenii alyuminiya v azote [On aluminum combustion in nitrogen]. *Physics of combustion and explosion*, 2003, vol. 39, no. 5, pp. 45–54.
10. *Fizika i khimiya goreniiya nanoporoshkov metallov v azotso-derzhashchikh gazovykh sredakh* [Physics and Chemistry of Combustion of Metal Nanopowders in Nitrogen-Containing Gas Media]. Ed. by A.A. Gromov. Tomsk, Tomsk University Publ. house, 2007. 322 p.
11. Shevchenko V.G., Kononenko V.I., Bulatov M.A. O mekhanizme okisleniya poroshkoobraznykh metallov v protsesse ikh nagrevaniya na vozdukh [On the mechanism of oxidation of powdered metals at their heating in air]. *Physics of Combustion and Explosion*, 1998, no. 1, pp. 45–49.
12. *Khimiya sinteza szhiganiem* [Chemistry of synthesis by burning]. Ed. by M. Koizumi. Translated from Japanese. Moscow, Mir Publ., 1998. 247 p.
13. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 2016, vol. 80, pp. 1–37.
14. Zakorzhvsky V.V. Aluminum Nitride. *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis History, Theory, Technology, and Products*. Elsevier, 2017. pp. 16–18.
15. Laassiri S., Zeinalipour-Yazdi C.D., Catlow C.R.A., Hargreaves J.S.J. Nitrogen transfer properties in tantalum nitride based materials. *Catalysis Today*, 15 May 2017, vol. 286, pp. 147–154.
16. Kyungju Nam, Kicheol Hong, Hyeji Park, Heeman Choe. Facile synthesis of powder-based processing of porous aluminum nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, April 2018, vol. 38, Iss. 4, pp. 1164–1169.
17. Ognjanović S.M., Winterer M. Optimizing particle characteristics of nanocrystalline aluminum nitride. *Powder Technology*, 15 February 2018, vol. 326, pp. 488–497.
18. Yamane H., DiSalvo F.J. Sodium flux synthesis of nitrides. *Progress in Solid State Chemistry*, September 2018, vol. 51, pp. 27–40.
19. Sahni K., Ashuri M., Emani S., Kaduk J.A., Németh K., Shaw L.L. On the synthesis of lithium boron nitride (Li_3BN_2). *Ceramics International*, May 2018, vol. 44, Iss. 7, pp. 7734–7740.
20. Wassner M., Eckardt M., Gebauer C., Bourret G.R., Hüsing N., Behm R.J. Synthesis and electrocatalytic performance of spherical core-shell tantalum (oxy) nitride nitrided carbon composites in the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 10 February 2017, vol. 227, pp. 367–381.
21. Fruhstorfer J., Kerber F., Weigelt Ch., Moritz K., Aneziris Ch.G. Activated reaction synthesis of silicon oxynitride from silica and silicon nitride. *Ceramics International*, May 2018, vol. 44, Iss. 7, pp. 8467–8475.
22. Jinming Jiang, Song Wang, Wei Li, Zhaochun Chen. Low-temperature synthesis of tantalum carbide by facile one-pot reaction. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 6, pp. 7118–7124.
23. Gromov A.A., Khabas T.A., Il'in A.P. *Goreniye nanoporoshkov metallov* [Metal nanopowder combustion]. Ed. by A.A. Gromov. Tomsk, Deltoplan Publ., 2008. 382 p.
24. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chemical Review*, 2003, vol. 103(5), pp. 1685–1787.

Received: 18 June 2018.

Information about the authors

Alexandra O. Chudinova, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander P. Ilyin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lyudmila O. Root, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Andrey V. Mostovshchikov, Cand. Sc., senior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ekaterina A. Bespalova, student, Biysk technological Institute (branch) I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Atuiya Manuraj, student, Indian Institute of Technology.

УДК 553.98.042:622.32 (571.12)

РАЗВИТИЕ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ЮГРЫ, ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫЕ ЗАПАСЫ

Кузьменков Станислав Григорьевич¹,
ksg.1948@ya.ru

Исаев Валерий Иванович^{2,1},
isaevvi@tpu.ru

Булатов Валерий Иванович¹,
bulatov.40@mail.ru

Аюпов Роман Шамильевич¹,
ayupovrsh@gmail.com

Игенбаева Наталья Олеговна¹,
nataligeo@yandex.ru

Кузьмин Юрий Алексеевич³,
kuzmin@cr.ru

Стулов Пётр Александрович⁴,
StulovPA@nacrn.hmao.ru

¹ Югорский государственный университет,
Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана»,
Россия, 625026, г. Тюмень, ул. Малыгина, 75.

⁴ АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана»,
Россия, 628007, г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, 2.

Актуальность. Ключевой задачей для Ханты-Мансийского автономного округа–Югры – основной базы углеводородного сырья и нефтедобычи России – является предотвращение снижения, стабилизация добычи нефти. Этого можно достичь за счёт активного вовлечения в разработку трудноизвлекаемых запасов нефти.

Цель исследования: определить источники, направления и приоритеты наращивания ресурсной базы нефти и стабилизации добычи в Югре, акцентируя потенциал трудноизвлекаемых запасов.

Объект: запасы и ресурсы по распределённому и нераспределённому фондам недр, объёмы добычи нефти по основным нефтяным компаниям и крупным месторождениям, нефтегазовым комплексам.

Методы: ретроспективный анализ и прогнозирование динамики запасов и добычи нефти, нефтегеологическая и горногеологическая классификация трудноизвлекаемых запасов.

Результаты. Анализировались данные Департамента по недропользованию ХМАО–Югры и Научно-аналитического центра рационального недропользования им. В.И. Шпильмана. 98,9 % добычи нефти в Югре принадлежит девяти интегрированным нефтяным компаниям, 51,7 % добычи нефти приходится на 14 крупных месторождений. Целенаправленно анализируется состояние добычи нефти в Югре с 1964 г., с детализацией начиная с 2008 г., когда был подготовлен прогноз снижения добычи на период до 2030 г. По состоянию на 2018 г. прогноз полностью подтвердился. Названы закономерные причины снижения добычи, с прогнозом снижения до 220 млн т к 2020 г. Среди причин – открываемые и вводимые в разработку в последние годы объекты, как правило, являются с преимущественно трудноизвлекаемыми запасами. С учетом геологических и горногеологических факторов выделены семь групп залежей с трудноизвлекаемыми запасами и дана фактическая дифференциация залежей нефти Югры. Показано, что одним из реальных источников, обеспечивающих стабилизацию добычи, является активное вовлечение в разработку залежей с трудноизвлекаемыми запасами ачимовского и тюменского комплексов, по которым с 2000 г. добыча увеличилась в 5–10 раз. Возможен рост добычи трудноизвлекаемых запасов доюрского комплекса, накопленная добыча которого составляет 32 млн т. Ресурсы баженковского-абалакского комплекса, которые до 2030 г. будут вовлечены в разработку, могут восполнить падающую добычу нефти в Югре.

Ключевые слова:

Снижение нефтедобычи, трудноизвлекаемые запасы, баженовско-абалакский комплекс, ачимовский, тюменский и доюрский комплексы, Югра.

Введение

Для поддержания уровня добычи углеводородного сырья (УВС) в России нужны новые, соизмеримые по ресурсам с Западно-Сибирской, базы нефтедобычи, опирающиеся на уникальные и крупные месторождения, которые обычно выявляются в начальной стадии освоения нефтегазоносных провинций. Такие базы нефтедобычи ещё нужно создать за счёт проведения масштабных геологоразведочных работ, финансируемых государством [1, 2].

Ни в Восточной Сибири, ни на шельфах не накоплена критическая масса доказанных запасов, необходимая для разворота масштабных работ. В табл. 1 представлены данные (ВНИГНИ, 2014) по ресурсам нефти – начальным суммарным (НСР) и в сумме по прогнозным и перспективным ($D+C_3$).

Порядок цифр по не выявленным ресурсам (D_2) сопоставим по всем территориям (исключая Дальневосточный шельф). Но по Ханты-Мансийскому автономному округу-Югре (Югре) ресурсов D_2 (в районах с неустановленной нефтеносностью) всего 1,5 из 13,2 млрд т, а в Арктических акваториях 9,1 из 12,5 млрд т. В Югре сосредоточена почти половина (44 %) прогнозных ресурсов категории D_1 Российской Федерации, т. е. ресурсов в отложениях и на территориях с доказанной нефтеносностью. В акваториях – пока только недоказанные перспективы.

В Восточной Сибири есть несколько крупных месторождений, открытых ещё в советские годы, но новых серьёзных открытий пока нет. ВСТО в значительной мере должен рассчитывать на запасы Западной Сибири [3]. Поэтому Югра ещё долгие годы будет оставаться основной базой нефтедобычи России.

Таблица 1. Начальные суммарные ресурсы УВС и в сумме по категориям $D+C_3$ (млрд т)

Table 1. Total initial resources of hydrocarbon crude (HC) by categories $D+C_3$ (billion tons)

Территория Area	НСР Total initial resources	$D+C_3$
ХМАО–Югра Khanty-Mansiysk Autonomous District–Yugra	35,5	13,2
Восточная Сибирь (Красноярский край, Иркутская обл., Якутия) Eastern Siberia (Krasnoyarsk Territory, Irkutsk Region, Yakutia)	14,6	11,3
ЯНАО Yamalo-Nenets Autonomous District	14,7	8,8
Арктические акватории Arctic water areas	13,0	12,5
Дальневосточные акватории Far East water areas	2,3	1,8

Ключевой задачей для нефтедобывающей отрасли Югры является предотвращение снижения добычи нефти [4]. Этого можно достичь за счёт расширения географии геологоразведочных работ с целью подготовки «новых» запасов нефти, повышения и доведения коэффициента извлечения нефти (КИН) как минимум до среднероссийского уровня, и активного вовлечения в разработку трудноизвлекаемых запасов нефти (ТРИЗ).

Состояние добычи нефти в Югре

Объём добычи нефти в целом по России в 2017 г. составил 546,7 млн т, что на 0,1 % меньше добычи в 2016 г. На долю Югры приходится 43,0 % общероссийской добычи, в то время как по итогам 2016 г. этот показатель составлял 43,7 % (рис. 1).

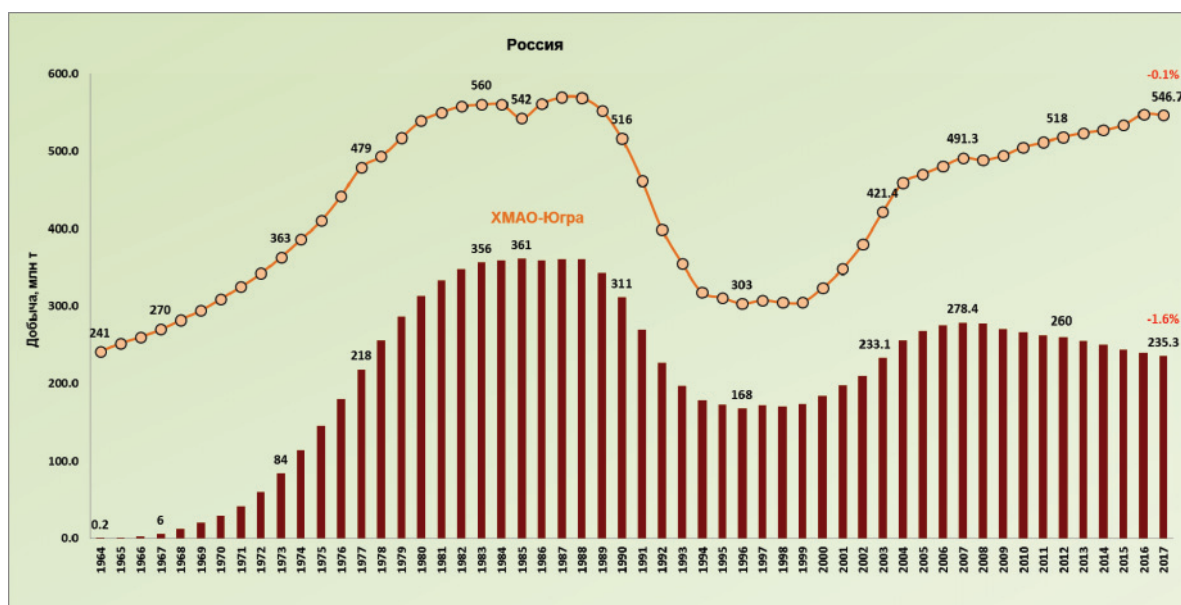


Рис. 1. Динамика годовой добычи нефти в ХМАО–Югре с начала разработки (по данным Департамента по недропользованию ХМАО–Югры, 2018 г.)

Fig. 1. Trend of annual oil production in the Khanty-Mansiysk Autonomous District (Yugra) from the beginning of development work (according to the Department of Subsoil Use of Yugra, 2018)

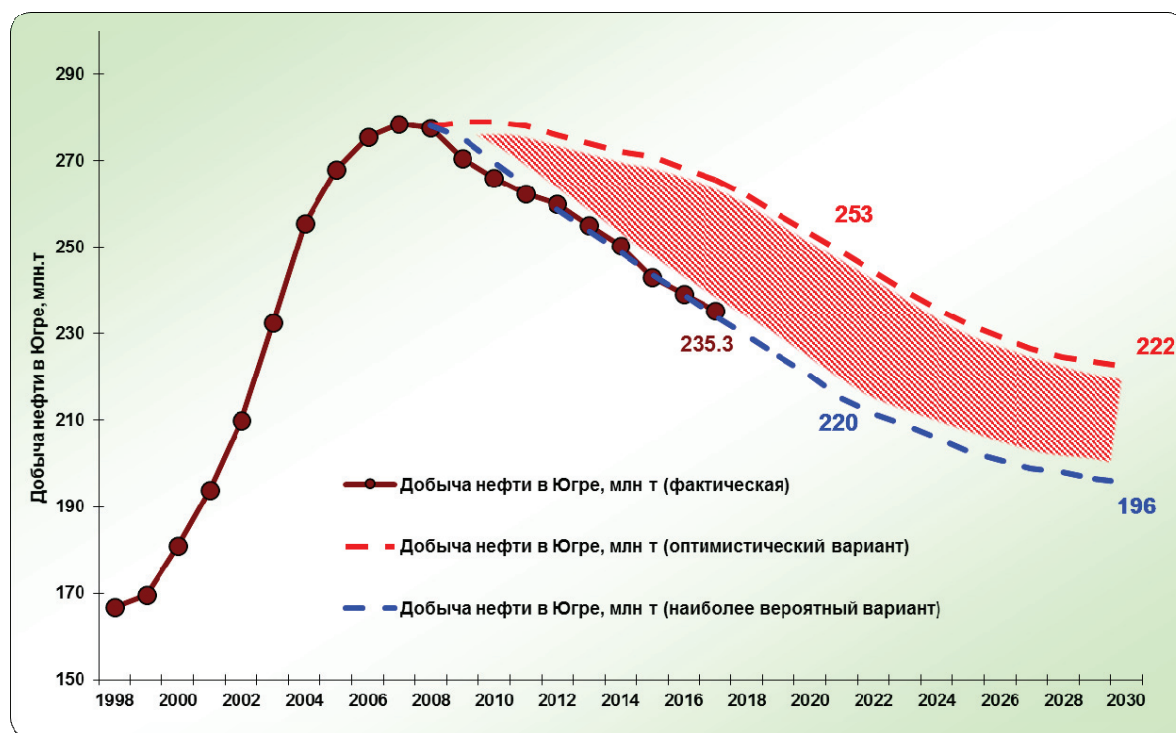


Рис. 2. Прогноз и фактическая годовая добычи нефти в ХМАО–Югре (по данным НАЦ РН им. В.И. Шпильмана)

Fig. 2. Predicted and practical annual oil production in the Khanty-Mansiysk Autonomous District (according to Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman)

С 1964 г., с начала разработки нефтяных месторождений на территории Ханты-Мансийского автономного округа, накопленная добыча нефти составила на 1 января 2018 г. 11 443 млн т. Основной объект разработки – шельфовые песчаники неокома.

Всего, по данным Департамента по недропользованию ХМАО–Югры, по состоянию на 01.01.2018 г. на территории автономного округа открыто 483 месторождения нефти и газа, 257 из них находятся в разработке. В распределенном фонде недр (РФН) на различных стадиях изученности числится 123 месторождения с извлекаемыми запасами более 1,0 млрд т, в нераспределенном фонде недр (НФН) на государственный баланс поставлено 91 месторождение с извлекаемыми запасами более 0,3 млрд т.

В 2017 г. на территории автономного округа добыча нефти составила 235,3 млн т нефти, что на 1,6 % меньше добычи в 2016 г. или в абсолютных единицах – на 3,9 млн т. Отметим, что в 2016–2017 гг. наметилась тенденция к сокращению снижения добычи нефти относительно предшествующего отчетного периода, что можно объяснить как внедрением новых технологий повышения нефтеотдачи и интенсификации притока, так и активным вводом «новых» месторождений.

По состоянию на 01.06.2018 г. деятельность, связанную с геологическим изучением недр и добычей УВС, на территории Югры осуществляют

110 предприятий-недропользователей. 36 предприятий входят в состав 7 вертикально интегрированных компаний, 74 общества являются независимыми. От общей добычи нефти по ХМАО 98,9 % принадлежит 9 крупным нефтяным компаниям (ПАО «НК «Роснефть», ОАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ЛУКОЙЛ», ОАО НГК «Славнефть», ПАО «Газпром нефть», «Салым Петролеум Девелопмент Н.В.», ПАО НК «РуссНефть», ОАО «Томскнефть» ВНК, ПАО АНК «Башнефть») и лишь 1,1 % добывают 14 независимых производителей.

При этом в 2017 г. 51,7 % добычи нефти приходится на 14 крупных месторождений, на каждом из которых добыто более 3 млн т. Наибольший объем добычи нефти приходится на Приобское месторождение – более 36 млн т (ПАО «НК «Роснефть» + ПАО «Газпром нефть»), Самотлорское – почти 19 млн т (ПАО «НК «Роснефть»), Приразломное – 9,2 млн т (ПАО «НК «Роснефть») и Фёдоровское – 8,5 млн т (ОАО «Сургутнефтегаз»).

В 2008 г., при подготовке предложений для формирования энергетической стратегии до 2020 г. и на перспективу, экспертами АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана» (НАЦ РН им. В.И. Шпильмана) был подготовлен прогноз снижения добычи нефти на территории ХМАО–Югры на период до 2030 г. (рис. 2). Как следует из представленного графика, по состоянию на 2018 г. прогноз (наиболее вероятный вариант) полностью подтвердился.

Как видим, снижение добычи нефти на территории автономного округа прогнозируемое и закономерное. *Основные причины снижения добычи нефти:*

- 1) значительная часть месторождений находится на поздних стадиях разработки, которые характеризуются естественным снижением объема добычи нефти в связи с истощением запасов и обводнением продукции;
- 2) эксплуатационное бурение перемещается в краевые зоны месторождений, где его эффективность существенно ниже, а вовлекаемые в разработку запасы не в состоянии компенсировать сокращение добычи вследствие выработки высокопродуктивных зон;
- 3) заметно снижаются объемы добычи нефти на крупнейших месторождениях, которые вносят значительный вклад в общую добычу по округу (Самотлорское, Федоровское, Западно-Салымское, Тевлинское-Русскинское, Ватъеганское, Мамонтовское);
- 4) на протяжении последних лет продолжает ухудшаться структура разведанных запасов, в округе открываются всё более мелкие, малодебитные месторождения и залежи, открытие новых крупных нефтяных месторождений маловероятно;
- 5) открываемые и вводимые в разработку в последние годы объекты, как правило, являются низкопродуктивными, с незначительными, преимущественно с *трудноизвлекаемыми* запасами нефти, характеризуются более сложным геологическим строением, что делает такие объекты малопривлекательными для инвестиций.

Если темпы снижения добычи нефти в Югре останутся в соответствии с прогнозом (рис. 2), то к 2020 г. добыча в округе составит 220 млн т, а к 2030 г. снизится до 196 млн т. Что необходимо предпринять для стабилизации добычи нефти в Югре? Ответ, на наш взгляд, есть. *Предотвращение снижения добычи нефти нефтедобывающей отрасли Югры можно достичь за счёт:*

- 1) расширения географии геологоразведочных работ с целью подготовки «новых» запасов нефти;
- 2) подготовки в ближайшее время и вовлечения в промышленную разработку 214 месторождений РФН и НФН с запасами около 1,5 млрд т УВС;
- 3) повышения и доведения коэффициента извлечения нефти (КИН) как минимум до среднероссийского уровня;
- 4) активного вовлечения в разработку *трудноизвлекаемых* запасов нефти.

Остановимся более подробно на последнем направлении.

Трудноизвлекаемые запасы нефти Югры

Причины трудноизвлекаемости запасов нефти, в соответствии с «Классификацией трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ)» [5], можно разделить на

две составляющие: естественные и техногенные, в соответствии с которыми при определении принадлежности залежей к группе ТРИЗ необходимо использовать геологические, технологические и экономические критерии.

В «Классификации...» достаточно формализованы геологические критерии трудноизвлекаемости по свойствам нефтей, к которым можно отнести вязкость (>30 мПа·с), битуминозность (плотность при $20^\circ\text{C} > 0,895$ г/см³) нефти, содержание в ней парафина ($>6\%$) и серы ($>3,5\%$). Эти параметры и их граничные значения учитывают технологию добычи, транспортировки, переработки сырья, обеспечивают его комплексное использование и содержатся в характеристиках залежей данных Госбаланса РФ.

По данным Государственного баланса запасов в достаточной степени достоверно судить о доле и характеристике ТРИЗ можно, используя только названные выше геологические критерии их определения. По остальным геологическим критериям в данных Госбаланса формализованные признаки отсутствуют за исключением проницаемости, значением которой охарактеризовано лишь менее половины залежей. Тем не менее при дифференциации данных Госбаланса учитывались граничные параметры, принятые ЦКР Роснедра [6], в части фильтрационно-емкостных свойств коллекторов (пористость, нефтенасыщенность), наличия двойной пористости, прерывистости и расчленённости пластов и характеристики контактов «нефть–пластовая вода» или «нефть–газовая шапка».

По признакам аномальности свойств нефтей и газов, неблагоприятности характеристик коллекторов, типам контактных зон, технологическим причинам (выработанность) и горногеологическим факторам на месторождениях ХМАО–Югры выделены залежи с трудноизвлекаемыми запасами нефти, объединенные в следующие семь групп.

1. *Залежи нефти с аномальными физико-химическими свойствами:* залежи высоковязкой (>30 мПа·с), битуминозной (плотность при $20^\circ\text{C} > 0,895$ г/см³), высокопарафинистой ($>6\%$) и особо высокосернистой ($>3,5\%$) нефти.
2. *Отложения пласта АВ₁₋₂ типа «рябчик»:* резкая литологическая неоднородность латеральная и вертикальная, тонкое переслаивание песчаных и глинистых включений различной формы и размеров, преобладание коллекторов «рябчикового» типа, КИН $<0,230$.
3. *Породы доюрского комплекса (ДЮК):* принадлежность залежей к комплексу пород фундамента и образованиям пермо-триасового возраста. Латеральная и вертикальная неоднородность фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) резервуара, преобладающий тип коллектора – кавернозно-порово-трещинный, КИН $<0,230$.
4. *Тюменская свита:* мозаичное строение толщи с высокой степенью неоднородности разреза (различного размера и формы линзы коллекто-

- ров в толще глинистых пород), наличие множества «рукавообразных» изолированных песчаных тел, высокая степень послойной и зональной фильтрационной неоднородности отложений, КИН<0,230.
5. *Ачимовская толща*: залежи нефти приурочены к очень сложным ловушкам клиноформного строения с неравномерным, часто линзовидным переслаиванием алевролитов, песчаников и аргиллитоподобных глин. Неоднородный характер строения резервуара как по латерали, так и по разрезу, преимущественно невысокие фильтрационно-емкостные свойства коллекторов, КИН<0,230.
 6. *Подгазовые зоны залежей*: нефтегазоконденсатные залежи с нефтяными оторочками небольшой мощности (около 4 м), КИН<0,230.
 7. *Баженовская свита*: принадлежность к отложениям баженовской свиты. Сложное геологическое строение залежей с резкой латеральной и вертикальной неоднородностью резервуара, коллекторы вторичного генезиса трёх типов: порово-трещинного, трещинного и трещинно-кавернозного с низкими фильтрационно-емкостными свойствами.

Дополнительно при отнесении залежей очень сложного геологического строения к группе ТриЗ использована предельная величина КИН, равная, по экспертной оценке, 0,230 [7].

В табл. 2 представлена фактическая дифференциация залежей ТриЗ Югры по геологическим параметрам.

Согласно последней официальной экспертной оценке, начальные суммарные геологические ресурсы отложений баженовско-абалакского нефтегазоносного комплекса (НГК) в Югре оцениваются в 11 млрд т, извлекаемые ресурсы нефти оценены в 3,1 млрд т, извлекаемые запасы категорий С1+С2 оценены в 500 млн т. Вместе с тем за 50 лет промышленной разработки из отложений баженовской свиты добыто чуть более 11 млн тонн нефти, что составляет доли процента от поставленных на Госбаланс ресурсов по этому комплексу. В 2017 г., по данным Департамента по недропользованию Югры (рис. 3), из отложений баженовской свиты было добыто 536 тыс т – это свидетельствует о том, что эффективное освоение трудноизвлекаемых запасов нефти баженовских отложений возможно лишь при условии проведения активной государственной политики, включая внедрение организационных и технологических инноваций.

С ресурсами баженовской свиты, которые до 30-х гг. текущего столетия могут быть вовлечены в разработку и восполнить падающую добычу из месторождений в Югре, находящихся в поздней стадии разработки, геологи связывают большие надежды [8–12].

С 1967 г., после подтверждения наличия нефти в баженовской свите Правдинского месторождения, залежи нефти в битуминозных аргиллитах открыты в других нефтеносных районах Западной

Сибири, площадь их распространения составляет от 700 тыс. до 1 млн км² [13]. Введение в активную разработку трудноизвлекаемых запасов сложнопостроенных залежей баженовских отложений на сегодняшний день представляет собой важную отраслевую задачу [14–18].

Табл. 2. Характеристики фактического отнесения залежей нефти к ТриЗ (по данным НАЦ РН им. В.И. Шпилмана, 2014)

Table 2. Internals of practical referring oil deposits to the hard to recover (HTR) reserves (according to Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman, 2014)

Параметры ТриЗ HTR reserves characteristic	Условия по КИН Conditions for oil recoverability factor	КИН Oil recovery	Эффективная нефтенасыщенная толщина, м Effective oil height, m	Коэффициент пористости, доли ед. Porosity factor, fr. unit	Коэффициент нефтенасыщенности, доли ед. Oil-saturation factor, fr. unit	Проницаемость, мкм ² Permeability, μm^2
Свойства нефти (вязкость, плотность, содержание парафина и серы) Oil properties (viscosity, gravity, paraffin and sulphur content)	ТриЗ HTR reserves	0,258	3,6	0,203	0,59	0,190
«Рябчик» «Ryabchik»	Все All	0,319	5,2	0,218	0,441	0,215
	ТриЗ HTR reserves	0,211	3,1	0,202	0,425	0,054
ДЮК Pre-Jurassic play	Все All	0,205	10,1	0,133	0,628	0,170
	ТриЗ HTR reserves	0,194	10,1	0,139	0,604	0,182
Тюменская свита Tyumen formation	Все All	0,231	3,9	0,156	0,552	0,022
	ТриЗ HTR reserves	0,209	3,1	0,153	0,546	0,014
Ачимовские отложения Achimov deposits	Все All	0,258	3,5	0,176	0,511	0,700
	ТриЗ HTR reserves	0,199	3,4	0,173	0,506	0,065
Подгазовые залежи Below the gas cap deposits	Все All	0,373	4,3	0,233	0,553	0,192
	ТриЗ HTR reserves	0,221	3,5	0,237	0,509	0,169
Баженовская свита Bazhenov formation	ТриЗ HTR reserves	0,245	3,4	0,173	0,506	0,065

Баженовская свита – это не единственный перспективный объект ТриЗ в разрезе осадочного чехла Западно-Сибирской нефтегазоносной провин-

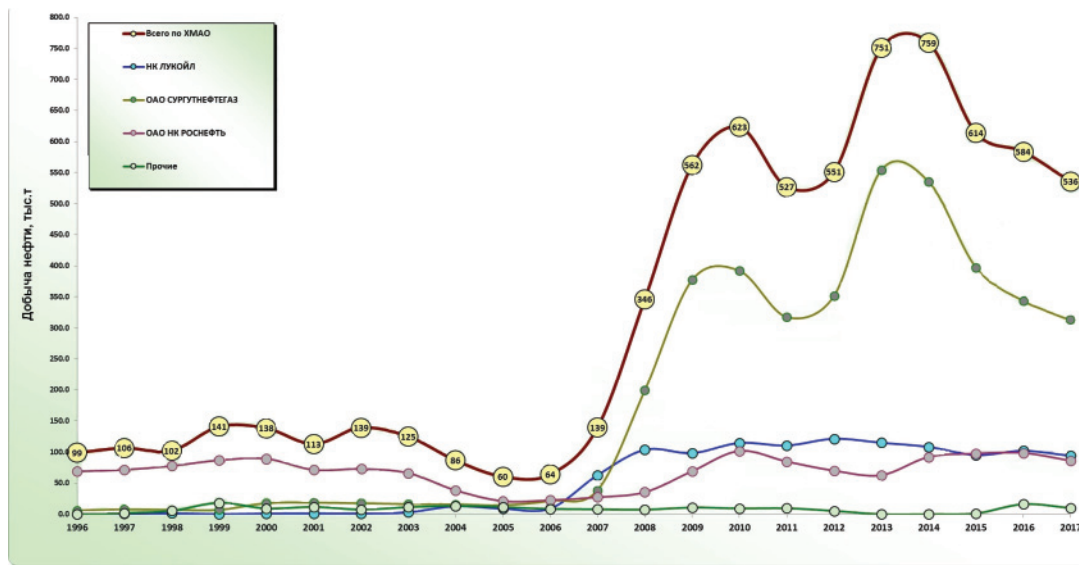


Рис. 3. Динамика годовой добычи нефти из отложений баженовско-абалакского НГК в Ханты-Мансийском автономном округе

Fig. 3. Trend of annual oil production from deposits of Bazhenov-Abalak play in the Khanty-Mansiysk Autonomous District

ции. Многомиллиардным потенциалом обладают отложения ачимовской части осложненного неомского комплекса, извлекаемые запасы по которому составляют более 2 млрд т, и тюменской свиты, в которой только к залежам с ТриЗ относятся более 5 млрд т. Коллектор тюменской свиты имеет в основном континентальный генезис [19], что приводит к ухудшению фильтрационно-емкостных свойств по сравнению с шельфовыми песчаниками неокома (основным объектом разработки в автономном округе) и, в конечном итоге, к низким дебитам добывающих скважин.

Добыча нефти из залежей ачимовского комплекса [20], отнесенного к ТриЗ, с 2000 г. увеличилась в пять раз и составила 21 млн т в 2017 г., а из отложений тюменской свиты (с ТриЗ) добыча с 2,6 млн т в 2000 г. выросла до 26 млн т, т. е. практически в 10 раз.

К отложениям пластов с «рябчиковой» текстурой, отнесенных к ТриЗ, приурочено более 10 залежей с начальными геологическими запасами нефти всех категорий около 0,2 млрд т, основная часть которых сосредоточена на месторождениях Большого Самотлора. По состоянию на 01.06.2018 г. накопленная добыча нефти из пластов этой группы ТриЗ составила чуть более 1,5 млн т.

К образованию доюрского комплекса (ДЮК) приурочено около 50 залежей месторождений Югры, расположенных в западной части округа, с начальными геологическими запасами нефти всех категорий около 0,5 млрд т. Основная часть запасов сосредоточена в отложениях триаса и коры выветривания. Достоверность оценки параметров и запасов невысока в силу сложного литолого-минералогического состава пород и типа коллекторов.

Однако суммарно, за всю историю промышленной эксплуатации месторождений, из указанных

выше залежей с ТриЗ добыча нефти в Югре составила около 3 % от начальных извлекаемых запасов по ним и сотые доли процента от общей добычи нефти по автономному округу.

Вместе с тем отметим, что одним из реальных источников, обеспечивающих стабилизацию добычи нефти в Югре, стало активное вовлечение в разработку залежей с ТриЗ. Только по трём комплексам (ачимовский, баженовско-абалакский и тюменский) с ТриЗ прирост добычи нефти в 2017 г. относительно предыдущего периода составил почти 4 млн т, что выше или сопоставимо с темпами снижения добычи в целом по округу.

По ДЮК роста добычи нефти добиться пока не удастся. Тем не менее годовая добыча составляет 2–3 млн т, а накопленная добыча из залежей ДЮК за всю историю разработки составила более 32 млн т. Не исключено [21–25], что и ДЮК может быть одним из источников стабилизации добычи нефти в Югре.

Заключение

Подводя итоги о состоянии дел в нефтегазовом комплексе Югры, можно констатировать следующее.

1. Югра была, есть и будет ещё долгие годы основной базой нефтедобычи России.
2. Пути наращивания ресурсной базы нефти и стабилизация добычи в ХМАО–Югре связаны с опосредованным поиском перспективных малоизученных районов (поисковых зон), в пределах которых следует ожидать открытия новых месторождений.
3. Вовлечение в разработку залежей с ТриЗ показало, что темпы снижения добычи нефти в автономном округе можно не только стабилизировать, но и остановить.

4. Необходимо активное вовлечение в промышленную разработку и освоение ТРИЗ, в т. ч. залежей ачимовской, баженовской, абалакской, тюменской свит, нефтей ДЮК.
5. Актуально создание и функционирование опытных научно-производственных полигонов, в первую очередь, для внедрения технологий поиска, разведки, исследований, подсчета запасов залежей баженовско-абалакского нефтегазового комплекса.

Россия обладает самым значительным резервом трудноизвлекаемых запасов. По оценке ученых и экспертов-геологов международных

агентств, извлекаемые запасы ТРИЗ составляют 20 млрд т, ресурсы – 140 млрд т. Введение в активную разработку ТРИЗ сложно построенных залежей баженовско-абалакского НГК на сегодняшний день представляет собой важнейшую задачу для всей нефтедобывающей отрасли.

Авторы благодарят директора Департамента недропользования и природных ресурсов ХМАО-Югры Сергея Александровича Филатова и директора АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана» Александра Владимировича Шпильмана за предоставленную возможность использовать геологическую информацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kontorovich A.E. I.M. Gubkin's paradigm of the development of the USSR oil industry in the 20th century // Russian Geology and Geophysics. – 2017. – V. 58. – № 3–4. – P. 283–293.
2. Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V. Paradigm oil and gas complex of Russia at the present stage // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – № 88 – P. 1–5. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/84/1/012010/pdf> (дата обращения 10.08.2018).
3. Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V. Key Problems in the Development of the Power of Siberia Project // Regional Research of Russia. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 92–100.
4. Шпильман А.В. Тенденции развития нефтегазовой отрасли и возможности стабилизации добычи нефти в Югре // Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала Ханты-Мансийского автономного округа-Югры. Т. 1. – Ханты-Мансийск: Изд-во НаукаСервис, 2012. – С. 29–36.
5. Лисовский Н.Н., Халимов Э.М. О классификации трудноизвлекаемых запасов // Вестник ЦКР Роснедра. – 2005. – № 1. – С. 33–35.
6. Классификация запасов нефти и горючих газов. – М.: МПР РФ, 2013. – 9 с
7. Стабилизация добычи нефти в Югре за счёт трудноизвлекаемых запасов – миф или реальность / С.М. Полукеев, А.В. Шпильман, Ю.А. Кузьмин, С.Г. Кузьменков, В.В. Коркунов, М.В. Новиков // Недропользование XXI век. – 2013. – № 5. – С. 12–19.
8. Кузьменков С.Г. В Югре создаётся полигон «Баженовский» // Недропользование XXI век. – 2014. – № 5. – С. 9–11.
9. Searches Shale Oil in Western Siberia / G.A. Lobova, V.I. Isaev, A.N. Fomin, V.V. Stotsky // International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2016): Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: Conference Proceedings. – Albena, 28 June – 7 July 2016. – Sofia: STEF92 Technology Ltd, 2016. – V. 1–3. – P. 941–948.
10. Зубков М.Ю. Региональный прогноз нефтеносности баженовской свиты // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 3–4. – С. 504–510.
11. Belozarov V.B., Krasnoshchekova L.A., Merkulov V.P. Shale strata development problems and origin of the Bazhenov Formation fractures in the southeast of the West Siberian Plate // Russian Geology and Geophysics. – 2018. – V. 59. – № 1. – P. 88–95.
12. Критерии нефтеносности отложений баженовской свиты / М.Б. Сковрцов, В.Д. Немова, И.В. Панченко, А.М. Кирсанов // Геология нефти и газа. – 2018. – № 1. – С. 109–114.
13. The Bazhenov Horizon of West Siberia: structure, correlation, and thickness / S.V. Ryzhkova, L.M. Burshtein, S.V. Ershov, V.A. Kazanenkova, A.E. Kontorovich, V.A. Kontorovich, A.Y. Nekhaev, B.L. Nikitenko, M.A. Fomin, B.N. Shurygin, A.L. Beizel, E.V. Borisov, O.V. Zolotova, L.M. Kalinina, E.V. Ponomareva // Russian Geology and Geophysics. 2018. – V. 59. – № 7. – P. 846–863.
14. Прищеп О.М., Аверьянова О.Ю. К обсуждению понятийной базы нетрадиционных источников нефти и газа – сланцевых толщ // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2013. – Т. 8. – № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/9/27_2013.pdf (дата обращения 10.08.2018).
15. Трудноизвлекаемые запасы нефти баженовских отложений ХМАО-Югры / Ю.А. Кузьмин, С.Г. Кузьменков, С.М. Полукеев, М.В. Новиков, В.В. Коркунов // Недропользование XXI век. – 2014. – № 3. – С. 56–63.
16. Определение экономических условий эффективности освоения запасов баженовской свиты / А.В. Шпильман, Н.Н. Захарченко, О.О. Душенко, С.А. Филатов // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 9. – С. 14–17.
17. Оценка перспектив нефтеносности отложений баженовской свиты на территории деятельности ОАО «Томскнефть» ВНК / С.В. Парначев, Д.В. Воробьев, И.В. Гончаров, А.Г. Скрипкин, С.В. Захаров // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 4. – С. 22–26.
18. Районирование мегавпадин юго-востока Западной Сибири по плотности ресурсов сланцевой нефти тогурской и баженовской материнских свит / В.И. Исаев, Г.А. Лобова, А.К. Мазуров, В.И. Старостенко, А.Н. Фомин // Геология нефти и газа. – 2018. – № 1. – С. 15–39.
19. Лобова Г.А. Нефтегазоносность нижнеюрских и доюрских отложений центральной части и юго-востока Западной Сибири по данным геотермии: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2015. – 44 с.
20. Kurchikov A.R., Borodkin V.N. Stratigraphy and paleogeography of Berriasian-Lower Aptian deposits of Western Siberia in connection with the wedge-like structure of crosssection // Russian Geology and Geophysics. – 2011. – V. 52. – № 8. – P. 859–870.
21. Kontorovich V.A. Petroleum potential of reservoirs at the Paleozoic-Mesozoic boundary in West Siberia: seismogeological criteria (example of the Chuzik-Chizhapka regional oil-gas accumulation) // Russian Geology and Geophysics. – 2007. – V. 48. – № 5. – P. 422–428.
22. Paleozoic-sourced petroleum systems of the West Siberian Basin. What is the evidence? / E. Ablya, D. Nadezhkin, E. Bordyg, T. Korneva, E. Kodlaeva, R. Mukhutdinov, M.A. Sugden, P.F. Van Bergen // Organic Geochemistry. – 2008. – № 39. – P. 1176–1184.
23. Koveshnikov A.E., Nesterova A.C., Dolgaya T.F. Fracture system influence on the reservoirs rock formation of Ordovician-Devonian carbonates in West Siberia tectonic depression // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – № 43. – pp. 1–7. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/43/1/012008/pdf> (дата обращения 10.08.2018).

24. Лобова Г.А., Лунова Т.Е., Кириллина М. С. Районирование перспектив нефтегазоносности доюрских резервуаров Нюрольской мегападины (по данным палеотемпературного моделирования и бурения) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 123–133.
25. Белозёров В.Б., Гарсия Бальса А.С. Перспективы поиска залежей нефти в отложениях Девона юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 128–139.

Поступила 17.09.2018 г.

Информация об авторах

Кузьменков С.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры нефтегазового дела Института природопользования Югорского государственного университета.

Исаев В.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; ведущий научный сотрудник кафедры нефтегазового дела Института природопользования Югорского государственного университета.

Булатов В.И., доктор географических наук, профессор кафедры нефтегазового дела Института природопользования Югорского государственного университета.

Аюпов Р.Ш., кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазового дела Института природопользования Югорского государственного университета.

Игенбаева Н.О., кандидат географических наук, доцент кафедры нефтегазового дела Института природопользования Югорского государственного университета.

Кузьмин Ю.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий отделением геологического моделирования и подсчёта запасов углеводородов АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилльмана».

Стулов П.А., первый заместитель директора АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилльмана».

UDC 553.98.042:622.32 (571.12)

DEVELOPMENT OF YUGRA OIL AND GAS COMPLEX, HARD-TO-EXTRACT RESERVES

Stanislav G. Kuzmenkov¹,
ksg.1948@ya.ru

Valeriy I. Isaev^{2,1},
isaevvi@tpu.ru

Valery I. Bulatov¹,
bulatov.40@mail.ru

Roman Sh. Ayupov¹,
ayupovrsh@gmail.com

Natalya O. Eginbaeva¹,
nataligeo@yandex.ru

Yuri A. Kuzmin³,
kuzmin@crru.ru

Peter A. Stulov⁴,
StulovPA@nacrn.hmao.ru

¹ Yugra State University,
16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman,
75, Malygin street, Tyumen, 625026, Russia.

⁴ Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman,
2, Studencheskaya street, Khanty-Mansiysk, 628007, Russia.

The relevance. Crucial task for the Khanty-Mansiysk Autonomous District (Yugra), the main hydrocarbon crude and petroleum production base of Russia, is prevention of decline and stabilization of petroleum recovery. This can be arranged by vigorous integration of hard-to-extract reserves in exploration.

The aim of the research is to determine sources, directions and priorities of increasing oil resource base and stabilization of oil production in Yugra, with focus on potential of hard-to-extract reserves.

Object: resources from allocated and unallocated subsoil reserve funds, volumetric oil production of main petroleum companies and major fields, hydrocarbon plays.

Research methods: look back analysis and prognosis of oil reserves and oil production dynamics, oil geological and mining classification of hard-to-extract reserves.

Results. The authors have analyzed the data of the Department for Subsoil Use of the Khanty-Mansiysk Autonomous District (Yugra) and «Research and analytical center for rational use of the subsoil named after V.I. Shpilman». 98,9 % volumetric oil production in Yugra belongs to nine integrated oil companies, 51,7 % of volumetric oil production accounts for 14 large-scale deposits. The situation of petroleum recovery in Yugra since 1964 is analyzed, with detail starting from 2008, when predicted decline in oil production for the period up to 2030 was prepared. The prediction was fully confirmed in 2018. The paper introduces the logical causes of decline in petroleum recovery with the forecast of production decline to 220 million tons by 2020. One of the reasons is the objects discovered and introduced in exploration over the last years, which are generally the hard-to-extract reserves. Based on mining and geological factors seven groups of deposits with hard-to-extract reserves were identified, and real oil reservoir differentiation of Yugra was given. It is shown that one of the real source, providing stabilization of oil extraction, is vigorous integration of hard-to-extract reserves in exploration of Achimov and Tyumen plays, where the volumetric oil production have increased in 5–10 times since 2000. Growth of hard-to-extract reserves production of pre-Jurassic play is possible. Its cumulative production is 32 million tons. Resources of Bazhenov-Abalak play, which will be involved in exploration until 2030, can compensate for falling oil production in Yugra.

Key words:

Decline in petroleum recovery, hard-to-extract reserves, Bazhenov-Abalak play, Achimov, Tyumen and pre-Jurassic plays, Yugra.

The authors thank Sergey A. Filatov, the director of the Department of subsoil use and natural resources, KhMAD–Yugra, and Aleksandr V. Shpilman, the director of «Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman» for possibility in using geological information.

REFERENCES

- Kontorovich A.E. I.M. Gubkin's paradigm of the development of the USSR oil industry in the 20th century. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 3–4, pp. 283–293.
- Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V. Paradigm oil and gas complex of Russia at the present stage. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, no. 88, pp. 1–5. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/84/1/012010/pdf> (accessed 10 August 2018).
- Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V. Key Problems in the Development of the Power of Siberia Project. *Regional Research of Russia*, 2018, vol. 8, no. 1, pp. 92–100.
- Shpil'man A.V. Tendentsii razvitiya neftegazovoy otrasli i vozmozhnosti stabilizatsii dobychi nefti v Yugre [Tendencies of development of oil and gas branch and possibility of stabilization of oil production in Yugra]. *Puti realizatsii neftegazovogo i rudnogo potentsiala Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga-Yugry. T. 1* [Ways of realization of oil and gas and ore capacity of Khanty-Mansi Autonomous Okrug. Vol. 1]. Khanty-Mansiysk, Izdatnaukaservice Publ., 2012. pp. 29–36.
- Lisovskiy N.N., Khalimov E.M. On classification of hard-to-recover reserves. *TsKR Rosnedra bulletin*, 2005, vol. 1, pp. 33–35. In Rus.
- Klassifikatsiya zapasov nefti i goryuchikh gazov [Classification of reserves of oil and combustible gases]. Moscow, Ministry of Natural Resources of the Russian Federation Publ., 2013. 9 p.
- Polukeev S.M., Shpil'man A.V., Kuz'min Yu.A., Kuz'menkov S.G., Korkunov V.V., Novikov M.V. Stabilization of oil production in Yugra due to hardly removable stocks – the myth or reality. *Nedropolzovanie XXI vek*, 2013, vol. 5, pp. 12–19. In Rus.
- Kuz'menkov S.G. In Yugra a polygon «Bazhenov» is being developed. *Nedropolzovanie XXI vek*, 2014, vol. 5, pp. 9–11. In Rus.
- Lobova G.A., Isaev V.I., Fomin A.N., Stotsky V.V. Searches Shale Oil in Western Siberia. *International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2016): Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: Conference Proceedings*. Albena, 28 June – 7 July 2016. Sofia, STEF92 Technology Ltd, 2016. Vol. 1–3, pp. 941–948.
- Zubkov M.Yu. Regional forecast of the oil bearing capacity of the Bazhenov suite. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 3–4, pp. 504–510. In Rus.
- Belozеров V.B., Krasnoshchekova L.A., Merkulov V.P. Shale strata development problems and origin of the Bazhenov Formation fractures in the southeast of the West Siberian Plate. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 1, pp. 88–95.
- Skvortsov M.B., Nemova V.D., Panchenko I.V., Kirsanov A.M. Criteria of oil content of sediments of the Bazhenov suite. *Geology of oil and gas*, 2018, no. 1, pp. 109–114. In Rus.
- Ryzhkova S.V., Burshtein L.M., Ershov S.V., Kazanenkov V.A., Kontorovich A.E., Kontorovich V.A., Nekhaev A.Y., Nikitenko B.L., Fomin M.A., Shurygin B.N., Beizel A.L., Borisov E.V., Zolotova O.V., Kalinina L.M., Ponomareva E.V. The Bazhenov Horizon of West Siberia: structure, correlation, and thickness. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 7, pp. 846–863.
- Prishchepa O.M., Averyanova O.Yu. To the discussion of the conceptual base of non-traditional sources of oil and gas – shale strata. *Oil and gas geology. Theory and practice*, 2013, vol. 1, no. 3. In Rus. Available at: http://www.ngtp.ru/rub/9/27_2013.pdf (accessed 10 August 2018).
- Kuz'min Yu.A., Kuz'menkov S.G., Polukeev S.M., Novikov M.V., Korkunov V.V. Hardly removable reserves of oil of bazhenovsky deposits of KhMAO-Yugra. *Nedropolzovanie XXI vek*, 2014, vol. 3, pp. 56–63. In Rus.
- Shpil'man A.V., Zaharchenko N.N., Dushenko O.O., Filatov S.A. Determination of economic conditions for the efficiency of the development of reserves of the Bazhenov suite. *Oil Industry*, 2015, no. 9, pp. 14–17. In Rus.
- Parnachev S.V., Vorob'ev D.V., Goncharov I.V., Skripkin A.G., Zaharov S.V. Estimation of oil-bearing prospects for the sediments of the Bazhenov suite on the territory of OAO Tomskneft VNK. *Oil Industry*, 2016, no. 4, pp. 22–26. In Rus.
- Isaev V.I., Lobova G.A., Mazurov A.K., Starostenko V.I., Fomin A.N. Division into districts of megahollows of the southeast of Western Siberia on density of resources of slate oil of togur and bazhenov maternal suites. *Geology of oil and gas*, 2018, no. 1, pp. 15–39. In Rus.
- Lobova G.A. *Neftegazonosnost nizhneyurskikh i doyrurskikh otlozheniy tsentralnoy chasti i yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri po dannym geotermii*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Oil and gas content of the Lower Jurassic and pre-Jurassic sediments of the central part and southeast of Western Siberia according to geothermy data. Dr. Diss. Abstract]. Tomsk, 2015. 44 p.
- Kurchikov A.R., Borodkin V.N. Stratigraphy and paleogeography of Berriasian-Lower Aptian deposits of Western Siberia in connection with the wedge-like structure of crosssection. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 859–870.
- Kontorovich V.A. Petroleum potential of reservoirs at the Paleozoic-Mesozoic boundary in West Siberia: seismogeological criteria (example of the Chuzik-Chizharka regional oil-gas accumulation). *Russian Geology and Geophysics*, 2007, vol. 48, no. 5, pp. 422–428.
- Ablya E., Nadezhkin D., Bordyg E., Korneva T., Kodlaeva E., Mukhutdinov R., Sugden M.A., Van Bergen P.F. Paleozoic-sourced petroleum systems of the West Siberian Basin. What is the evidence? *Organic Geochemistry*, 2008, no. 39, pp. 1176–1184.
- Koveshnikov A.E., Nesterova A.C., Dolgaya T.F. Fracture system influence on the reservoirs rock formation of Ordovician-Devonian carbonates in West Siberia tectonic depression. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, no. 43, pp. 1–7. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/43/1/012008/pdf> (accessed 10 August 2018).
- Lobova G.A., Luneva T.E., Kirillina M. S. Zoning of oil and gas potential prospects of pre-Jurassic reservoirs of the Nyrol megabasin (according to paleotemperature modeling and drilling data). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 3, pp. 123–133. In Rus.
- Belozеров V.B., Garsiya Balsa A.S. Prospects for the search for oil deposits in the Devon sediments of the southeastern part of the West Siberian plate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 128–129. In Rus.

Received: 17 September 2018.

Information about the authors

Stanislav G. Kuzmenkov, Dr. Sc., professor, Yugra State University.

Valeriy I. Isaev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; senior researcher, Yugra State University.

Valery I. Bulatov, Dr. Sc., professor, Yugra State University.

Roman Sh. Ayupov, Cand. Sc., associate professor, Yugra State University.

Natalya O. Iginbaeva, Cand. Sc., associate professor, Yugra State University.

Yuri A. Kuzmin, Cand. Sc., head of the department of geological modeling and reserve calculation, Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman.

Peter A. Stulov, senior vice-president, Research and Analytical Center for Rational Use of the Subsoil named after V.I. Shpilman.

УДК 621.314.58:681.5.015

НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ ПОГРУЖНЫХ ОБЪЕКТОВ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ДЛИНЫ КАБЕЛЬ-ТРОСА

Букреев Виктор Григорьевич¹,
bukreev@tpu.ru

Шандарова Елена Борисовна¹,
shandarovaelena@mail.ru

Рулевский Виктор Михайлович²,
rulevsky@niiam.tomsk.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Актуальность работы определяется необходимостью создания адекватных математических моделей систем электропитания сложного погружного технологического оборудования, например электроцентробежных насосов и автономных подводных аппаратов, получающих энергию переменного тока по достаточно протяженной кабельной линии. Приемлемая адекватность характеристик модели и реальной системы электропитания данного класса объектов может быть достигнута в результате учета изменяемой длины кабельной линии и различных режимов работы погружного оборудования. Использование передаточных функций в качестве промежуточных моделей основных элементов системы электропитания и операторного метода является достаточно приемлемым решением для адекватного отражения процессов изменения напряжения на нагрузке. Далее путем преобразования передаточной функции записывается нелинейная математическая модель системы электропитания в пространстве переменных состояния, которая позволяет аналитическим образом решить задачу робастной стабилизации неизмеряемого напряжения на полезной электромеханической нагрузке.

Цель работы: построение нелинейной математической модели системы электропитания с передачей энергии переменного тока по кабель-тросу с учетом изменения его длины в пространстве переменных состояния.

Методы: операторный метод, методы пространства состояния и математического моделирования.

Результаты. Разработана методика определения параметров устройства компенсации реактивной мощности в кабель-тросе для увеличения его пропускной способности при передаче мощности на дальние расстояния при повышенной частоте. Определена аналитическая зависимость, позволяющая рассчитать индуктивность компенсирующего устройства во всем диапазоне изменения длины кабель-троса. Для построения оптимального регулятора получены полиномы, позволяющие определять коэффициенты передаточных функций при изменении длины кабеля и сопротивления нагрузки системы электропитания. На основании передаточных функций, полученных для различных режимов работы системы электропитания, определены параметры схемы замещения, позволяющей записать нелинейную математическую модель системы электропитания пониженного порядка. Проведена сравнительная оценка результатов моделирования системы электропитания с передачей энергии переменного тока по кабель-тросу, подтверждающая возможность ее описания моделью пониженного порядка в пространстве состояний.

Выводы. В работе предложена методика определения параметров устройства компенсации реактивной мощности, позволяющего увеличить пропускную способность кабель-троса. На основании передаточных функций, коэффициенты которых зависят от длины кабель-троса, записана упрощенная нелинейная математическая модель системы электропитания погружного технологического оборудования. В результате полученная модель системы электропитания может быть использована для последующего синтеза оптимального регулятора напряжения в классе нелинейных систем управления.

Ключевые слова:

Система электропитания погружного оборудования, компенсация реактивной мощности, математическая модель, аппроксимация, передаточная функция, метод переменных состояния.

Введение

Необходимой составной частью такого погружного технологического оборудования, как центробежные нефтедобывающие насосы, а также глубоководные аппараты для изучения морского дна, является система электропитания (СЭП) с кабельной линией, передающей энергию переменного или постоянного тока [1–7]. Наряду с жесткими требованиями к динамическим и статическим характеристикам процесса стабилизации напряжения на электромеханической нагрузке необходимо минимизировать потери, возникающие в кабельной линии. Повышение энергоэффективности СЭП

возможно в случае использования компенсатора реактивной мощности в кабель-тросе и оптимального регулятора напряжения в замкнутой системе [8–11].

Распространенным приемом получения аналитической модели сложного объекта является первоначальное формирование передаточных функций основных элементов СЭП с последующими структурными преобразованиями. При этом важная роль отводится имитационному моделированию в программной среде Matlab с целью тестирования различных режимов работы системы электропитания [12, 13].

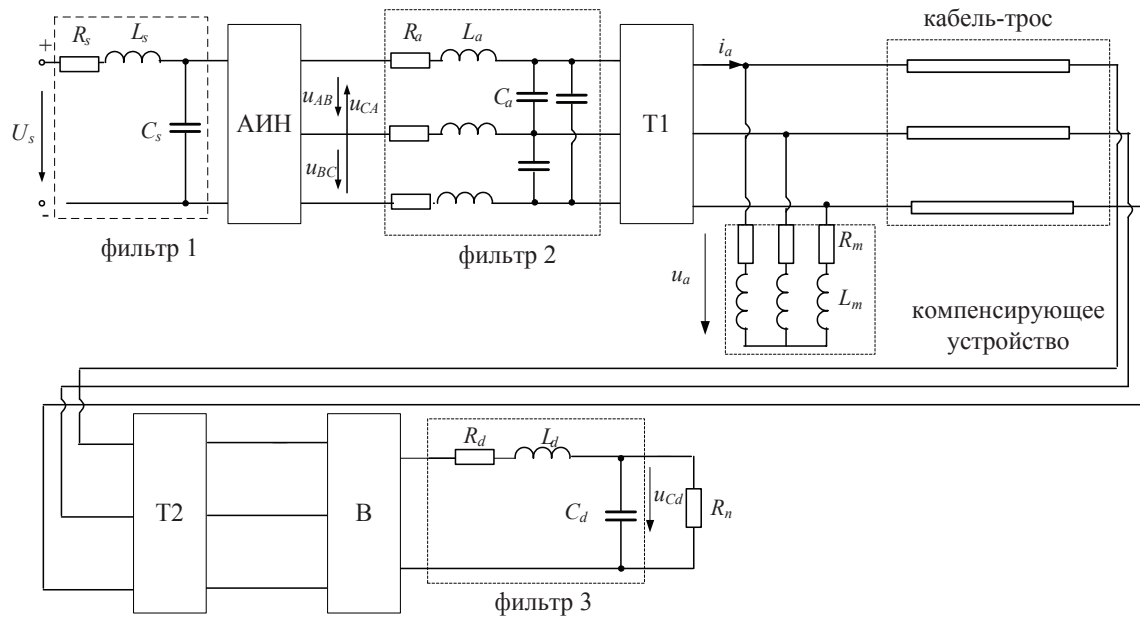


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения СЭП

Fig. 1. Power supply system equivalent circuit

Полученные математические модели в виде нелинейных дифференциальных уравнений позволяют в дальнейшем учитывать не только нестационарный характер внутренних и внешних возмущений, но и возможные начальные условия работы системы электропитания.

Эквивалентная схема рассматриваемой СЭП представлена на рис. 1, где АИН – трехфазный автономный инвертор напряжения с широтно-импульсной модуляцией (ШИМ), на вход которого через LC -фильтр с параметрами R_s, L_s, C_s (блок «фильтр 1») поступает постоянное напряжение U_s . Инвертор формирует трехфазную систему линейных напряжений $u_{AB}(t), u_{BC}(t), u_{CA}(t)$. Для сглаживания пульсаций напряжения на входе кабель-троса между инвертором и повышающим трансформато-

ром Т1 включен LC -фильтр с параметрами R_a, L_a, C_a («фильтр 2»). Напряжение на конце кабель-троса понижается трансформатором Т2. Пульсации напряжения, вызванные коммутацией ключей выпрямителя В, сглаживаются фильтром 3 с параметрами R_d, L_d, C_d . Для компенсации емкостной составляющей тока кабель-троса в схему введено компенсирующее устройство с параметрами R_m, L_m . Полезная нагрузка системы электропитания имеет активный характер и на схеме представлена сопротивлением R_n . В процессе исследований кабель-трос рассматривался как линия с распределенными параметрами.

Имитационная модель, построенная по вышеприведенной схеме замещения в программном комплексе Matlab Simulink, представлена на рис. 2.

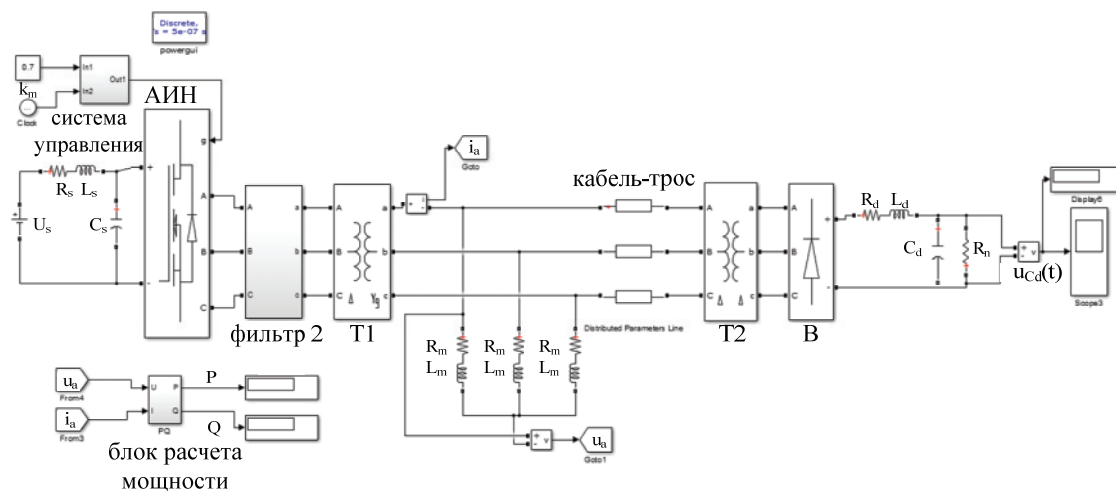


Рис. 2. Имитационная модель СЭП

Fig. 2. Power supply system simulation model

Кабель-трос в имитационной модели представлен стандартным блоком «Distributed Parameters Line», моделирующим электромагнитные переходные процессы в многофазной линии электропередачи с распределенными параметрами на основе метода бегущей волны Бергерона [14–17]. Параметрами блока являлись удельные параметры кабель-троса: $R_{k0}=2,4$ Ом/км, $L_{k0}=0,25$ мГн/км, $C_{k0}=0,15$ мкФ/км, определенные при температуре $+20^\circ$. Длина кабельной линии по условиям эксплуатации технологического оборудования изменялась от 3 до 8 км. Подробное описание блоков, представленных на рис. 2, в частности моделирование АИН с возможностью изменения коэффициента модуляции k_m ШИМ, описано в ранее опубликованных работах авторов [13, 18].

Методика определения параметров компенсирующего устройства

Одной из задач исследования являлась разработка методики определения параметров R_m , L_m устройства компенсации реактивной мощности в кабель-тросе для увеличения его передаточной способности при передаче мощности на дальние расстояния при повышенной частоте. Компенсирующее устройство (КУ) выполняется в виде резонансных фильтров, настроенных на основную гармонику, включенных в каждую жилу кабель-троса (рис. 1).

Параметры компенсирующего устройства рассчитывались из однофазной схемы, представленной на рис. 3, в которой кабель-трос рассматривается как линия с сосредоточенными параметрами, где $R_k=R_{k0}l$, $x_{Lk}=\omega L_{k0}l$, $x_{Ckz}=1/(\omega C_{k0}l)$ – активное, индуктивное и емкостное сопротивление кабель-троса при соединении «звезда» для основной гармоники; R_{k0} , L_{k0} , C_{k0} – удельные параметры кабель-троса; R_m , $x_m=\omega L_m$ – активное и индуктивное сопротивление компенсирующего устройства; ω – угловая частота основной гармоники; l – длина линии.

Часть схемы после кабель-троса заменена симметричной эквивалентной нагрузкой, соединенной по схеме «звезда», сопротивление лучей которой рассчитывалось по формуле

$$Z_n = \frac{\dot{U}_{mk}}{\dot{I}_{mk}} = R' \pm jx',$$

где $\dot{U}_{mk}$, $\dot{I}_{mk}$ – комплексные амплитуды первых гармоник фазных напряжения и тока на выходе кабель-троса, модуль и фазы которых определены в результате расчета имитационной модели, представленной на рис. 2 (без КУ, кабель-трос представлен линией с сосредоточенными параметрами) в программном комплексе Matlab.

Моделирование производилось при коэффициенте модуляции, равном 0,7, для системы мощностью 48 кВт со следующими параметрами электрической схемы замещения:

- входное напряжение питания $U_s=512$ В;
- частота коммутаций АИН $f_{\text{ШИМ}}=48$ кГц;

- частота выходного напряжения АИН $f=1000$ Гц;
- параметры фильтра 1: $R_s=0,12$ Ом, $L_s=0,7$ мГн, $C_s=7720$ мкФ;
- параметры фильтра 2: $R_d=0,01$ Ом, $L_d=0,1$ мГн, $C_d=12$ мкФ;
- коэффициент трансформации повышающего трансформатора Т1: $k_{T1}=0,2$;
- коэффициент трансформации понижающего трансформатора Т2: $k_{T2}=2,22$;
- параметры фильтра 3: $R_d=0,008$, $L_d=0,3$ мГн, $C_d=2000$ мкФ.

Удаленный электромеханический объект имитировался активной нагрузкой с номинальным сопротивлением $R_{\text{ном}}=7,66$ Ом.

Допущение, принятое при рассмотрении кабель-троса как линии с сосредоточенными параметрами для расчета параметров КУ, основывается на небольшой погрешности (менее 6 %) между кривыми токов и напряжений, полученных в результате моделирования системы электропитания с учетом волнового характера линии, и при замене кабель-троса по схеме замещения, представленной на рис. 3. В качестве примера на рис. 4 представлены кривые напряжения на нагрузке, полученные при работе системы электропитания в номинальном режиме без КУ (кривая 1 – линия с распределенными параметрами; кривая 2 – линия с сосредоточенными параметрами).

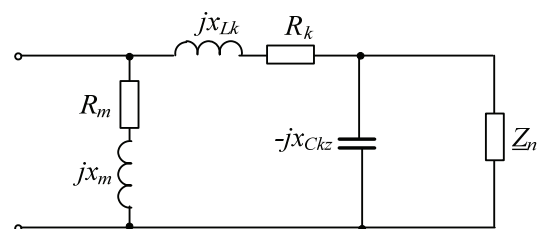


Рис. 3. Однофазная схема участка цепи для расчета параметров компенсирующего устройства

Fig. 3. Single-phase circuit diagram for calculating parameters of the compensating device

В результате проведенных исследований установлено, что эквивалентная нагрузка носит активно-емкостной характер. Параметры компенсирующего устройства для схемы, представленной на рис. 3, выбирались из условия равенства нулю мнимой части комплекса входного сопротивления цепи:

$$Z = \frac{\left(\frac{(R' - jx')(-jx_{Ckz})}{(R' - jx') - jx_{Ckz}} + (R_k + jx_{Lk}) \right) (R_m + jx_m)}{\left(\frac{(R' - jx')(-jx_{Ckz})}{(R' - jx') - jx_{Ckz}} + (R_k + jx_{Lk}) \right) + (R_m + jx_m)}.$$

Для упрощения выделения мнимой части активное сопротивление дросселя R_m принято равным нулю, так как при изучении резонансных характеристик с малыми потерями обычно прибегают к идеализации, заключающейся в пренебреже-

$u_{Cd}(t)$

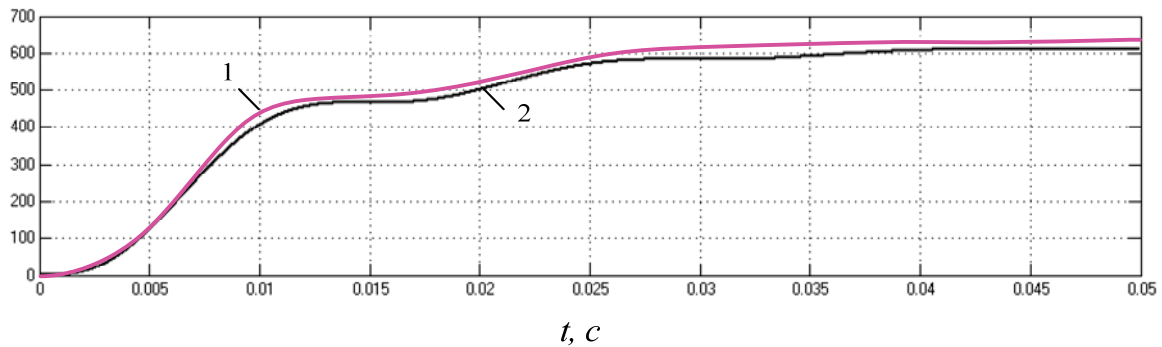


Рис. 4. Кривые напряжения на нагрузке в номинальном режиме работы (кривая 1 – линия с распределенными параметрами; 2 – линия с сосредоточенными параметрами)

Fig. 4. Diagrams of voltage on the load in the nominal operating mode (curve 1 is the line with distributed parameters; curve 2 is the line with concentrated parameters)

нии затуханий свободных колебаний [19]. При этом учет потерь вводится на последнем этапе расчета. В режиме резонанса на основной гармонике индуктивное сопротивление компенсатора реактивной мощности рассчитывается по формуле

$$x_m = \frac{b_1 + 2 \left(R_k^2 x_{Ckz} x' + x_{Ckz}^2 R_k R' - R'^2 x_{Lk} x_{Ckz} + \right.}{\left. - x_{Lk}^2 x' x_{Ckz} - x_{Ckz}^2 x_{Lk} x' - x_{Lk} x_{Ckz} x'^2 \right)},$$

$$\left[-x_{Lk} R'^2 + R'^2 x_{Ckz} + x_{Ckz}^2 x' - \right.$$

$$\left. - x_{Ckz}^2 x_{Lk} + x_{Ckz} x'^2 - 2x_{Lk} x_{Ckz} x' - x_{Lk} x'^2 \right]$$

где

$$b_1 = R_k^2 (R'^2 + x_{Ckz}^2 + x'^2) + R'^2 (x_{Lk}^2 + x_{Ckz}^2) +$$

$$+ x_{Lk}^2 (x'^2 + x_{Ckz}^2) + x'^2 x_{Ckz}^2.$$

Таким образом, для определения параметров компенсирующего устройства предложено использовать следующую методику.

1. Замена части цепи после кабель-троса эквивалентной нагрузкой, рассчитанной по первым гармоникам тока и напряжения на выходе кабельной линии.
2. Определение индуктивного сопротивления компенсирующего устройства из условия равенства нулю мнимой части входного сопротивления однофазной схемы замещения цепи, в состав которой входит компенсирующее устройство, кабель-трос с сосредоточенными параметрами и эквивалентная нагрузка [19].
3. Учет потерь в компенсирующем устройстве из условия $R_m = 0,1x_m$ [20, 21].

Так как в процессе работы системы нагрузка постоянно изменяется, необходимо выбрать основной режим, для которого будут определены параметры КУ. Причиной изменения нагрузки являются режимы работы специального технологического оборудования глубоководного аппарата, при этом система запускается в режиме, близком к холостому ходу (при сопротивлении нагрузки $R_n = 10R_{ном}$), а затем, после выхода системы на уста-

новившийся режим работы, подключается основная нагрузка. Следует также отметить, что при нагрузке, выше номинальной ($R_n = 0,95R_{ном}$), нагрузка отключается от источника.

Используя разработанную методику при максимальной длине кабеля 8 км определены индуктивности КУ при работе схемы в режиме, близком к холостому ходу ($R_n = 10R_{ном} = 76,6$ Ом), в номинальном режиме ($R_n = R_{ном} = 7,66$ Ом) и при сопротивлении нагрузки ($R_n = 4R_{ном} = 30,6$ Ом). Далее на имитационной модели (рис. 2) с учетом рассчитанного КУ определены активная P и реактивная Q мощности, потребляемые одной фазой кабельной линии, при изменении сопротивления нагрузки от $R_n = 0,95R_{ном}$ до $R_n = 10R_{ном}$. Результаты расчетов представлены на рис. 5 (кривая 1 – $L_m = 21$ мГн (настройка на режим холостого хода); кривая 2 – $L_m = 42$ мГн (настройка на номинальный режим); кривая 3 – $L_m = 23$ мГн (настройка на режим $R_n = 4R_{ном}$)).

В качестве основного для настройки компенсатора выбран режим при сопротивлении нагрузки, равном $4R_{ном}$. Далее по вышеизложенной методике при изменении длины линии от 3 до 8 км и сопротивлении нагрузки $R_n = 4R_{ном}$ определены индуктивности компенсирующего устройства при изменении длины кабель-троса с шагом в 0,5 км.

Полученная расчетная зависимость аппроксимирована полиномом второго порядка $L_m(l) = 1,27 \cdot 10^{-3} l^2 - 0,021 l + 0,11$ с погрешностью, не превышающей 1 %. Представленный полином дает возможность рассчитать параметры компенсирующего устройства при любом изменении длины кабель-троса. Результаты расчетов представлены на рис. 6, где кривая 1 – зависимость, построенная по расчетным данным; кривая 2 (пунктир) – построенная по полиному второго порядка.

Следует отметить, что значение индуктивности, полученной расчетным путем по предложенной методике при $l = 8$ км ($L_m = 23$ мГн), практически совпадает со значением индуктивности, подоб-

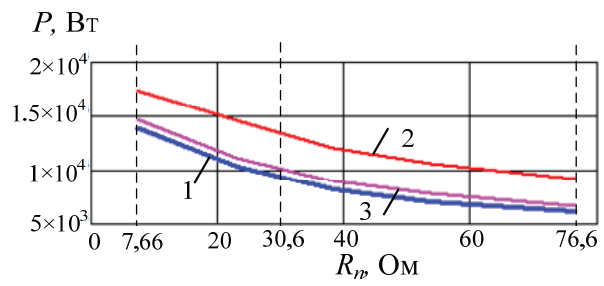
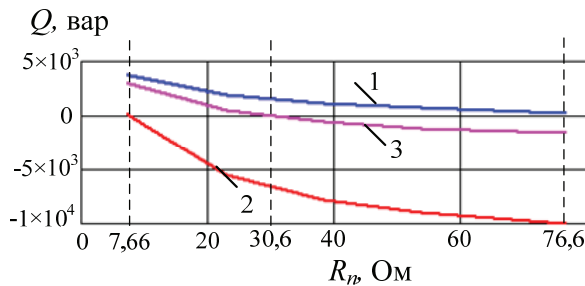


Рис. 5. Зависимости реактивной и активной мощности от сопротивления нагрузки (кривая 1 – $L_m=21$ мГн; 2 – $L_m=42$ мГн; 3 – $L_m=23$ мГн)

Fig. 5. Diagrams of reactive and active power depending on load resistance (curve 1 – $L_m=21$ mH; 2 – $L_m=42$ mH; 3 – $L_m=23$ mH)

ранной опытным путем для реальной СЭП ($L_m=24$ мГн). Так как ранее проведенные исследования показали, что зависимости напряжения на нагрузке реальной СЭП совпадают с результатами моделирования схемы ее замещения (рис. 2) с удовлетворительной погрешностью [18], то предложенная в работе методика может считаться адекватной.

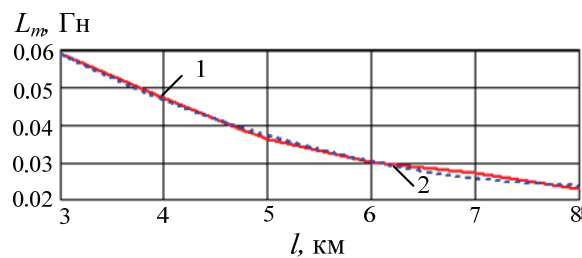


Рис. 6. Зависимость индуктивности компенсирующего устройства от длины кабельной линии (кривая 1 – по расчетным данным; 2 – по аналитической зависимости)

Fig. 6. Diagrams of compensating device inductance dependence on the cable-rope length (curve 1 – according to the calculated data; 2 – according to the analytical dependence)

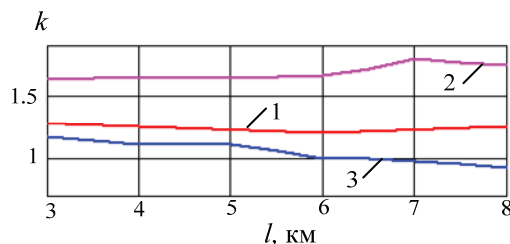


Рис. 7. Зависимость коэффициента передачи от длины кабельной линии (1 – при отсутствии КУ; 2 – в режиме, близком к холостому ходу; 3 – в номинальном режиме)

Fig. 7. Diagrams of the transmission coefficient dependence on the cable-rope length (curve 1 – in the absence of KU; 2 – in the mode close to idling; 3 – in the nominal mode)

Построение нелинейной математической модели СЭП

Следующим этапом исследования являлось нахождение зависимостей коэффициентов переда-

точной функции, необходимой для синтеза оптимального регулятора, от длины кабель-троса. Передаточная функция определялась по переходной характеристике, представляющей собой отношение напряжения на нагрузке $u_{cd}(t)$ к входному напряжению U_s без учета фильтра на входе автономного инвертора напряжения при коэффициенте модуляции, равном 0,7, и работе компенсирующего устройства на имитационной модели, построенной в программной среде моделирования Matlab. Как показали исследования, работу рассматриваемой СЭП с точностью до 96 % возможно описать передаточной функцией (ПФ) с двумя полюсами

$$W(s, l) = \frac{k(l)}{a_2(l)s^2 + a_1(l)s + 1},$$

коэффициенты которой зависят от длины кабель-троса l .

Исследования, проведенные авторами в предыдущих работах, в частности [22], включающие синтез регулятора по желаемой передаточной функции, показали, что для стабилизации напряжения во всем диапазоне изменения нагрузки необходимо проектировать два регулятора, один из которых будет настроен на режим пониженных нагрузок, а второй – на режимы, близкие к номинальным. Регулятор является составным элементом системы электропитания, обеспечивающим формирование управляющего сигнала АИН в соответствии с законом регулирования, при этом ошибка регулирования определяется как разность между задающим сигналом и сигналом обратной связи. Задача регулятора – стабилизация напряжения на нагрузке в заданных пределах и повышение энергоэффективности СЭП. При построении более точного регулятора необходимо учитывать влияние изменения длины кабельной линии на коэффициенты передаточной функции проектируемого регулятора. Для этого необходимо определить аналитические зависимости, дающие связь между коэффициентами передаточной функции СЭП и длиной кабельной линии для разомкнутой системы, представленной на рис. 1.

Для учета изменения длины кабель-троса при синтезе комбинированного регулятора на имитационной модели определены значения коэффици-

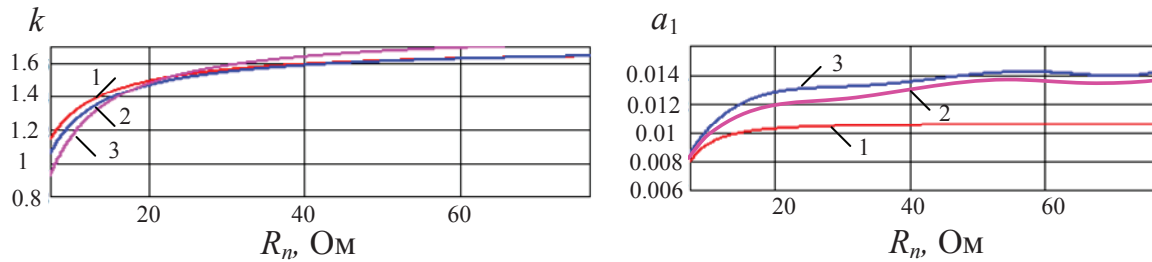


Рис. 8. Зависимости коэффициентов передаточной функции от сопротивления нагрузки (кривая 1 – $l=3$ км; кривая 2 – 5 км; 3 – 7 км)

Fig. 8. Diagrams of the transfer function coefficients dependence on the load resistance (curve 1 – $l=3$ km; curve 2 – 5 km; 3 – 7 km)

ентов передаточной функции при изменении длины кабель-троса в режиме, близком к холостому ходу ($R_n=10R_{\text{ном}}$), а также при номинальной нагрузке СЭП (таблица).

Зависимости коэффициентов ПФ от длины кабель-троса имеют нелинейный характер, в частности из-за влияния компенсирующего устройства. На рис. 7 для примера представлены зависимости коэффициента передачи от длины кабельной линии, где кривая 1 снята при отсутствии компенсирующего устройства в номинальном режиме работы; кривая 2 – в режиме, близком к холостому ходу; 3 – в номинальном режиме. При этом кривые 2 и 3 сняты при условии действия компенсатора, настроенного в резонанс при сопротивлении нагрузки $R_n=4R_{\text{ном}}$.

Таблица. Коэффициенты передаточной функции при изменении длины кабель-троса

Table. Coefficients of the transfer function depending on the change in cable-rope length

l , км	3	4	5	6	7	8
$R_n=10R_{\text{ном}}$						
k	1,636	1,655	1,646	1,66	1,8	1,75
a_2	$0,33 \cdot 10^{-4}$	$0,41 \cdot 10^{-4}$	$0,54 \cdot 10^{-4}$	$0,53 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,69 \cdot 10^{-5}$
a_1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
$R_n=R_{\text{ном}}$						
k	1,17	1,11	1,11	1	0,98	0,93
a_2	$0,18 \cdot 10^{-5}$	$0,19 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-5}$
a_1	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$

Полученные на имитационной модели зависимости аппроксимированы полиномами, вид и порядок которых меняется при переходе от режима, близкого к холостому ходу (хх), до номинального, при этом погрешность не превышает 10 %:

$$k_{\text{хх}}(l) = -5,5 \cdot 10^{-3} l^3 + 0,064 l^2 + 3,56 l^{-1},$$

$$k_{\text{ном}}(l) = 8,7 \cdot 10^{-3} l^3 - 0,15 l^2 + 0,75 l;$$

$$a_{2\text{хх}}(l) = 9,9 \cdot 10^{-8} l^5 - 1,98 \cdot 10^{-6} l^4 + 1,34 \cdot 10^{-5} l^3 - 3,78 \cdot 10^{-5} l^2 + 4,9 \cdot 10^{-5} l,$$

$$a_{2\text{ном}}(l) = 4,4 \cdot 10^{-10} l^4 + 2,4 \cdot 10^{-8} l^3 - 4 \cdot 10^{-7} l^2 + 1,6 \cdot 10^{-6} l;$$

$$a_{1\text{хх}}(l) = -4,9 \cdot 10^{-5} l^3 + 6 \cdot 10^{-4} l^2 + 0,018 l^{-1},$$

$$a_{1\text{ном}}(l) = -3,5 \cdot 10^{-5} l^3 + 3,8 \cdot 10^{-4} l^2 + 0,017 l^{-1}.$$

Основным требованием при проведении процедуры аппроксимации являлась вычислительная реализуемость полученных полиномов в реальном времени.

Следует отметить, что коэффициенты передаточной функции также изменяются при изменении режимов работы СЭП при определенной длине кабель-троса. На рис. 8 представлены зависимости коэффициентов передаточной функции от сопротивления нагрузки СЭП, построенные по зависимостям, полученным в результате аппроксимации экспериментальных данных, при фиксированной длине кабельной линии. На рис. 8 кривая 1 построена при длине кабель-троса 3 км; кривая 2 – 5 км; кривая 3 – 7 км.

Полученные зависимости позволяют не только синтезировать комбинированный регулятор, параметры которого будут меняться в зависимости от длины кабель-троса, но также построить упрощенную нелинейную математическую модель СЭП в пространстве переменных состояния [23]:

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{1}{L_s} (U_s - i_L R_s - u_{Cs});$$

$$\frac{du_{Cs}}{dt} = \frac{1}{C_s} i_L - \frac{1}{C_s} i_{Lp},$$

$$\frac{di_{Lp}}{dt} = \frac{1}{L(l)} (u_{Cs} - i_{Lp} R(l) - u_{Cd});$$

$$\frac{du_{Cd}}{dt} = \frac{1}{C(l)} i_{Lp} - \frac{1}{C(l)} i_n,$$

$$i_n(t) = \frac{u_{Cd}(t)}{R_n}.$$

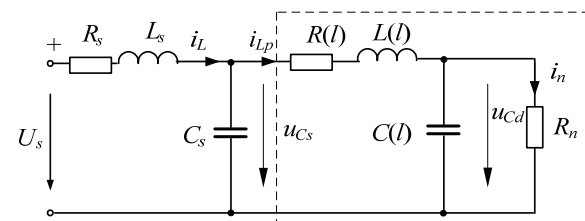


Рис. 9. Упрощенная схема замещения СЭП, составленная на основании передаточной функции при фиксированном значении коэффициента модуляции АИИН

Fig. 9. Simplified equivalent circuit of the power supply system, based on the transfer function with a fixed value of the modulation index of the autonomous voltage inverter

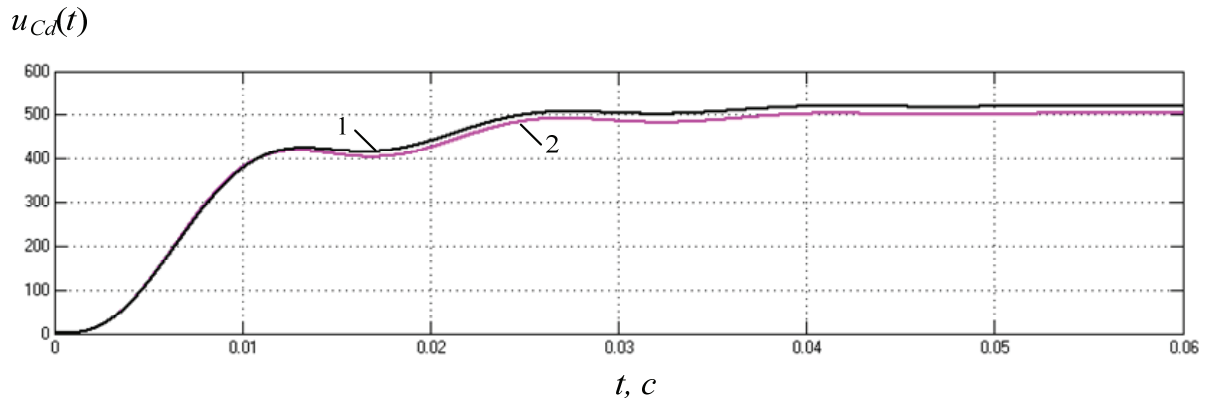


Рис. 10. Кривые напряжения на нагрузке в номинальном режиме работы с компенсацией (кривая 1 – исходная схема; 2 – упрощенная схема)

Fig. 10. Diagrams of voltage on the load in the nominal operating mode with compensation (curve 1 is the original circuit; 2 is the simplified circuit)

Математическая модель записана для упрощенной схемы замещения СЭП, представленной на рис. 9, параметры которой $L(l)$ и $C(l)$ пересчитываются из условия равенства корней знаменателя $a_2(l)s^2 + a_1(l)s + 1$ передаточной функции корням характеристического уравнения, записанного для схемы замещения части цепи, выделенной на рис. 9 пунктиром.

Эквивалентное сопротивление $R(l)$ рассчитывается из установившегося режима схемы (выделено пунктиром на рис. 9) при известных сопротивлении

нагрузки и коэффициенте передачи $k(l) = \frac{u_{Cd}(l)}{u_{Cs}(l)}$.

Путем несложных вычислений определены параметры схемы замещения при работе схемы в номинальном режиме и длине кабель-троса 6 км: $R(6)=0,0001$ Ом, $L(6)=69$ мГн и $C(6)=14$ мкФ.

На рис. 10 представлены кривые напряжения на нагрузке при работе схемы в номинальном режиме, где кривая 1 является результатом работы имитационной модели, построенной по исходной схеме замещения с компенсирующим устройством (рис. 2), а кривая 2 – по упрощенной схеме замещения (рис. 9). Как следует из графиков, погрешность, вызванная эквивалентированием схемы, не превышает 6 %, что говорит об адекватности и работоспособности предложенной модели.

Заключение

Предложена методика определения параметров устройства компенсации реактивной мощности в кабель-тросе для увеличения его пропускной способности при передаче мощности на дальние рас-

стояния при повышенной частоте. На основании данных экспериментов, проведенных в среде математического моделирования Matlab, на разработанной модели, имитирующей работу реальной СЭП, определена аналитическая зависимость, позволяющая рассчитывать индуктивность компенсирующего устройства во всем диапазоне изменения длины кабель-троса.

Для построения оптимального регулятора, задачей которого является стабилизация напряжения и повышение энергоэффективности СЭП, получены полиномы, позволяющие определять коэффициенты передаточных функций при изменении длины кабель-троса и сопротивления нагрузки системы электропитания. На основании передаточных функций, полученных для различных режимов работы системы электропитания, определены параметры схемы замещения, позволяющей записать нелинейную математическую модель СЭП пониженного порядка.

Проведена сравнительная оценка зависимостей напряжения на нагрузке, полученных в результате моделирования исходной системы электропитания с передачей энергии переменного тока по кабель-тросу, и системы, построенной по упрощенной модели, подтверждающая адекватность и работоспособность предложенной нелинейной модели пониженного порядка.

Полученные в результате расчетов аналитические зависимости, а также выведенная на их основе модель СЭП технологического оборудования будут являться основой для последующего синтеза оптимального регулятора напряжения, учитывающего изменение длины кабельной линии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pragale R., Aramco S., Reyes J. Understanding oil field power quality issue // 7th IEEE GCC Conference and Exhibition, GCC 2013. – Qatar, 2013. – № 6705764. – P. 136–141.
2. Enhancing production using new cable deployed electrical submersible pump – the first trial and the challenges faced / Q. Butt, N. Kothari, T.Z. Boutamine, B. Roth // Annual Technical Symposium and Exhibition. – Saudi Arabia, 2017. – P. 647–657.
3. Nørve Eidsvik O.A., Schjølberg I. Finite element cable-model for Remotely Operated Vehicles (ROVs) by application of beam theory // Ocean Engineering. – 2018. – V. 163. – P. 322–336.
4. Gayvoronskiy S.A., Ezangina T., Khozhaev I. Analysis and synthesis of dual mode control systems of a tethered descent undersea vehicle // OCEANS 2016. – Shanghai, China, 2016. – № 7485341. – P. 1–6.
5. Энергетические характеристики электроприводов погружных нефтедобывающих насосов / Ф.А. Гизатуллин, М.И. Хакимьянов, Р.А. Семисынов, И.Н. Шафиков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Энергетика. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 24–42.
6. Новиков Д.В., Харченко Д.А. Кабели для электропитания установок электроцентробежных насосов добычи нефти // Кабели и провода. – 2014. – № 1 (344). – С. 8–19.
7. Bak C.L., Faria da Silva F. High voltage AC underground cable systems for power transmission – a review of the Danish experience, part 1 // Electric Power Systems Research. – 2016. – V. 140. – P. 984–994.
8. Смирнов О.В., Копырин В.А. К вопросу об использовании внутрискажанных компенсаторов реактивной мощности // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 2. – С. 68–70.
9. Рулевский В.М. Система электропитания телеуправляемого необитаемого подводного комплекса с компенсацией реактивной мощности // Морские интеллектуальные технологии. – 2014. – Т. 2. – № 20. – С. 14–17.
10. Robust automatic control system of vessel descent-rise device for plant with distributed parameters «cable – towed underwater vehicle» / K.V. Chupina, E.V. Kataev, A.M.K. Annanov, V.N. Korshunov, I.A. Sennikov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1015 (3). – № 032167. – P. 1–6.
11. Разработка наблюдателя полного порядка с оперативным мониторингом момента сопротивления для погружных асинхронных электродвигателей / А.С. Глазырин, С.Н. Кладиев, К.С. Афанасьев, В.В. Тимошкин, И.Г. Слепнёв, В.И. Полищук, S. Halasz // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 2. – С. 118–126.
12. Gayvoronskiy S.A., Ezangina T., Khozhaev I. Mathematical model of the control system of a tethered descent underwater vehicle // Proceedings of the World Congress on Intelligent Control and Automation, WCICA 2016. – Guilin, China, 2016. – № 7578654. – P. 1257–1262.
13. Многомерная модель системы электропитания погружного технологического оборудования / В.Г. Букреев, Е.Б. Шандарова, В.М. Рулевский // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 4. – С. 119–131.
14. Chen Z.-H., Huang S.-F., Tao H.-L. Research on the application of the Bergeron model to the differential equation algorithm for long transmission line // Automation of Electric Power Systems. – 2005. – V. 29. – № 9. – P. 31–34.
15. Dynamic compensation strategy of inductive power transfer system with inductive-resistive load / Z. He, Y. Li, R. Mai, Y. Li // Journal of Southwest Jiaotong University. – 2014. – V. 49 (4). – P. 569–575.
16. Dommel H.W. Techniques for analyzing electromagnetic transients // IEEE Computer Applications in Power. – 1997. – V. 10 (3). – P. 18–21.
17. Modeling of Power Cables with Arbitrary Cross Section: from Parameter Calculation to Electromagnetic Transients Simulation / A.A. Hafner, P.T. Caballero, J.H.A. Monteiro, E.C.M. Costa, S. Kurokawa, M.V.F. Luz, W.P. Carpes // Journal of Control, Automation and Electrical Systems. – 2017. – V. 28. – № 3. – P. 405–417.
18. The power supply system model of the process submersible device with AC power transmission over the cable-rope / V.M. Rulevskiy, V.G. Bukreev, E.O. Kuleshova, E.B. Shandarov, S.M. Shandarov, Y.Z. Vasilyeva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 177 (1). – № 012098. – P. 1–6.
19. Долгинов А.И. Резонанс в электрических цепях и системах. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1957. – 328 с.
20. Серебряков А.С. Трансформаторы. – М.: ИД МЭМ, 2013. – 360 с.
21. Вольдек А.И., Попов В.В. Электрические машины. Введение в электромеханику. Машины постоянного тока и трансформаторы. – СПб.: Питер, 2007. – 320 с.
22. Рулевский В.М., Букреев В.Г., Шандарова Е.Б. Синтез субоптимального регулятора напряжения в системе электропитания глубоководного аппарата // Электротехнические системы и комплексы. – 2018. – № 30(4). – С. 47–55.
23. Хорошавин В.С., Зотов А.В., Мокрушин С.А. Общий подход к представлению динамики процесса в пространстве состояний // Advanced Science. – 2017. – № 2. URL: [http://advanced-science.ru/assets/mgr/docs/2\(2017\)/Технические/horoshavin-kpechati-ispr.pdf](http://advanced-science.ru/assets/mgr/docs/2(2017)/Технические/horoshavin-kpechati-ispr.pdf) (дата обращения 15.10.2018).

Поступила 15.10.2018 г.

Информация об авторах

Букреев В.Г., доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Шандарова Е.Б., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рулевский В.М., кандидат технических наук, директор Научно-исследовательского института автоматики и электромеханики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

UDC 621.314.58:681.5.015

NONLINEAR POWER SUPPLY MODEL OF SUBMERSIBLE OBJECTS BASED ON CHANGE IN THE CABLE-ROPE LENGTH

Viktor G. Bukreev¹,

bukreev@tpu.ru

Elena B. Shandarova¹,

shandarovaelena@mail.ru

Victor M. Rulevskiy²,

rulevsky@niiam.tomsk.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of this work is determined by the need to develop suitable mathematical models of complex subsea process power supply equipment. Acceptable adequacy of the characteristics of the model and the actual power supply can be achieved by taking into account the variable cable-rope length and various modes of the submersible equipment operation. The use of transfer functions and operator method is an acceptable solution for adequate reflection of the voltage change on the load. By transforming the transfer function, a nonlinear mathematical model of the power supply system is written in the space of state variables. This allows solving analytically the problem of robust stabilization of immeasurable voltage on the useful electromechanical load.

The main aim of the work is to build a nonlinear mathematical model of the power supply with AC power transmission via the cable-rope, taking into account the change of its length in the space of state variables.

Research methods: operator method, state variable method, methods of mathematical modeling.

Results. The authors have developed the method of determining parameters of the reactive power compensation device in the cable-rope to increase its transfer capacity, when transmitting power over long distances at high frequency; determined the analytical dependence, which allows calculating the inductance of the compensating device in the whole range of cable-rope length change. To construct an optimal regulator, polynomials are obtained that allow determining the coefficients of transfer functions, when changing the cable length and load resistance of the power supply system. On the basis of transfer functions obtained for different modes of the power supply operation, the authors determined the parameters of the equivalent circuit, which allows writing a nonlinear mathematical reduced order model. The paper introduces the comparative evaluation of the simulation results of the power supply with AC power transmission by cable-rope, confirming the possibility of its description by the reduced order model in the state space.

Conclusions. The paper introduces the method for determining parameters of the reactive power compensation device, which allows increasing the capacity of the cable-rope. Based on the transfer functions, the authors recorded a simplified nonlinear mathematical model of the subsea process equipment power supply system. As a result, the model can be used for the subsequent synthesis of the optimal voltage regulator in the class of nonlinear control systems.

Key words:

Power supply system of subsea equipment, reactive power compensation, mathematical model, approximation, transfer function, variable state method.

REFERENCES

1. Pragale R., Aramco S., Reyes J. Understanding oil field power quality issue. *7th IEEE GCC Conference and Exhibition, GCC 2013*. Qatar, 2013. No. 6705764, pp. 136–141.
2. Butt Q., Kothari N., Boutamine T.Z., Roth B. Enhancing production using new cable deployed electrical submersible pump – the first trial and the challenges faced. *Annual Technical Symposium and Exhibition*. Saudi Arabia, 2017. pp. 647–657.
3. Nørve Eidsvik O.A., Schjølberg I. Finite element cable-model for Remotely Operated Vehicles (ROVs) by application of beam theory. *Ocean Engineering*, 2018, vol. 163, pp. 322–336.
4. Gayvoronskiy S.A., Ezangina T., Khozhaev I. Analysis and synthesis of dual mode control systems of a tethered descent undersea vehicle. *OCEANS 2016*. Shanghai, China, 2016. No. 7485341, pp. 1–6.
5. Gizatullin F.A., Khakimyanov M.I., Semisynov R.A., Shafikov I.N. Energy characteristics of electric submersible pump drives. *Bulletin of South Ural State University. Series «Power Engineering»*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 24–42. In Rus.
6. Novikov D.V., Kharchenko D.A. Kabeli dlya ehlektropitaniya ustanovok elektrosentrobezhnykh nasosov dobychi nefi [Cables for power supply of installations of electric centrifugal oil pumps]. *Cables and Wires*, 2014, vol. 1 (344), pp. 8–19.
7. Bak C.L., Faria da Silva F. High voltage AC underground cable systems for power transmission – a review of the Danish experience, part 1. *Electric Power Systems Research*, 2016, vol. 140, pp. 984–994.
8. Smirnov O.V., Kopyrin V.A. On the issue of using downhole reactive power compensators. *Higher Educational Institutions News. Neft' i gaz*, 2015, no. 2, pp. 68–70. In Rus.
9. Rulevskiy V.M. Sistema elektropitaniya teleupravlyаемого neobitaемого podvodnogo kompleksa s kompensatsiey reaktivnoy moshchnosti [Power supply system for remote uninhabited underwater complex with reactive power compensation]. *Marine intellectual technologies*, 2014, vol. 2, no. 20, pp. 14–17.
10. Chupina K.V., Kataev E.V., Annanov A.M.K., Korshunov V.N., Sennikov I.A. Robust automatic control system of vessel descent-rise device for plant with distributed parameters «cable – towed

- underwater vehicle». *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1015 (3), no. 032167, pp 1–6.
11. Glazyrin A.S., Kladiev S.N., Afanasiev K.S., Timoshkin V.V., Slepnev I.G., Polishchuk V.I., Halász S. Design of full order observer with real time monitoring of load torque for submersible induction motors. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 2, pp. 118–126. In Rus.
 12. Gayvoronskiy S.A., Ezangina T., Khozhaev I. Mathematical model of the control system of a tethered descent underwater vehicle. *Proceedings of the World Congress on Intelligent Control and Automation, WCICA 2016*. China, 2016. No. 7578654, pp. 1257–1262.
 13. Bukreev V.G., Shandarova E.B., Rulevskiy V.M. Power supply system model of remote processing equipment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 4, pp. 119–131. In Rus.
 14. Chen Z.-H., Huang S.-F., Tao H.-L. Research on the application of the Bergeron model to the differential equation algorithm for long transmission line. *Automation of Electric Power Systems*, 2005, vol. 29, no. 9, pp. 31–34.
 15. He Z., Li Y., Mai R., Li Y. Dynamic compensation strategy of inductive power transfer system with inductive-resistive load. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2014, vol. 49, no. 4, pp. 569–575.
 16. Dommel H.W. Techniques for analyzing electromagnetic transients. *IEEE Computer Applications in Power*, 1997, vol. 10, no. 3, pp. 18–21.
 17. Hafner A.A., Caballero P.T., Monteiro J.H.A., Costa E.C.M., Kurokawa S., Luz M.V.F., Carpes W.P. Modeling of Power Cables with Arbitrary Cross Section: From Parameter Calculation to Electromagnetic Transients Simulation. *Journal of Control, Automation and Electrical Systems*, 2017, vol. 28, no. 3, pp. 405–417.
 18. Rulevskiy V.M., Bukreev V.G., Kuleshova E.O., Shandarova E.B., Shandarov S.M., Vasilyeva Y.Z. The power supply system model of the process submersible device with AC power transmission over the cable-rope. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 177 (1), no. 012098, pp. 1–6.
 19. Dolginov A.I. *Rezonans v elektricheskikh tsepyakh i sistemakh* [Resonance in electrical circuits and systems]. Moscow, Gosudarstvennoe energeticheskoe izdatelstvo, 1957. 328 p.
 20. Serebryakov A.S. *Transformatory* [Transformers]. Moscow, MEHM Publ. house, 2013. 360 p.
 21. Voldek A.I., Popov V.V. *Elektricheskie mashiny. Vvedenie v elektromekhaniku. Mashiny postoyannogo toka i transformatory* [Electric cars. Introduction to electromechanics. DC Machines and Transformers]. St-Petersburg, Piter Publ., 2007. 320 p.
 22. Rulevskiy V.M., Bukreev V.G., Shandarova E.B. Creating of a suboptimal voltage regulator in the power supply of the deep-water vehicle. *Electrotechnical systems and complexes*, 2018, no. 30 (4), pp. 47–55. In Rus.
 23. Khoroshavin V.S., Zotov A.V., Mokrushin S.A. Obshchiy podkhod k predstavleniyu dinamiki protsessa v prostranstve sostoyaniy [General approach to process dynamics representation in the state space]. *Advanced Science*, 2017, no. 2. Available at: [http://advanced-science.ru/assets/mgr/docs/2\(2017\)/Технические/horoshavin-k-pechati-ispr.pdf](http://advanced-science.ru/assets/mgr/docs/2(2017)/Технические/horoshavin-k-pechati-ispr.pdf) (accessed 15 October 2018).

Received: 15 October 2018.

Information about the authors

Viktor G. Bukreev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elena B. Shandarova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Victor M. Rulevskiy, Cand. Sc., director, Research Institute of Automation and Electromechanics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

УДК 621.181:621.791:620.1

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ СВАРНОГО УЗЛА ПАРОПЕРЕГРЕВАТЕЛЯ

Заворин Александр Сергеевич¹,
zavorin@tpu.ru

Любимова Людмила Леонидовна¹,
lll@tpu.ru

Ташлыков Александр Анатольевич¹,
tashlykov@tpu.ru

Буваков Константин Владимирович¹,
kvb@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования сварных узлов теплогенераторов связана с необходимостью увеличения надежности работы часто повреждаемых и наиболее ответственных узлов конструкций теплоэнергетического оборудования. Одним из факторов увеличения ресурса работоспособности является учет внутренних структурных напряжений, механизм формирования которых связан с развивающейся в процессе эксплуатации структурной неоднородностью и ресурсной структурной деградацией, приводящей к разрушению.

Цель исследования: установление связей между накоплением структурной поврежденности, внутренними напряжениями и трещинообразованием под влиянием механических циклических нагрузок.

Объект: сварной узел пароперегревателя, выполненный из низколегированной жаропрочной стали 12Х1МФ.

Методы: физическое моделирование условий эксплуатации путем внешнего механического циклического деформирования, микроскопическое исследование морфологии поверхности, рентгенометрия деформированных образцов, оценка внутренних структурных напряжений, среднеквадратичных смещений атомов при деформировании и характеристической температуры.

Результаты. Показана роль и влияние циклической нагрузки на разрушение, заключающиеся в волновом периодическом деформационном «упрочнении–разупрочнении» и в циклическом изменении внутренних структурных напряжений. Установлено, что в условиях переменного циклического нагружения характерным процессом является периодическая релаксация внутренних напряжений, соответствующая разрыву межатомных связей и образованию микроструктурно короткой трещины. По условиям релаксации, в соответствии с представлениями А. Гриффитса, установлено критическое напряжение раскрытия трещины. Значения среднеквадратичных смещений атомов и характеристическая температура при циклическом деформировании отражают структурные признаки пластичности, пористости и хрупкого состояния.

Выводы. Предложена новая методология оценки предельных состояний околосварной зоны сварных соединений на основе использования установленных связей между внутренними напряжениями и накоплением структурной повреждаемости. Показано, что внутренние напряжения, колебательная амплитуда атомов $\bar{U}^2$ и характеристическая температура могут служить диагностическим признаком структурных превращений: признаком хрупкого разрушения является глубокая (до нуля) релаксация внутренних напряжений I рода; структурный признак пластичности проявляется повышенной амплитудой атомных смещений $\bar{U}^2$; а структурным признаком пористости является аномальное повышение колебательной амплитуды атомов $\bar{U}^2$ и уменьшение характеристической температуры.

Ключевые слова:

Сварной узел, сталь, пароперегреватель, внутренние напряжения, механические циклические нагрузки, структурная деградация, трещинообразование, циклическая прочность, среднеквадратичные смещения атомов, характеристическая температура.

Введение

Число аварийных ситуаций от усталости околосварных зон (ОШЗ) и зон термического влияния сварки (ЗТВ) остается весьма значительным и увеличивается пропорционально росту применения сварных конструкций [1–7].

Прочность и долговечность сварных соединений достигается рациональным выбором конструктивных, металлургических и технологических средств. Тем не менее, требуемая работоспособность и должные эксплуатационные качества сварного соединения обеспечиваются далеко не всегда.

В конструкциях сварных узлов расчет прочности производят по допускаемым напряжениям. Их

определяют как частное от деления напряжения, условно принимаемого за разрушающее, на коэффициент запаса прочности.

Пониженные свойства сварных соединений при расчетах на прочность учитываются через коэффициенты запаса прочности, значения которых находятся в диапазоне 0,4–1,0 и определяются следующим образом [2, 8, 9].

Разупрочнение металла шва оценивается коэффициентом

$$\varphi_{\omega}^{\text{МШ}} = \frac{(\sigma_{\omega}^{\text{МШ}})_{\text{с}}}{\sigma_{\text{ДП}}^{\text{ОМ}}},$$

где $(\sigma_{\omega}^{\text{МШ}})_{\text{с}}$ – длительная прочность металла шва в сварном соединении с учетом контактного упроч-

нения; $\sigma_{\text{дп}}^{\text{ом}}$ – длительная прочность основного металла.

При этом

$$(\sigma_{\omega}^{\text{мш}})_c = \sigma_{\omega}^{\text{мш}} K_{\chi} K_p,$$

где $\sigma_{\omega}^{\text{мш}}$ – длительная прочность металла шва в сварном соединении без учета контактного упрочнения; $K_{\chi} = \frac{\pi}{4} + \frac{1+2\gamma}{3\sqrt{3(1+\gamma)}}$; γ – геометрическая

характеристика, равная $\gamma = \frac{D_{\text{н}} + D_{\text{вн}}}{2D_{\text{н}}}$, где $D_{\text{н}}$,

$D_{\text{вн}}$ – наружный и внутренний диаметр стенки трубы соответственно; K_p – коэффициент, который в области значений $\chi = \chi_{\text{дп}}$ равен $K_p = 1,0$, а в области значений $\chi > \chi_{\text{дп}}$ этот коэффициент определяется как $K_p^{\text{мн}} = 1,25 - 0,25K_{\text{дп}}$. В этом выражении

$$K_{\text{дп}} = \frac{\sigma_{\text{дп}}^{\text{ом}}}{\sigma_{\omega}^{\text{мш}}},$$

где $\sigma_{\text{дп}}^{\text{ом}}$, $\sigma_{\omega}^{\text{мш}}$ – длительная прочность основного металла и металла шва; χ – относительная ширина мягкой прослойки металла шва, равная $\chi = F/S^2$ (F – площадь металла шва в поперечном сечении, S – толщина стенки в зоне сварного шва). $\chi_{\text{дп}}$ – критическая относительная толщина мягкой прослойки металла шва, при которой ее длительная прочность в сварном соединении составляет:

$$\chi_{\text{дп}} = \left(\frac{4K_{\text{дп}}}{K_p} - \pi \right)^{-1}.$$

Из изложенного следует, что все оценки сопротивления разрушению металла сварного шва основываются на однородности, сплошности, изотропности материала, индивидуальные свойства которого не учитываются, принимаются одинаковыми во всех его точках и по всем направлениям; материал как бы априори является бесструктурным и не имеет дефектов.

Не учитываются также изменения, происходящие в теле при превышении в них предела упругости, не учитывается влияние микроструктуры и других характеристик, связанных с атомно-дислокационной теорией строения твердого тела, не отражаются превращения при термомеханических внешних возмущениях [10].

Все это не позволяет предвидеть направление изменения расчетных значений допускаемых напряжений, которые по порядку величины могут не соответствовать реально действующим в конструкции. Очевидно, что будут иметь место серьезные противоречия между выводами, вытекающими из представлений о макроскопическом континууме, и представлениями, основанными на атомистическом подходе к таким явлениям, как разрушение.

Этот недостаток может быть устранен путем учета внутренних структурных напряжений, механизм формирования которых связан с перечисленными факторами структурной неоднородности и ресурсной структурной деградации.

Внутренние напряжения в большинстве случаев играют отрицательную роль, так как далеко не всегда удаётся получить их благоприятное распределение по объёму изделия [11–13].

Однако все-таки очевидно, что учет внутренних напряжений является резервом прочности в машиностроении и основой прогнозирования ресурса [14].

Цель исследования направлена на установление связей между накоплением структурной поврежденности, внутренними напряжениями и трещинообразованием под влиянием механических циклических нагрузок.

Образец для исследований вырезался из участка трубы в районе обмуровки котла в точке Б (рис. 1). Трубы изготовлены из стали 12Х1МФ в 1999 г. Сварной узел выполнен в 2005 г. Трубы эксплуатировались в котле 16500 ч. Рабочая температура в точке Б составляла 480 °С. Труба была снята с эксплуатации из-за разрушения в точке А, где поток дымовых газов обладал высокой скоростью и температура достигала порядка 540–590 °С.



Рис. 1. Вид сверху на горизонтальный пароперегреватель парового котла

Fig. 1. Top view of the horizontal steam boiler superheater

Исследованию подвергалась околошовная зона однородного сварного узла, выполненного из низколегированной жаропрочной стали 12Х1МФ. Образец для исследований вырезался на расстоянии 7,5 мм от оси сварного шва (рис. 2).

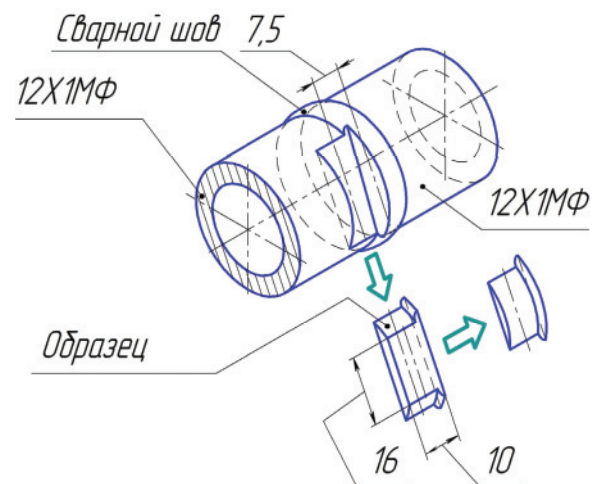


Рис. 2. Схема вырезки образца из околошовной зоны однородного сварного узла из стали 12Х1МФ

Fig. 2. Scheme for cutting a sample from the weld-affected zone of a homogeneous weldment made of 12Cr1MoV steel

В качестве образца-свидетеля (эталоны) применялся специально подготовленный идеально-мозаичный поликристаллический образец из стали 12Х1МФ.

Кроме этого, из основного металла прямого участка трубы из стали 12Х1МФ было изготовлено четыре контрольных образца 1, 1', 3, 3', не подверженных термическому влиянию сварки. Образцы 1' и 3' полировались до зеркального блеска. Образцы 1 и 3 неполированные.

Методика

Методика испытаний заключалась в организации механического циклического деформирования образца с повышением нагрузки в каждом очередном цикле нагружения. Всего выполнено 13 циклов нагружения с шагом порядка 50 МПа.

При этом рентгеновским методом по изменению параметра кристаллической решетки на основании закона Гука производилась оценка макронапряжений I рода (зональных) [15, 16]:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{\sigma}{E},$$

где $\Delta a/a$ – относительное удлинение параметра кристаллической ячейки при растяжении; σ – внутренние напряжения I рода; E – модуль нормальной упругости.

Среднеквадратичные смещения атомов $\bar{U}^2$ при деформировании определялись по экспериментальным значениям интегральных интенсивностей дифракционных линий образца и эталона на основании выражения [8, 9]:

$$\bar{U}^2 = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{d}{n} \right)^2 \ln \left(\frac{I}{I'} \right),$$

в котором n – порядок отражения; d – межплоскостное расстояние, Å; I' – интегральная интенсивность для деформированного образца; I – интегральная интенсивность для эталона.

По величине среднеквадратичных смещений $\bar{U}^2$ оценивалась характеристическая температура Θ [15]:

$$\bar{U}^2 = \frac{3h^2T}{km\Theta^2} \rightarrow \Theta = \sqrt{\frac{3h^2T}{km\bar{U}^2}}, \quad (1)$$

где $\bar{U}^2$ – среднеквадратичное смещение атомов, м²; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; m – масса атома железа; $T=295$ К ($t=22$ °С) – температура.

Видно (1), что $\bar{U}^2 \sim 1/(m\Theta^2)$. В то же время величина $(m\Theta^2)$ характеризует прочность межатомной связи, поскольку она пропорциональна силе F , возвращающей атомы в положение равновесия: $F \sim m\Theta^2$.

Методика эксперимента включала, кроме измерений внутренних напряжений I рода, оценку ОКР (областей когерентного рассеяния) Д при деформировании.

Идеализированное представление о строении кристалла сводится к тому, что под кристаллитом

понимаются некие отдельные, почти идеальной структуры блоки нанометрических размеров, так называемые области когерентного рассеяния (ОКР), из которых состоит зерно. Кристаллиты не развернуты относительно друг друга. Их границы хорошо согласованы (когерентны). Между зернами находятся большеугловые границы, дефектные не только по структуре, но и по составу. В каждом зерне строение блоков (кристаллитов) близко к мозаичному. Таким образом, мозаичный кристалл – это агрегат, состоящий из идеальных областей когерентного рассеяния. Интегральная интенсивность дифрагированного пучка от такого кристалла равна сумме интенсивностей, рассеиваемых от каждого блока $I_{\text{моз}} = \sum I_{\text{бл}}$.

В реальном кристалле области когерентного рассеяния по-разному ориентированы по отношению друг к другу, разделены несовершенными по структуре границами, связывающими ОКР, имеют разброс по дисперсности ОКР, по форме частиц, по химическому составу частиц, т. е. по коэффициенту ослабления. При этом условия когерентной дифракции нарушаются, и не только растет ширина дифракционного максимума, но и меняется его интегральная интенсивность. На этом факте основана методика измерения размеров кристалла, когда реальная интегральная интенсивность сравнивается с той, которая могла бы быть у мозаичного кристалла, если его интенсивность была бы уменьшена на некоторый поправочный коэффициент, эквивалентный увеличению коэффициента ослабления. Этот коэффициент называется коэффициентом первичной экстинкции.

В реальных кристаллах интегральная интенсивность дифракционной линии может быть выражена уравнением [15, 16]:

$$I_p = I_{\text{моз}} \frac{\text{th}(nq)}{nq}, \quad (2)$$

где $I_{\text{моз}}$ – интенсивность идеально-мозаичного кристалла; $\text{th}(nq)/nq$ – коэффициент первичной экстинкции; $\text{th}(nq)$ – гиперболический тангенс; n – число параллельных отражающих атомных плоскостей в одном блоке; q – отражательная способность, отнесенная к одной атомной плоскости, определяемая по выражению [15, 16]:

$$q = \frac{1}{2} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\rho}{A} N_o \frac{d_{hkl} \lambda}{\sin \theta} F, \quad (3)$$

где $e^4/2m^2c^4 = 7,83 \cdot 10^{-26}$, см²; ρ – плотность вещества; A – атомный вес; N_o – число Авогадро; d_{hkl} – межплоскостное расстояние; λ – длина волны используемого излучения; θ – угол дифракции; F – структурная амплитуда.

Тогда размер области когерентного рассеяния Д может быть определен из условия [15, 16]:

$$D = nd_{hkl}.$$

Для реализации методики специально подготавливался идеально-мозаичный эталон, по интегральной интенсивности которого $I_{\text{моз}}$, в соответствии с выражением (2), устанавливалось значение

ние $\text{th}(nq)/nq$, по которому определялась величина произведения (nq) , а по нему число атомных плоскостей в одном блоке n , попадающих в отражающее положение.

Структурная амплитуда F в выражении (3) при известной структуре и координации базисных атомов в элементарной объемноцентрированной кубической ячейке (ОЦК) альфа-фазы стали 12Х1МФ определяется следующим образом.

Положение базисных атомов в ОЦК-ячейке определяется как $[000]$, $[1/2, 1/2, 1/2]$. Структурная амплитуда F равна:

$$F = \sum_{i=1}^{i=q} f_i e^{2\pi i(Hm_i + Kn_i + Lp_i)}, \quad (4)$$

где H, K, L – индексы интерференции линий (HKL) и координаты базисных атомов m_i, n_i, p_i ; f_i – амплитуда атомного рассеяния.

Выражение (4) с использованием формулы Эйлера для дифракционного рефлекса (110) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} F_{110} &= \sum_{i=1}^{i=q} f_i \cdot e^{2\pi i(Hm_i + Kn_i + Lp_i)} = \\ &= f_{Fe(110)} \left[e^{2\pi i(1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0)} + e^{2\pi i\left(1 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2}\right)} \right] = \\ &= f_{Fe(110)} \left[(\cos 2\pi \cdot 0 + i \cdot \sin 2\pi \cdot 0) + \right. \\ &\quad \left. + (\cos 2\pi \cdot 1 + i \cdot \sin 2\pi \cdot 1) \right] = \\ &= f_{Fe(110)} [(\cos 0 + i \cdot \sin 0 + \cos 2\pi + i \cdot \sin 2\pi)] = \\ &= f_{Fe(110)} (1 + 0 + 1 + 0) = 2 f_{Fe(110)}. \end{aligned}$$

Функция атомного рассеяния вычислялась интерполяцией по справочным табличным данным.

Техника эксперимента. Для экспериментальных исследований использован рентгеновский дифрактометр типа ДРОН с медным антикатодом при селективной фильтрации медного CuK_β – излучения рентгеновской трубки с применением никелевого селективно-поглощающего β -фильтра.

Структура поверхности образца наблюдалась с помощью микроскопа PENS COPE при 10-кратном увеличении.

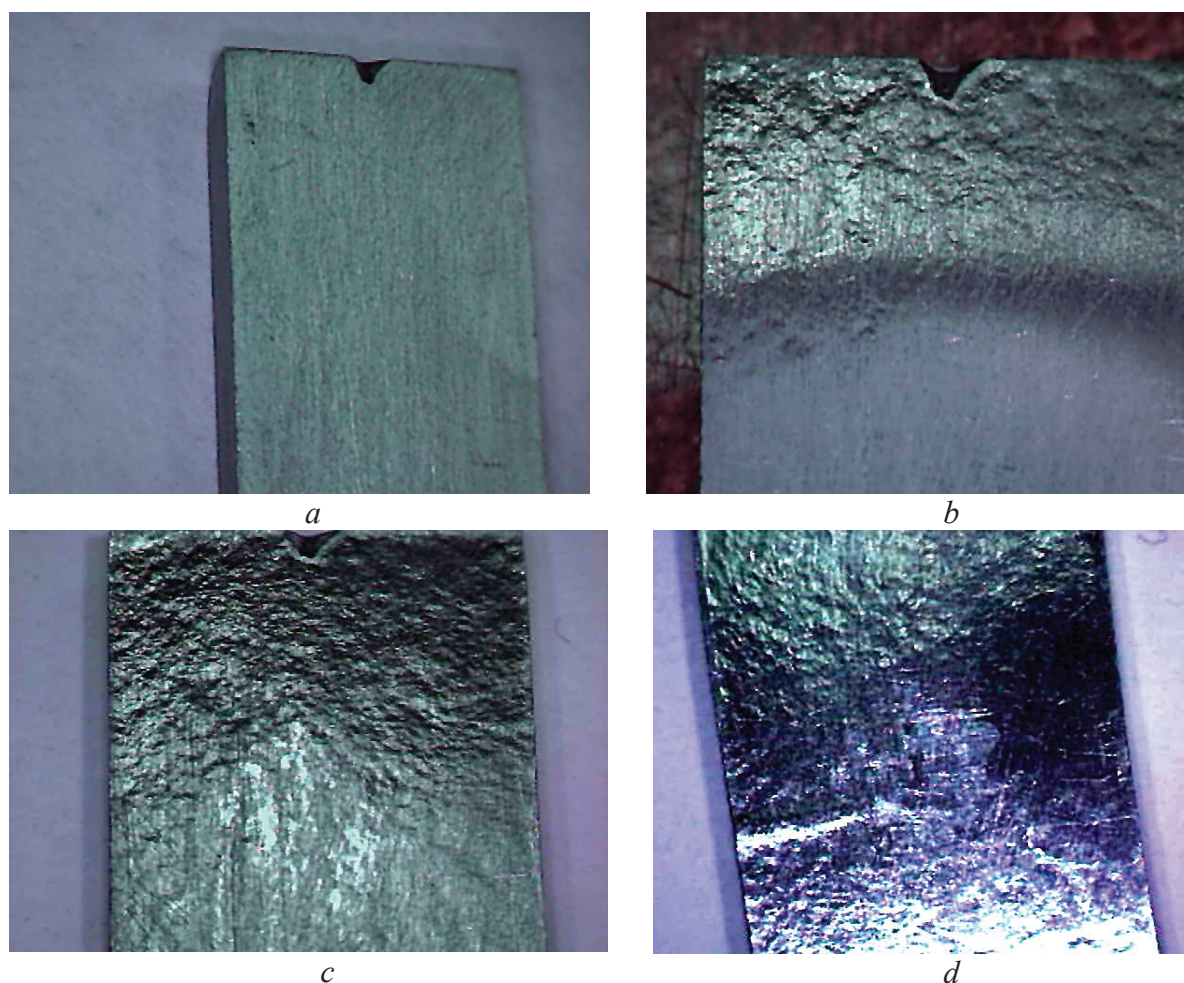


Рис. 3. Тестируемые области деформируемого образца; $\times 10$: а) исходный образец; b, c, d) после деформирования

Fig. 3. Test areas of the deformable specimen; $\times 10$: a) initial specimen; b, c, d) specimen after deformation

Экспериментальные результаты

На рис. 3 представлены некоторые фрагменты структуры поверхности образца и наблюдаемые при деформировании эффекты.

В результате приложения к образцу внешнего возмущающего воздействия на поверхности наблюдаются следы необратимой сдвиговой деформации. Микрополоса пластического сдвига распространяется от середины к краям образца, рассеивается на твердых неоднородностях – устойчивых макрообъемах (кластерах), и огибает их. За неоднородностями пластические волны интерферируют, создавая рельеф в виде интерференционных колец (рис. 3, *b, c*).

Поверхность деформируемого образца приобретает ямочный характер (рис. 3, *c*). Важнейшей особенностью процесса пластического течения на макроскопическом уровне является его склонность к фрагментации и локализации, которая начинается одновременно с пластическим течением и заканчивается в момент разрушения образца, что позволяет по особенностям развития локализации пластической деформации устанавливать стадию предразрушения материала, когда образование макроскопических очагов пластической локализации завершается их слиянием в момент разрушения.

Область, расположенная впереди фронта полосы пластического сдвига, претерпевает деформа-

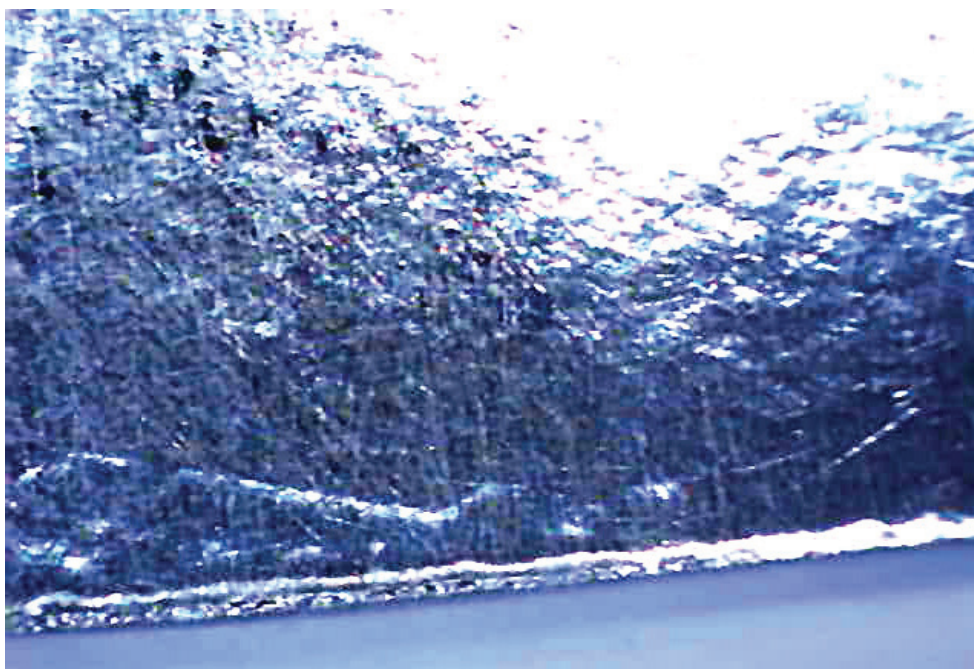


Рис. 4. Развитие пористости в деформируемом образце; $\times 10$

Fig. 4. Porosity development in the deformable specimen; $\times 10$

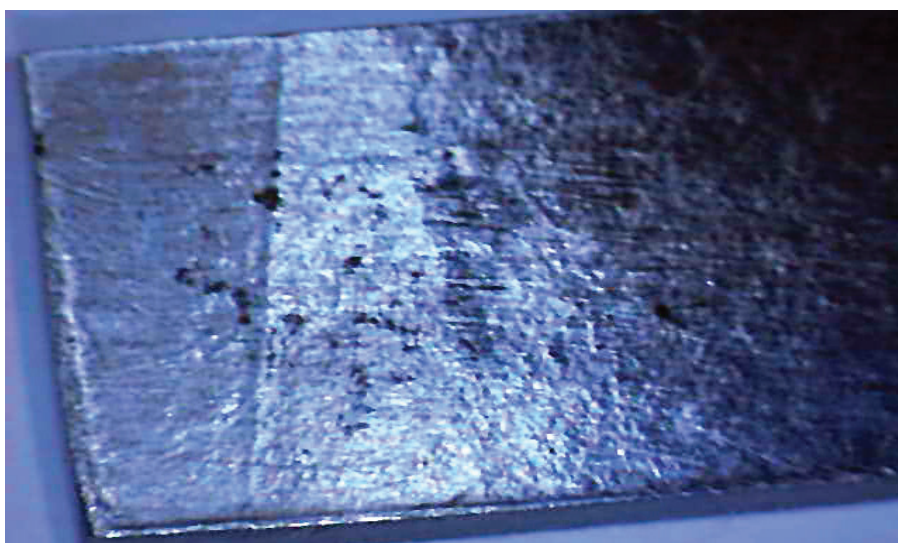


Рис. 5. Распространенная пористость, цепочки пор, сдвиговая волна, продольные хрупкие трещины $\times 10$

Fig. 5. Common porosity, pore chains, shear wave, longitudinal brittle cracks; $\times 10$

ционное упрочнение (*наклеп*). В какой-то момент времени микрополоса сдвига не может преодолеть зону упрочнения и тормозится, визуализируясь на поверхности в виде волн, имеющих гребень и впадину, что определяется способностью материала к пластическому течению (рис. 3, 4).

Дальнейшее приложение внешней нагрузки приводит к возникновению единичных разрушений в виде довольно крупных пор (рис. 4).

В последующих циклах нагружения отдельные поры на поверхности образца сливаются, образуя магистральные трещины (рис. 5).

Движущей силой перемещения полосы скольжения от центра к краям образца могут быть градиенты дефектов и градиенты напряжений. Границы образца обладают повышенной дефектностью и наличием градиента концентрации вакансий. Массоперенос происходит по направлению к граням образца, а диффузия вакансий идет из зон с их повышенной концентрацией в зону, свободную от них. Поэтому в центральных частях образца возникают зоны диффузионной пористости (рис. 5). Наблюдается как бы своеобразная ползучесть как процесс диффузионного течения. Другим фактором перемещения полосы пластического сдвига могут быть неоднородные внутренние напряжения как самостоятельная движущая сила диффузии.

Таким образом, в условиях переменного циклического нагружения наблюдается взаимодействие одновременно протекающих разных по своей физической природе процессов – хрупких разрушений и пластического течения, отражающих два фундаментальных состояния металла (стали).

Роль и влияние циклической нагрузки на разрушение заключается в волновом периодическом деформационном «упрочнении–разупрочнении», что подтверждается результатами циклического изменения внутренних структурных напряжений (рис. 6, 7).

Согласно рис. 6, 7, можно отметить два типа взаимосвязанных процессов, согласованно протекающих в деформируемой среде. С одной стороны, это релаксационные процессы, возникающие за счет движения дислокаций, т. е. пластическое релаксационное формоизменение. С другой стороны, каждый акт пластичности сопровождается генерацией упругих волн, связанной с перераспределением упругих деформаций в ходе релаксационных актов деформации.

Характерным процессом при деформировании является периодическая релаксация внутренних напряжений (рис. 6, 7). Релаксация внутренних напряжений за счет разрыва межатомных связей соответствует процессу разупрочнения и характеризует момент образования микроструктурно короткой трещины [17–19]. Известно, что процесс разрыва межатомных связей является ведущим на всех стадиях разрушения [18–24].

Последствием разрушения межатомных связей является релаксация напряжений и трещинообразование [19, 25].

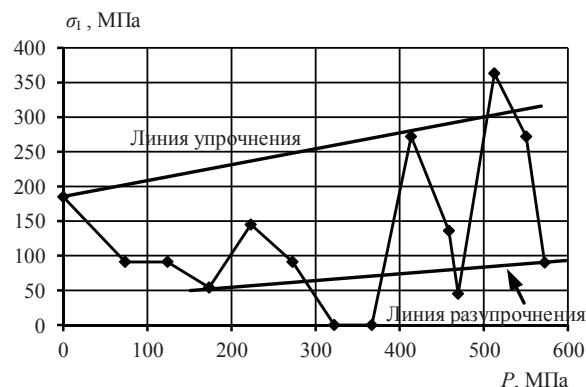


Рис. 6. Распределение внутренних напряжений первого рода (σ_1) в околошовной зоне сварного шва (наружная сторона образца)

Fig. 6. Distribution of the first kind internal stresses (σ_1) in the weld-affected zone near the weld zone (outer side of the specimen)

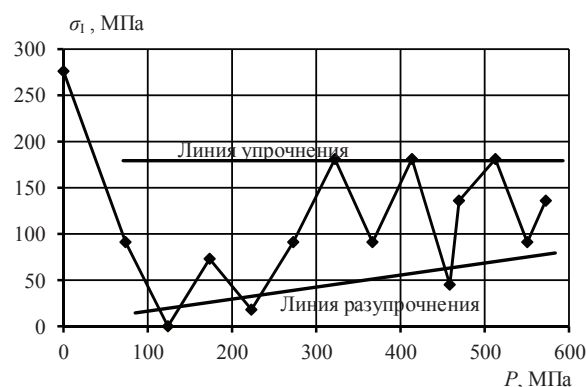


Рис. 7. Распределение внутренних напряжений первого рода (σ_1) в околошовной зоне сварного шва (внутренняя сторона образца)

Fig. 7. Distribution of the first kind internal stresses (σ_1) in the weld-affected zone near the weld zone (inner side of the sample)

Согласно представлениям А. Гриффитса, критическое напряжение раскрытия трещины для плоской деформации имеет вид [26]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\mu)l}},$$

где E – модуль нормальной упругости; l – длина трещины; μ – коэффициент Пуассона; γ – плотность энергии свободной поверхности твердого тела ($\gamma=0,1Eb$; $b=2,48 \cdot 10^{-8}$ см – межатомное расстояние).

Исходя из этого, длину трещины можно оценивать на основе рис. 6, 7. Так, при нагрузке $P=280$ МПа (рис. 6), когда происходит глубокая (до нуля) релаксация напряжений, длина трещины составляет:

$$l = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\mu)\sigma^2} = \frac{2(205000 \cdot 0,1 \cdot 205000 \cdot 2,48 \cdot 10^{-8})}{3,14(1-0,27)280^2} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ см} \approx 12 \text{ мкм}.$$

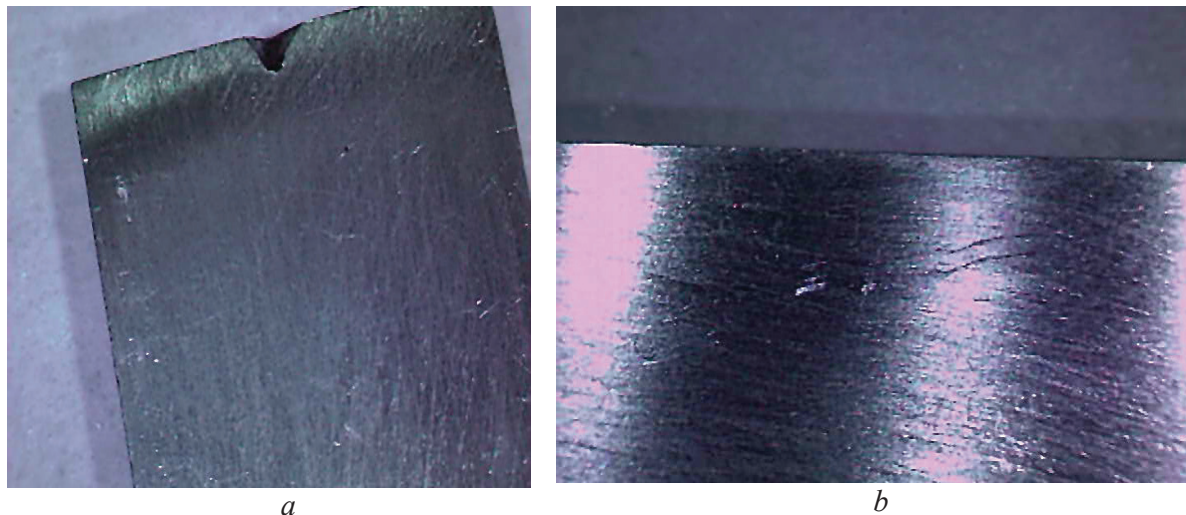


Рис. 8. Вид деформируемых поверхностей ($P=75$ МПа); $\times 10$: а) внешняя поверхность; б) внутренняя поверхность

Fig. 8. Type of deformable surfaces ($P=75$ МПа); $\times 10$: a) outer surface; b) inner surface

При этом на внутренней поверхности стенки трубы релаксация напряжений наблюдается значительно раньше (75 МПа), чем на наружной, и длина трещины составляет (рис. 7):

$$l = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\mu)\sigma^2} = \frac{2(205000 \cdot 0,1 \cdot 205000 \cdot 2,48 \cdot 10^{-8})}{3,14(1-0,27)75^2} = 16,16 \cdot 10^{-3} \text{ см} \approx 162 \text{ мкм.}$$

В целом этот результат соответствует наблюдаемому характеру разрушения: так, на внешней поверхности образца при давлении 75 МПа видимые трещины отсутствуют (рис. 8, а), а на внутренней поверхности видны следы двух наиболее опасных поверхностных протяженных трещин (рис. 8, б).

В процессе циклического деформирования внешняя поверхность образца обнаруживает некоторые отличительные особенности по сравнению с внутренней поверхностью (рис. 9, а, б). На внешней поверхности при нагрузке порядка 280 МПа форми-

руется ярко выраженная ямочная ячеистая структура, обусловленная процессами экструзии и интрузии (образование впадины). Последние являются местами зарождения трещин. Возникает развитая, распространенная по всей поверхности сетка трещин. Разрушения, наблюдаемые при 280 МПа (рис. 9), находятся в соответствии с характером релаксаций внутренних напряжений на рис. 6.

Внутренняя поверхность образца обладает большей жесткостью по отношению к сдвигу (рис. 9, б), она представляется более хрупкой, разрушается при меньших напряжениях (75 МПа) и упрочняется слабо (примерно до 180 МПа, рис. 7). Наружная поверхность более пластична, разрушается при больших напряжениях (280 МПа) и упрочняется до 250–350 МПа (рис. 6). Глубина релаксации внутренних напряжений при деформации обеих поверхностей примерно одинакова и составляет порядка 50 МПа.

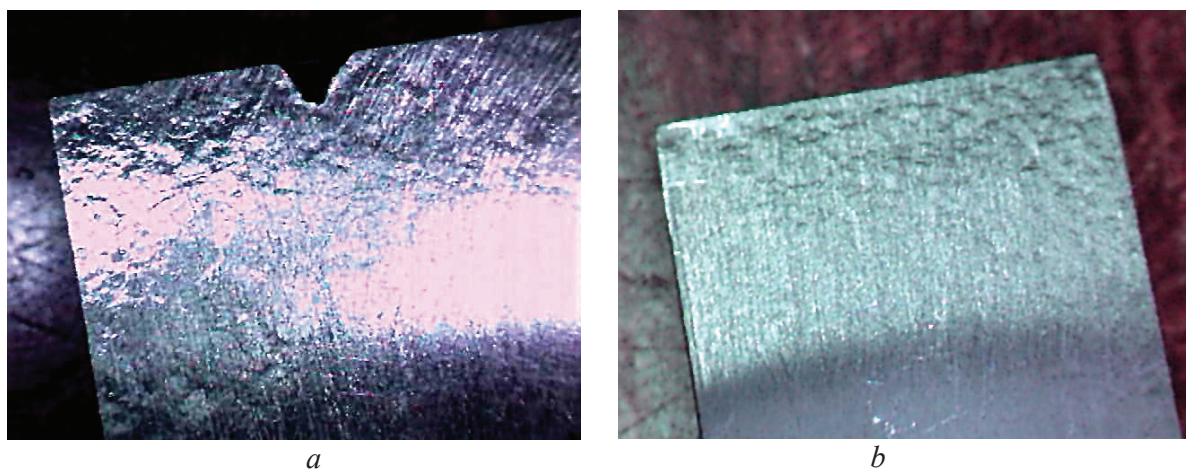


Рис. 9. Вид деформируемых поверхностей ($P=280$ МПа); $\times 10$: а) внешняя поверхность; б) внутренняя поверхность

Fig. 9. Type of deformable surfaces ($P=280$ МПа); $\times 10$: a) outer surface; b) inner surface

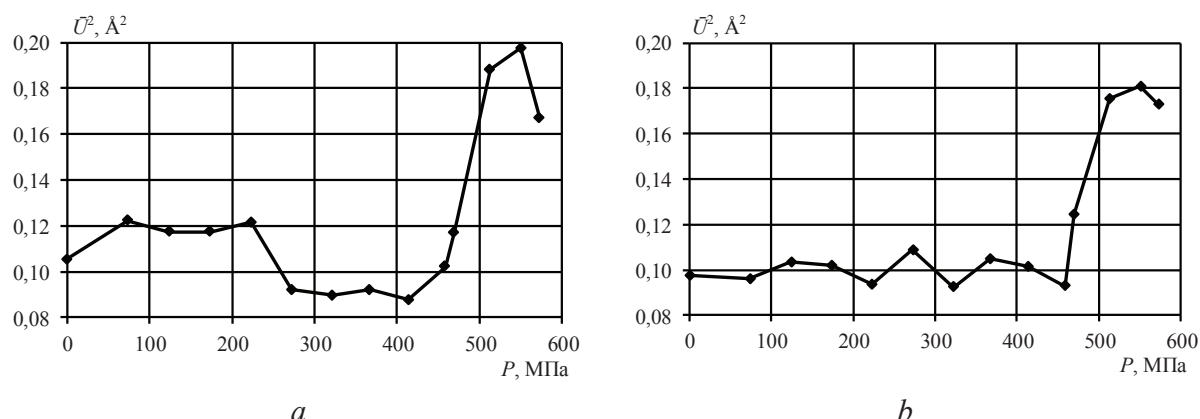


Рис. 10. Среднеквадратичные отклонения атомов ($\bar{U}^2$) в зависимости от внешнего давления: а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 10. Mean square displacement of $\bar{U}^2$ atoms as a function of external pressure: а) outer side; б) inner side

Таким образом, структурным признаком хрупких разрушений является такое смещение $\Delta a/a$, при котором происходит глубокая (до нуля) релаксация напряжений (рис. 6, 7) [27–29].

На рис. 10 представлены зависимости среднеквадратичных смещений атомов при циклическом деформировании.

Структурный признак пластичности – величина среднеквадратичных смещений атомов (рис. 10, а). На более пластичной наружной поверхности до разрушения (до 280 МПа) среднеквадратичные смещения $\bar{U}^2$ составляют порядка 0,12 $\text{\AA}^2$. При разрыве некоторых межатомных связей, что проявляется релаксацией внутренних напряжений, средняя растянутость межатомных связей уменьшается до 0,09 $\text{\AA}^2$ (рис. 10, а). При этом увеличиваются силы межатомного взаимодействия (рис. 11, а). При внешнем давлении в 450 МПа амплитуда колебаний атомов возрастает. Амплитуды могут быть настолько значительными, что силы межатомного взаимодействия уже не в состоянии будут удерживать атомы. Атомные связи разрушаются. Растет пористость (например, рис. 5).

Таким образом, на рис. 10, а выделяется три участка: первый участок до 280 МПа соответствует пластичному материалу с повышенным ресурсом вытяжки межатомных связей 0,12 $\text{\AA}^2$; второй участок до 450 МПа соответствует состоянию хрупких разрушений с частичным разрывом межатомных связей; третий участок от 450 МПа и выше характеризуется увеличением амплитуды колебаний атомов и соответствует нарастанию пористости.

На менее пластичной внутренней поверхности смещения атомов $\bar{U}^2$ колеблются около значения 0,1 $\text{\AA}^2$ (рис. 10, б). На этой поверхности затруднено пластическое течение, ограничена среднеквадратичная амплитуда атомных смещений и увеличена частота осцилляций атомов ν_m : $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$. Величина среднеквадратичных отклонений атомов не изменяется в широком диапазоне внешних давлений

вплоть до 450 МПа и мало отличается от значений $\bar{U}^2$ второго участка кривой на рис. 10, а.

После давлений 450 МПа колебательные амплитуды атомов $\bar{U}^2$ повышаются на обеих поверхностях (рис. 10, а, б) и напоминают уже колебания изолированных атомов, амплитуды которых не ограничиваются коллективными связями. Это можно объяснить нарастающей пористостью (рис. 4, 5). Возникающие при деформировании дефекты кристаллического строения изменяют спектр частот колебаний атомов за счет нарушения силового взаимодействия атомов при образовании дефекта.

Структурный признак увеличения пористости при ползучести – аномальное увеличение $\bar{U}^2$ и уменьшение характеристической температуры (рис. 11, а, б).

Представляет интерес сопоставление зависимостей областей когерентного рассеяния D от $\bar{U}^2$ для образца из околошовной зоны сварного узла (рис. 12, а) и образцов из той же стали, изготовленных из прямого участка трубы (рис. 12, б). Значения характеристических температур для них приведены в таблице.

Таблица. Среднеквадратичные смещения $\bar{U}^2$ и характеристические температуры Θ образцов основного металла из прямых участков трубы (сталь 12Х1МФ)

Table. Mean square displacement of $\bar{U}^2$ atoms and characteristic temperatures Θ of base metal specimens from straight pipe sections (steel 12Cr1MoV)

Исследуемый образец Test sample	Наружная поверхность External surface		Внутренняя поверхность Internal surface	
	$\bar{U}^2$, $\text{\AA}^2$	Θ , град К (degree kelvin)	$\bar{U}^2$, $\text{\AA}^2$	Θ , град К (degree kelvin)
1	0,13357	476,7	0,09027	579,8
1'	0,11370	516,6	0,12785	487,2
3	0,09748	558,0	0,10879	528,2
3'	0,08273	605,7	0,07120	652,9

Образец, изготовленный из зоны сварного шва, обладает повышенными значениями флуктуаций $\bar{U}^2$ (рис. 12, а).

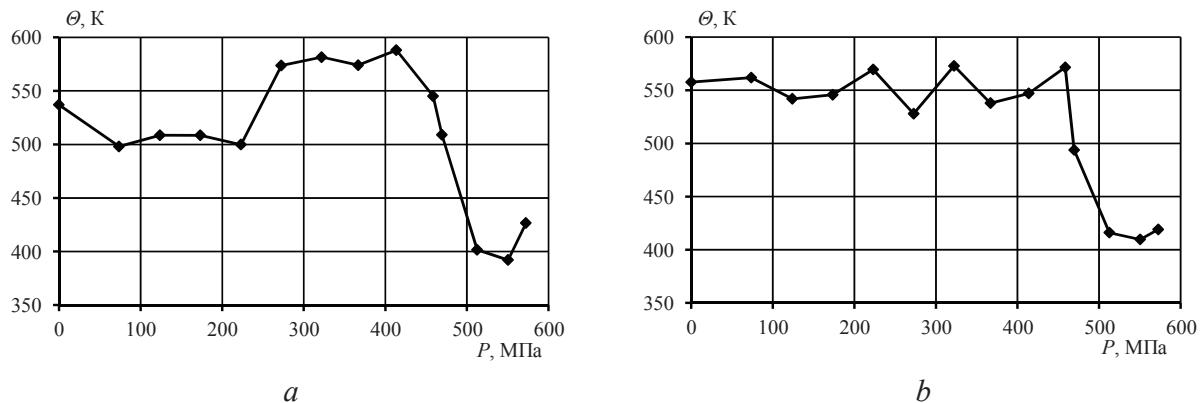


Рис. 11. Изменение характеристической температуры (Θ) от внешнего механического давления: а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 11. Change of characteristic temperature (Θ) from external mechanical pressure: a) outer side; b) inner side

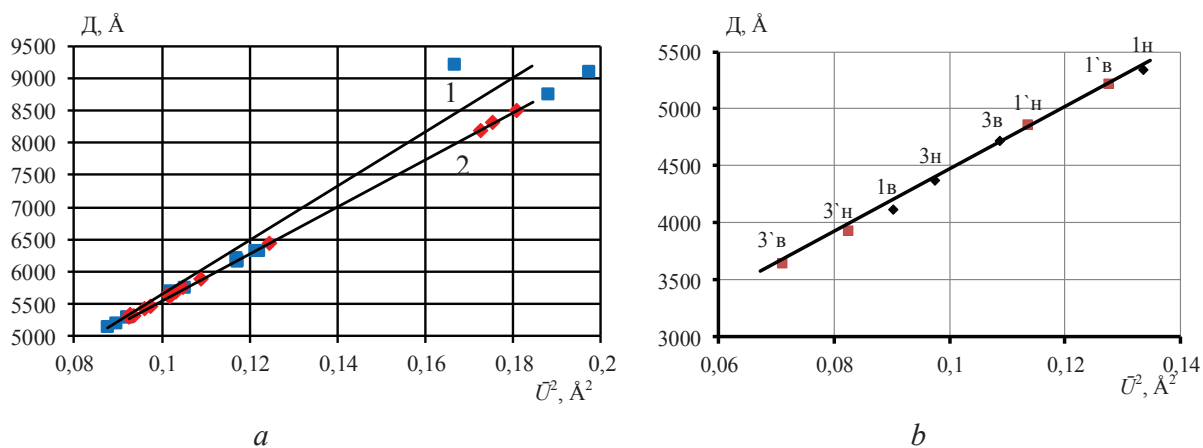


Рис. 12. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от размера ОКР: а) исследуемый образец из околошовной зоны сварного узла: 1 – наружная поверхность; 2 – внутренняя поверхность; б) основной металл прямого участка трубы: со штрихом – полированные; без штриха – не полированные; н – наружная поверхность; в – внутренняя поверхность

Fig. 12. Mean square displacement of $\bar{U}^2$ atoms as a function of the coherent-scattering region size: а) specimen from the weld-affected zone of the weldment: 1 – outer side; 2 – inner side; б) base metal from straight pipe sections: with a stroke – polished; without a stroke – not polished; н – outer side; в – inner side

Если отождествлять накопление поврежденности (пористости) с ростом $\bar{U}^2$ (рис. 12), то это сравнение позволяет предположить, что околошовная зона сварного узла является изначально поврежденной в результате термического влияния сварочного процесса и фазовой перекристаллизации.

Можно отметить, что среднеквадратичные смещения атомов могут выступать как диагностический признак накопления поврежденности и наступления предельного состояния.

Выводы

1. Предложена новая методология оценки предельных состояний околошовной зоны сварных соединений на основе использования установленных связей между микроструктурными состояниями, внутренними напряжениями и накоплением структурной повреждаемости.

2. Колебательная амплитуда атомов $\bar{U}^2$ может служить диагностическим признаком наступления предельного состояния.
3. Признаком хрупкого разрушения является глубокая (до нуля) релаксация внутренних напряжений I рода.
4. Структурный признак пластичности проявляется повышенной амплитудой атомных смещений $\bar{U}^2$.
5. Структурным признаком пористости является аномальное повышение колебательной амплитуды атомов $\bar{U}^2$ и уменьшение характеристической температуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ «Фундаментальные основы инженерных наук (проект № 15-08-99544а в 2014 г., № 18-08-01265 в 2018 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reasons for and nature of weld joints failure in hot reheat steam lines of 800-MW power units / A.E. Anokhov, E.A. Grin, T.V. Perevezentseva, I.V. Fedina // *Thermal Engineering*. – 2009. – V. 56. – № 2. – P. 113–119.
2. Хромченко Ф.А. Сварные соединения трубопроводов. Диагностика и ресурс. В 2-х т. Т. 1. – М.: Теплотехник, 2010. – 304 с.
3. Failure analysis of a steam pipe weld used in power generation plant / Chu Qiaoling, Zhang Min, Li Jihong, Chen Yinni, Luo Hailong, Wang Qiang // *Engineering Failure Analysis*. – 2014. – V. 44. – P. 363–370.
4. Determination of mechanical and fracture properties of laser beam welded steel joints / G. Cam, S. Erim, Ç. Yeni, M. Koçak // *Welding Journal*. – 1999. – V. 78. – № 6. – P. 193–201.
5. Measures for Ensuring Reliable Operation of the Welded Joint Connecting the Reactor Coolant Circuit's Header to the Shell of a Steam Generator Used at a VVER-1000 Reactor-Based Nuclear Power Station / S.A. Kharchenko, N.B. Trunov, N.F., Korotaev S.L. Lyakishev // *Thermal Engineering*. – 2011. – V. 58. – № 3. – P. 208–214.
6. Huang Tengfei, Zhang Guihe, Liu Feihua. Design, manufacturing and repair of tube-to-tube sheet welds of steam generators of CPR1000 units // *Nuclear Engineering and Design*. – 2018. – V. 333. – P. 55–62.
7. Sorrentino S. Welding technologies for ultra-supercritical power plant materials // *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. – 2017. – P. 247–319. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081005521> (дата обращения: 03.10.2018).
8. РД 10-249-98. Нормы расчета на прочность стационарных котлов и трубопроводов пара и горячей воды. – М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2010. – 270 с.
9. Николаев Г.А. Расчет сварных соединений и прочность сварных конструкций. – М.: Высшая школа, 1965. – 451 с.
10. Zaefferer S., Ohlert J., Bleck W. A study of microstructure, transformation mechanisms and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – № 9. – P. 2765–2778.
11. Minin S.I., Trofimov A.I., Trofimov M.A. The technology of thermal welding of the circulation piping of NPPS containing the influence of ultrasound // *Nuclear Energy and Technology*. – 2017. – V. 3. – № 1. – P. 6–9.
12. Welding residual stresses as needed for the prediction of fatigue crack propagation and fatigue strength / J. Hensel, T. Nitschke-Pagel, D. Tchoffo Ngoula, H.-Th. Beier, D. Tchuindjang, U. Zerbst // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2018. – V. 198. – P. 123–141.
13. Popov A.B. Main factors causing damage to the high-temperature heating surfaces used in power-generating boilers // *Thermal Engineering*. – 2011. – V. 58. – № 2. – P. 101–108.
14. Capello E. Residual stresses in turning: P. I: Influence of process parameters // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – V. 160. – № 2. – P. 221–228.
15. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
16. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
17. Friedel J., Gullity B.D., Crussard C. Study of the surface tension of a grain boundary in a metal as a function of the orientation of the two grains which the boundary separates // *Acta Metallurgica*. – 1953. – V. 1. – P. 79–92.
18. Pan Jian-hua, Fan Zhi-cai, Zong Ning-sheng. Research on weld cracking of TP321H stainless steel pipeline under elevated temperature // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2016. – V. 148. – P. 1–8.
19. Регель В.Р., Слудкер А.И., Тамашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
20. Dieter G.E. *Mechanical Metallurgy*. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1961. – 615 p.
21. Atienza J.M., Elices M. Influence of residual stresses in the stress relaxation of cold drawn wires // *Materials and Structures*. – 2004. – V. 37. – № 5. – P. 301–304.
22. Residual stress driven creep cracking in AISI Type 316 stainless steel / M. Turski, P.J. Bouchard, A. Steuwer, P.J. Withers // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – № 14. – P. 3598–3612.
23. Feltham P. Creep and stress relaxation in alpha-brass at low temperatures // *Philosophical Magazine*. – 1961. – V. 6 (62). – P. 259–270.
24. A study of the generation and creep relaxation of triaxial residual stresses in stainless steel / S. Hossain, C.E. Truman, D.J. Smith, R.L. Peng, U. Stühr // *International Journal of Solids and Structures*. – 2007. – V. 44. – № 9. – P. 3004–3020.
25. Structural Instability in the Early Decomposition of Supersaturated Austenite Solid Solution / A.A. Makeev, L.L. Lyubimova, A.S. Zavorin, A.A. Tashlykov // *Steel in Translation*. – 2009. – V. 39. – № 12. – P. 1048–1055.
26. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1920. – Series A, 221. – P. 163–168.
27. Способ установления состояния предразрушения конструкционного изделия: пат. Рос. Федерация № 2613486; заявл. 21.12.15; опубл. 16.03.17, Бюл. № 8. – 18 с.
28. The effect of thermo-mechanical loading on fracture-related parameters of austenitic steel / L.L. Lyubimova, A.A. Tashlykov, R.B. Tabakaev, A.A. Levin, A.Y. Popov // *Engineering Failure Analysis*. – 2017. – V. 81. – P. 45–56.
29. Changes in the State of Heat-Resistant Steel Induced by Repeated Hot Deformation / L.L. Lyubimova, R.N. Fisenko, A.A. Tashlykov, R.B. Tabakaev // *Metals and Materials International*. – 2018. – V. 24. – № 1. – P. 121–129.

Поступила 06.10.2018 г.

Информация об авторах

Заворин А.С., доктор технических наук, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Любимова Л.Л., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ташлыков А.А., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Буваков К.В., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.181:621.791:620.1

STRUCTURAL ASPECTS OF CYCLICAL STRENGTH OF A SUPERHEATER WELDMENT

Alexander S. Zavorin¹,
zavorin@tpu.ru

Lyudmila L. Lyubimova¹,
lll@tpu.ru

Alexander A. Tashlykov¹,
tashlykov@tpu.ru

Konstantin V. Buvakov¹,
kvb@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of researching power generator weldments is associated with the necessity of increasing the operational reliability of the heat-power equipment frequently damaged and most critical units. One of the working efficiency increasing factors is the consideration of internal structural stresses, formation mechanism of which is associated with the structural heterogeneity developing in exploitation and resource structural degradation leading to destruction.

The aim of the research is to establish interrelationships between the structural damage accumulation, internal stresses and cracking under the mechanical cyclic loads influence.

Subject: welded superheater unit made of low-alloy heat-resistant steel 12Cr1MoV.

Methods: physical modeling of operating conditions by external mechanical cyclic deformation, microscopic surface morphology research, x-ray diffraction of deformed samples, evaluation of internal structural stresses, mean square atoms displacement during deformation and characteristic temperature.

Results. The paper demonstrates the role and the influence of the cyclic load on fracture. It means that wave periodic deformation «hardening–softening» and the cyclic variation of internal structural stresses are the most important. It was established that under variable cyclic load conditions the periodic internal stresses relaxation is typical. This process corresponds to the rupture of interatomic bonds and formation of a microstructural short crack. According to relaxation conditions, based on Griffith ideas, the authors have determined the critical crack opening stress. The values of mean square displacement of atoms and the characteristic temperature during cyclic deformation reflect the structural features of plasticity, porosity and brittle state.

Conclusions. The paper introduces a new methodology for estimating critical states of the weld-affected zone based on the use of relations between internal stresses and the structural damage accumulation. It is shown that internal stresses, vibrational amplitude of $\bar{U}^2$ atoms and characteristic temperature can be a sign of structural transformation diagnostic: the brittle fracture sign is a deep (to zero) relaxation of the first kind internal stresses; the structural plasticity sign is an increased amplitude of atomic $\bar{U}^2$ displacements; and the structural porosity feature is an abnormal increase in the vibrational atoms amplitude and characteristic temperature decrease.

Key words:

Weldment, steel, superheater, internal stresses, mechanical cyclic loads, structural degradation, crack formation, cyclical strength, atomic mean square displacement, characteristic temperature.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research «Fundamentals of Engineering Sciences» (project No. 15–08–99544a in 2014, No. 18–08–01265 in 2018).

REFERENCES

1. Anokhov A.E., Grin E.A., Perevezentseva T.V., Fedina I.V. Reasons for and nature of weld joints failure in hot reheat steam lines of 800-MW power units. *Thermal Engineering*, 2009, vol. 56, no. 2, pp. 113–119. In Rus.
2. Khromchenko F.A. *Svarnye soedineniya truboprovodov. Diagnostika i resurs* [Welded connections of pipelines. Diagnostics and resource]. Moscow, Teplotekhnika Publ., 2010. Vol. 1, 304 p.
3. Chu Qiaoling, Zhang Min, Li Jihong, Chen Yinni, Luo Hailong, Wang Qiang. Failure analysis of a steam pipe weld used in power generation plant. *Engineering Failure Analysis*, 2014, vol. 44, pp. 363–370.
4. Cam G., Erim S., Yeni Ç., Koçak M. Determination of mechanical and fracture properties of laser beam welded steel joints. *Welding Journal*, 1999, vol. 78, no. 6, pp. 193–201.
5. Kharchenko S.A., Trunov N.B., Korotaev N.F., Lyakishev S.L. Measures for Ensuring Reliable Operation of the Welded Joint Connecting the Reactor Coolant Circuit's Header to the Shell of a Steam Generator Used at a VVER-1000 Reactor-Based Nuclear Power Station. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, no. 3, pp. 208–214. In Rus.
6. Huang T., Zhang G., Liu F. Design, manufacturing and repair of tube-to-tubesheet welds of steam generators of CPR1000 units. *Nuclear Engineering and Design*, 2018, vol. 333, pp. 55–62.
7. Sorrentino S. Welding technologies for ultra-supercritical power plant materials. *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, 2017, pp. 247–319. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081005521> (accessed 3 October 2018).
8. RD 10–249–98. Normy rascheta na prochnost statsionarnykh kotlov i truboprovodov para i goryachey vody [Standards for strength calculation of stationary boilers and steam and hot water pipelines]. Moscow, ZAO NTC PB Publ., 2010. 270 p.
9. Nikolaev G.A. *Raschet svarnykh soedineniy i prochnost svarnykh konstruksiy* [Calculation of welded joints and strength of welded structures]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1965. 451 p.

10. Zaefferer S., Ohlert J., Bleck W. A study of microstructure, transformation mechanisms and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, no. 9, pp. 2765–2778.
11. Minin S.I., Trofimov A.I., Trofimov M.A. The technology of thermal welding of the circulation piping of NPPS containing the influence of ultrasound. *Nuclear Energy and Technology*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 6–9.
12. Hensel J., Nitschke-Pagel T., Tchoffo Ngoula D., Beier H.-Th., Tchuindjang D., Zerbst U. Welding residual stresses as needed for the prediction of fatigue crack propagation and fatigue strength. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, vol. 198, pp. 123–141.
13. Popov A.B. Main factors causing damage to the high-temperature heating surfaces used in power-generating boilers. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, no. 2, pp. 101–108. In Rus.
14. Capello E. Residual stresses in turning: P. I: Influence of process parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, no. 2, pp. 221–228.
15. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskyy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow, MISIS Publ., 2002. 360 p.
16. Rusakov A.A. *Rentgenografiya metallov* [X-ray diffraction of metals]. Moscow, Atomizdat Publ., 1977. 480 p.
17. Friedel J., Gullity B. D., Crussard C. Study of the surface tension of a grain boundary in a metal as a function of the orientation of the two grains which the boundary separates. *Acta Materialia*, 1953, vol. 1, pp. 79–92.
18. Pan Jian-hua, Fan Zhi-cai, Zong Ning-sheng. Research on weld cracking of TP321H stainless steel pipeline under elevated temperature. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2016, vol. 148, pp. 1–8.
19. Regel V.R., Slucker A.I., Tamashevsky E.E. *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel* [Kinetic nature of solid strength]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 560 p.
20. Dieter G.E. *Mechanical Metallurgy*. New York, McGraw-Hill Book Company Publ., 1961. 615 p.
21. Atienza J.M., Elices M. Influence of residual stresses in the stress relaxation of cold drawn wires. *Materials and Structures*, 2004, vol. 37, no. 5, pp. 301–304.
22. Turski M., Bouchard P.J., Steuwer A., Withers P.J. Residual stress driven creep cracking in AISI Type 316 stainless steel. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 14, pp. 3598–3612.
23. Feltham P. Creep and stress relaxation in alpha-brass at low temperatures. *Philosophical Magazine*, 1961, vol. 6 (62), pp. 259–270.
24. Hossain S., Truman C.E., Smith D.J., Peng R.L., Stühr U. A study of the generation and creep relaxation of triaxial residual stresses in stainless steel. *International Journal of Solids and Structures*, 2007, vol. 44, no. 9, pp. 3004–3020.
25. Makeev A.A., Lyubimova L.L., Zavorin A.S., Tashlykov A.A. Structural Instability in the Early Decomposition of Supersaturated Austenite Solid Solution. *Steel in Translation*, 2009, vol. 39, no. 12, pp. 1048–1055.
26. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1920, Series A, 221, pp. 163–168.
27. Lyubimova L.L., Zavorin A.S., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B. *Sposob ustanovleniya sostoyaniya predrazrusheniya konstruktivnogo izdeliya* [The manufacturing method for a state of a structural work-piece pre-destruction]. Patent RF, no. 2613486, 2017.
28. Lyubimova L.L., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B., Levin A.A., Popov A.Y. The effect of thermo-mechanical loading on fracture-related parameters of austenitic steel. *Engineering Failure Analysis*, 2017, vol. 81, pp. 45–56.
29. Lyubimova L.L., Fisenko R.N., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B. Changes in the State of Heat-Resistant Steel Induced by Repeated Hot Deformation. *Metals and Materials International*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 121–129.

Received: 6 October 2018.

Information about the authors

Alexander S. Zavorin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lyudmila L. Lyubimova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander A. Tashlykov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Konstantin V. Buvakov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 550.4, 550.46

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫХОДОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЮЖНОГО КАСПИЯ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ СЪЕМКИ

Полетаев Александр Владимирович¹,
avo1@mail.ru

Полетаева Елена Владимировна¹,
yelenapv@mail.ru

¹ Национальная Академия Наук Азербайджана,
Азербайджан, AZ1000, г. Баку, ул. Ф. Амирова, 9.

Актуальность исследования заключается в изучении газов верхней части разреза Южного Каспия, в особенности ее глубоководной части, представляющей значимый практический интерес при поисках и оценках углеводородного потенциала зон газогидратов. Анализ ранее проведенных работ в пределах Южного Каспия показал, что все исследования в основном сконцентрированы в пределах разбуренной зоны Абшеронского, Бакинского и Нижнекуруинского нефтегазоносных районов и не охватывают глубоководную зону Южного Каспия.

Цель исследования заключается в изучении распределения интенсивности проявления углеводородных газов по площади, выявлении зон газогенерации, а также проведении работ по определению и анализу путей миграции углеводородов и типов формирования газогидратов в пределах глубоководной зоны Южного Каспия.

Объектом исследования послужили 1282 пробы газа, отобранные в Южном Каспии на месторождениях Шах-дениз, Бахар, Пираллахи, Хали, в глубоководной части Южного Каспия и др., а также данные геолого-геофизических исследований. Используются данные изучения химического и изотопного состава углеводородных газов Южно-Каспийской впадины по 147 пробам газа, отобранным из нефтегазовых месторождений, 153 пробам из грязевых вулканов, 29 пробам донных осадков и 4 пробам газогидратов. Эти данные позволили более обосновано подойти к анализу генетических вопросов происхождения газов в верхней части разреза.

Методы исследования основаны на интерпретации данных газовой съемки и изучении изотопного и химического состава углеводородных газов Южного Каспия. Наличие точных значений координат, а также данных по структурным картам в координатной сетке позволили сопоставить имеющиеся данные с геологическим строением.

В результате исследования построены карты изменения содержания метана, этана, пропана, бутана, изо-, нормального пентана в пределах верхней части разреза по изучаемым месторождениям. Сопоставлены данные результатов анализа газовой съемки с данными структурных карт и других геолого-геофизических материалов. Установлено, что структура Бахар характеризуется относительно пониженной интенсивностью газопровялений по метану от $5,37 \cdot 10^{-4}$ до $152944 \cdot 10^{-4} \%$ (в среднем $9109,0354 \cdot 10^{-4} \%$), в то время как месторождение Шах-дениз характеризуется максимальными значениями от $4,6200 \cdot 10^{-4}$ до $367840 \cdot 10^{-4} \%$, в среднем составляя $85572,3 \cdot 10^{-4} \%$. Небольшие значения интенсивности проявления газа, установленные в зоне структур Пираллахи, Хали, свидетельствуют о незначительном газовом потенциале глубоководных отложений изучаемой зоны. Детально рассмотрены результаты газовой съемки в пределах глубоководной части Южного Каспия и установлено, что для этой зоны характерна газогенерация с преобладанием двух компонентов – метана и этана. Исходя из анализа изменения интенсивности проявления газа по площади и в зависимости от геологических условий установлено, что грязевые вулканы и разломы являются прекрасными путями для миграции углеводородов и отражают геологическую обстановку, генерационный потенциал погруженных отложений Южного Каспия. Установлено, что углеводородные газы в донных осадках и отложениях верхней части разреза Южной части Каспийского моря находятся в тесной зависимости от источников формирования углеводородов, миграции и других процессов, протекающих в глубоководных отложениях, а также в верхней части разреза. Изучены данные химического и изотопного состава газов газогидратов, нефтяных и газовых месторождений Южного Каспия. На базе данных изотопно-геохимических исследований описаны механизмы образования гигантских месторождений нефти Балаханы-Сабунчи-Романы и газоконденсата Шах-дениз, расположенных на одной антиклинальной зоне Абшеронского нефтегазоносного района, а также аномалии, выявленные по данным газовой съемки в пределах изучаемых структур Южного Каспия.

Ключевые слова:

Газовая съемка, Южный Каспий, разломы, грязевые вулканы, газоносность.

Введение

Изучению нефтегазоносности Южного Каспия посвящено значительное количество работ [1–12]. В работах [3–9, 11, 12] авторы детально изучают геохимические параметры и критерии оценки нефтегазоносности основной нефтегазоносной свиты Азербайджана – продуктивной толщи (ПТ) и подстилающих отложений, а также воднорастворенные газы, газы донных осадков и морской воды. Следует отметить, что углеводородные (УВ) газы Азербайджана главным образом изучались с целью поиска новых нефтяных и газовых месторождений. В связи с чем основной интервал исследова-

ний был сконцентрирован на изучении продуктивных горизонтов ПТ и подстилающих отложений, характеризующихся благоприятными условиями для поисков УВ. С продуктивной толщей нижнего плиоцена Азербайджана связаны крупные (с начальными геологическими запасами более 100 млн т н. э) и крупнейшие (с запасами более 500 млн т н. э) месторождения нефти и газа, в которых сосредоточено 87 % доказанных запасов углеводородов и 81 % добытых с начала разработки нефти и газа. Этот комплекс характеризуется наибольшей удельной плотностью доказанных (разведанных) запасов, перспективных и прогноз-

ных ресурсов нефти и газа. Область развития этих отложений с установленной нефтегазоносностью, по удельным плотностям потенциальных ресурсов углеводородов, относится к высшей категории перспективных территорий (акваторий). Мощность продуктивной толщи достигает 5000–6000 м в глубоководной впадине Южного Каспия и сокращается на западном борту Южно-Каспийской впадины (ЮКВ), составляя 1500–3000 м в абшеронском переклиналном прогибе, 2000–4000 м в Нижнекуринской впадине и до 5000 м в районе Бакинского архипелага [4, 6, 8, 11]. Отложения продуктивной толщи преимущественно выражены дельтовыми образованиями (Палеоволга, Палеокура и др.) и представлены ритмичным чередованием песчано-алевритовых и глинистых пород. Наибольшей песчаностью разреза (до 70 %) и высокими емкостными и фильтрационными свойствами коллекторов характеризуется «абшеронская фация» продуктивной толщи, выраженная дельтовыми образованиями Палеоволги, имеющими широкое развитие в ЮКВ. Значительная часть (88 %) доказанных (разведанных) запасов нефти и газа в продуктивной толще Азербайджана приурочена к ее «абшеронской фации» [6, 8]. Ритмичное чередование песчаных коллекторов и глинистых покрышек и благоприятные структурные условия обусловили насыщение углеводородами всего разреза «абшеронской фации» продуктивной толщи, где выделяются до 40 нефтегазоносных объектов. С «абшеронской фацией» продуктивной толщи связаны также такие крупные открытия в Азербайджане, как Азери-Чираг-Гюнешли, Шах-дениз, Нефть-Дашлары, Бахар, Биби-Эйбат, Балаханы-Сабунчи-Раманы, Сураханы и др. Более молодые отложения, накопившиеся до абшеронского регионаруса, в подавляющем случае состоящие из глинистых осадков, не представляли интереса. Во многих работах эта зона описывается как нерасчлененная толща четвертичных отложений [7]. Верхняя часть разреза главным образом изучалась с целью проведения инженерно-изыскательных работ. Проведены геохимические исследования верхней части разреза на месторождениях Кяпаз, Калмас и др. Углеводородные газы Южного Каспия достаточно хорошо изучены по отдельным зонам и площадям в пределах Абшеронского и Бакинского нефтегазоносных районов. Интерес также представляют работы [1, 2, 6, 13–19], в которых приведены данные и результаты исследования газогеохимии донных осадков Южного Каспия. Несмотря на это, вопросы, связанные с изучением газов верхней части разреза Южного Каспия, в особенности ее глубоководной части, являются актуальной задачей, представляющей значимый практический интерес при поисках и оценках УВ потенциала зон газогидратов.

Методика исследований и фактический материал

Фактическим материалом для настоящей работы послужили 1282 пробы газа, отобранные в Юж-

ном Каспии на месторождениях Шах-дениз, Бахар, Пираллахи, Хали, глубоководной части Южного Каспия и др. (рис. 1), а также данные геолого-геофизических исследований. Материалы различных организаций [1–3, 9] проанализированы и приобщены к работе. Наличие точных значений координат, а также данных по структурным картам в координатной сетке позволило сопоставить имеющиеся данные с геологическим строением. Причем создана база данных, которая интегрирована в общую систему анализа геолого-геофизических, термодинамических данных. Основная цель исследований заключается в изучении и выявлении зон максимального выхода газа по площади Южного Каспия. Кроме того, проведены работы по определению и анализу путей миграции УВ и типов формирования газогидратов в пределах глубоководной зоны Южного Каспия. В работе использованы данные изучения химического и изотопного состава УВ газов Южно-Каспийской впадины по 147 пробам газа, отобранным из нефтегазовых месторождений, 153 пробам из грязевых вулканов, 29 пробам донных осадков и 4 пробам газогидратов. Эти данные позволили более обосновано подойти к анализу генетических вопросов происхождения газов в верхней части разреза.

Результаты исследований

С целью анализа геохимической обстановки среды по месторождениям Шах-дениз, Бахар, Пираллахи, Хали и глубоководной части Южного Каспия построены карты изменения содержания метана, этана, пропана, бутана, изо-, нормального пентана и суммы тяжелых углеводородов в пределах верхней части разреза. Наличие для этой зоны данных газовой съемки позволило установить области повышенной и пониженной газонасыщенности отложений (рис. 2). Структура Бахар характеризуется относительно пониженной интенсивностью газопроявлений по метану от $5,37 \cdot 10^{-4}$ до $152944 \cdot 10^{-4} \%$ (в среднем $9109,0354 \cdot 10^{-4} \%$), в то время как месторождение Шах-дениз отличается максимальными значениями от $4,62 \cdot 10^{-4}$ до $367840 \cdot 10^{-4} \%$, в среднем составляя $85572,3 \cdot 10^{-4} \%$. Грязевой вулкан в зоне структуры Бахар имеет канал, установленный [3] в глубоководных отложениях ПТ (рис. 3). Практически вся структура Шах-дениз характеризуется повышенными значениями газонасыщенности.

Месторождение Бахар разрабатывается с 1969 г., а месторождение Шах-дениз только находится в стадии разработки и имеет доказанные запасы газа 1,2 трлн м³ и конденсата 240 млн т [20]. Повышенные значения газонасыщенности отложений верхней части разреза позволяют судить о УВ потенциале глубоководных отложений структуры Шах-дениз (рис. 4 [21]). Аналогичные значения интенсивности проявлений газа наблюдаются и на других грязевых вулканах Южного Каспия. Таким образом, можно утверждать, что грязевые вулканы являются прекрасными каналами для

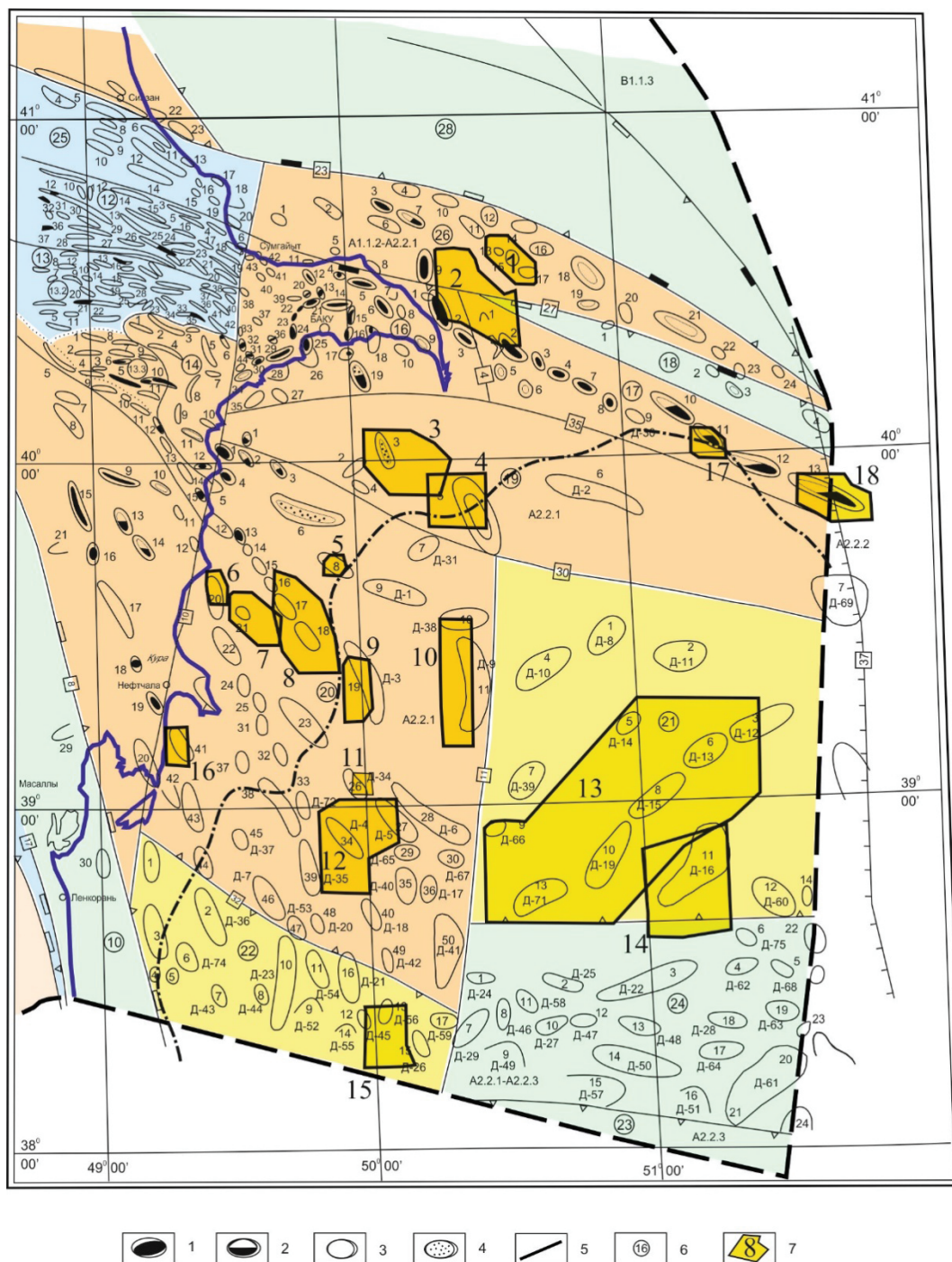


Рис. 1. Карта расположения изучаемых площадей Южного Каспия по данным газовой съемки (в основу положена карта тектонического районирования нефтегазоносных территорий Азербайджана [4]). Условные обозначения: 1 – нефтяные месторождения; 2 – нефтегазовые месторождения; 3 – газовые месторождения; 4 – нефтегазоконденсатные месторождения; 5 – берег моря; 6 – номер района; 7 – зоны, покрытые газовой съемкой

Рис. 1. Map of location of the studied areas of the South Caspian according to the data of the gas survey (the map is based on the map of tectonic zoning of oil and gas bearing territories of Azerbaijan [4]). Legend: 1 are the oil fields; 2 are the oil-gas fields; 3 are the gas fields; 4 are the oil and gas condensate fields; 5 is the sea shore; 6 is the number of a region; 7 are the zones covered with gas survey

миграции УВ. Большое влияние на миграцию газа из одного горизонта в другой оказывает, по-видимому, пластовое давление газовых месторождений.

Для каждого месторождения существует свой предел пластового давления, при котором миграция УВ перестает быть интенсивной. Этот предел зависит от многих причин, но прежде всего – от да-

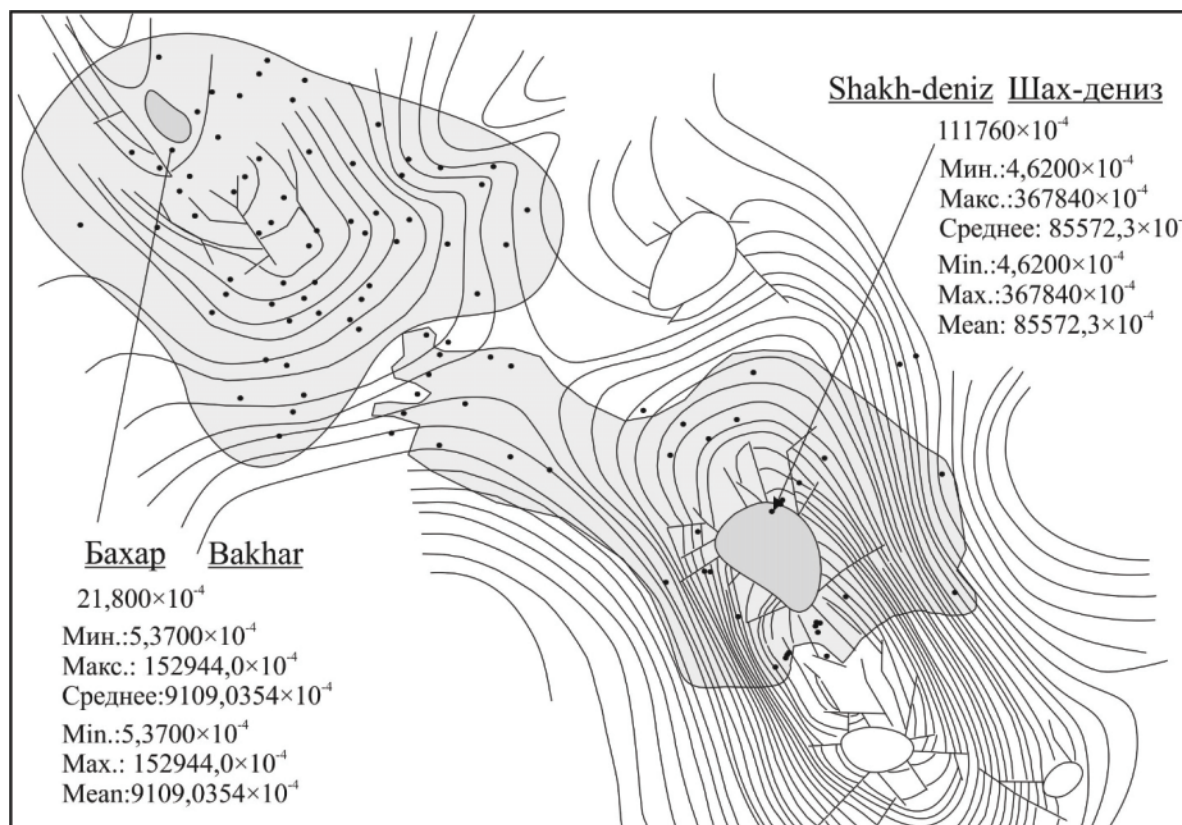


Рис. 2. Карта интенсивности проявлений газа (метан) по площади Шах-дениз–Бахар

Fig. 2. Map of gas (methane) manifestations intensity by Shakh-deniz–Bakhar area

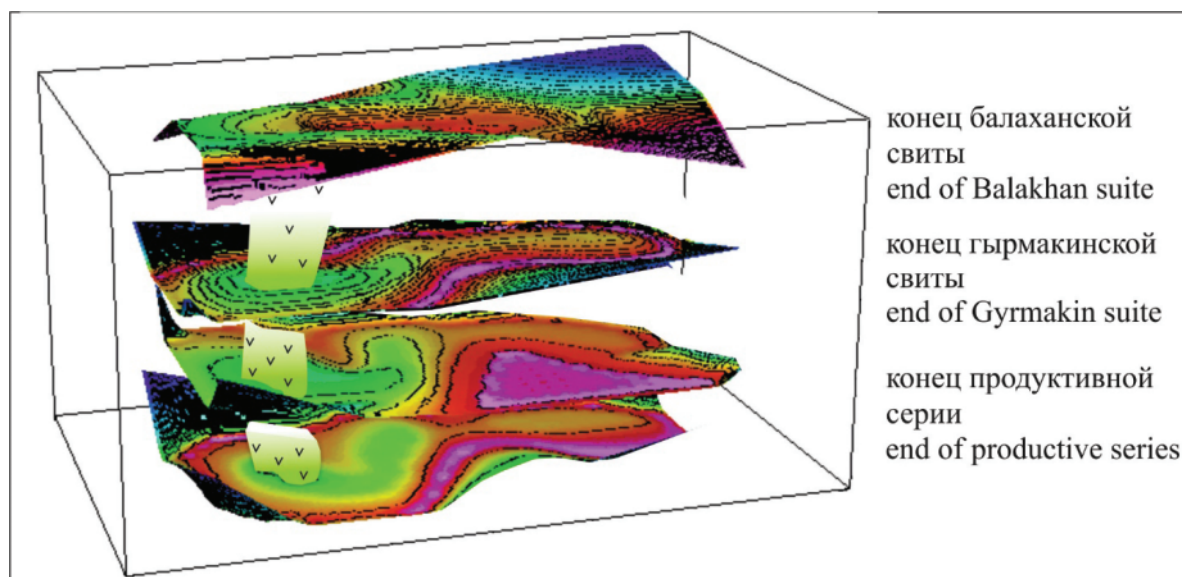


Рис. 3. Модель грязевого вулкана Бахар

Fig. 3. Model of Bakhar mud volcano

вления в основном продуктивном горизонте, от физических и геологических особенностей месторождения, качества и режима эксплуатации действующих скважин и интенсивности разработки месторождения в целом [22]. Анализ данных по глубоководной части Южного Каспия указывает на высо-

кие значения газоносности зон и, следовательно, на высокие объемы перетока газа в верхнюю часть разреза (ВЧР).

Большой интерес представляет зона Пиралахи-Хали, на поверхности которой последовательно обнажаются четвертичные отложения [1]. Страти-

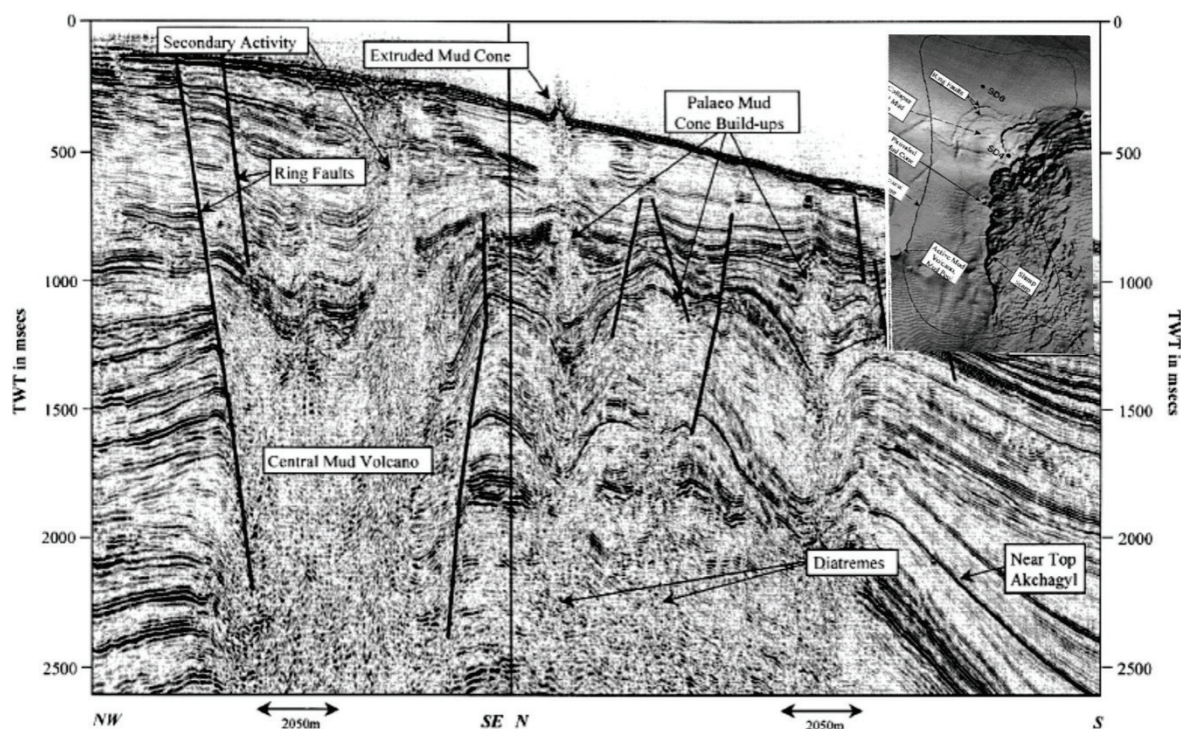


Рис. 4. Грязевые вулканы на структуре Шах-дениз [21]

Fig. 4. Mud volcanoes on Shakh deniz structure [21]

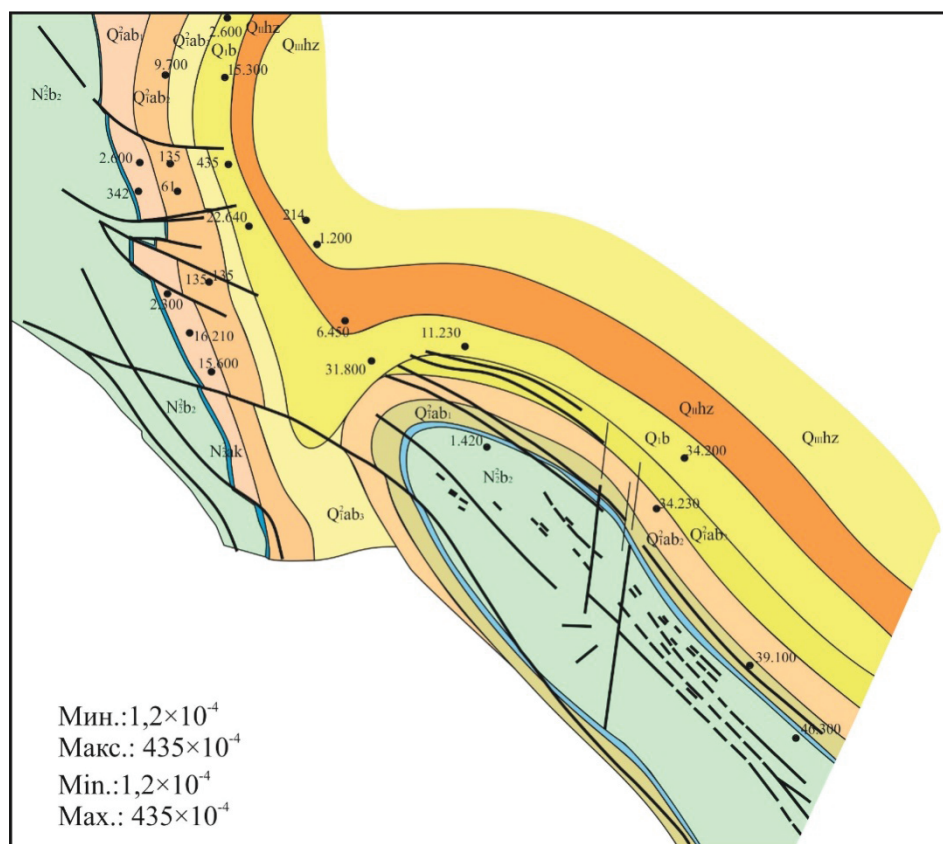


Рис. 5. Интенсивность проявления газа (метан) на структуре Пирллахи-Хали (Геологическая карта [1])

Fig. 5. Intensity of gas (methane) show on Pirlakhi-Khali structure (geological map [1])

графически они представлены отложениями хазарского, бакинского горизонта и др. (рис. 5). Следует отметить, что здесь наблюдаются пониженные значения интенсивности проявления метана, этана, пропана и др., причем намного ниже, чем на структуре Шах-дениз.

Небольшие значения, установленные в зоне структур Пираллахи, Хали, указывают на незначительный газовый потенциал глубоководно погруженных отложений изучаемой зоны.

Следует отметить, что в зонах разломов (рис. 5) устанавливаются наиболее повышенные значения концентрации метана, которые несоизмеримы с данными, зафиксированными на структуре Шах-дениз и других структурах глубоководной части Южного Каспия.

Детально рассмотрены результаты газовой съемки в пределах глубоководной части Южного Каспия на структурах Д-5, Д-4, а также на северной части структур Д-18, Д-40, Машал (Д-38) и Зафар (Д-9) и др. Причем газовая съемка покрывала зону расположения грязевого вулкана на структуре Машал. Кольцевые аномалии в северной части структуры Нахчыван (Д-3) установлены в зоне грязевого вулкана. Проанализированы также данные по газовой съемке структур Д-71, Араз (Д-19), Алов (Д-15), Шерг (Д-13), Д-12 и прилегающих к ним зонам, за исключением структур Д-75 и Д-16.

Как видно из распределения данных по площади и сопоставления их с геологической картой, максимальные концентрации соответствуют структурным поднятиям, а также зонам разломов, в сопредельных же частях структур концентрации уменьшаются. На структуре Д-26 установлены высокие концентрации н-пентана ($10472 \cdot 10^{-4} \%$). Газовая съемка проведена в зоне расположения грязевого вулкана. Более низкие концентрации н-пентана ($280,5 \cdot 10^{-4} \%$) установлены в южной части структуры Д-56. В целом в этой зоне наблюдаются различные значения концентраций метана.

Высокое содержание суммы тяжелых углеводородов в пределах верхней части разреза показывает, что УВ газы являются как мигрированными из более глубоководно погруженных отложений, соответствующих термокаталитической зоне формирования, так и происходящими из диагенетической зоны.

На карте, построенной по данным интенсивности проявления метана (рис. 6), в пределах глубоководной части Южного Каспия можно выделить три основные зоны, которые сконцентрированы в южной и северо-западной части карты. Высокие значения интенсивности проявления метана установлены на структурах Д-12, Д-13 (Шерг), Д-15 (Алов) и др. Проявляется четкая взаимосвязь между выходами газа и разломами, выделенными в этой зоне. В областях, прилегающих к зонам разломов, интенсивность проявления метана более высокая по сравнению с другими областями. Здесь отмечаются значения интенсивности проявления метана $179520 \cdot 10^{-4} \%$, на фоне более пониженных

аномалий $6160 \cdot 10^{-4} \%$. Следует отметить, что наблюдается определенная взаимосвязь между выходами метана, этана и других компонентов газа. Целая серия грязевых вулканов установлена около структуры Д-26 в Южной части Каспия. Здесь интенсивность проявления метана составляет $58080 \cdot 10^{-4} \%$, а этана $58080 \cdot 10^{-4} \%$. Высокая интенсивность проявления газа также наблюдается на структуре Зафар. Здесь значения по метану составляют $202400 \cdot 10^{-4} \%$, а по этану – $900 \cdot 10^{-4} \%$. На близости расположенной структуре Машал (Д-38) значения интенсивности проявления снижаются по метану $116160 \cdot 10^{-4} \%$, по этану $2520 \cdot 10^{-4} \%$. Выходы тяжелых компонентов гомолога метана установлены для ряда структур: Чираг-Азери, Машал, Зафар, Нахчыван, Д-12, Д-13 (Шерг), Д-71, Д-75 и Д-26. Высокие значения интенсивности проявления тяжелых компонентов могут свидетельствовать о том, что эти зоны благоприятны для поисков нефтяных залежей. Значения интенсивности проявления выхода н-пентана на структуре Зафар составляет $2281,4 \cdot 10^{-4} \%$, в то время как на структуре Машал – $377,74 \cdot 10^{-4} \%$. Большой разброс значений наблюдается и в зоне структур Д-12, Шерг, Алов и Араз. Здесь установлены значения $97,92 \cdot 10^{-4}$, $10771,2 \cdot 10^{-4}$, $9,900 \cdot 10^{-4} \%$ и т. д. Высокие значения концентраций установлены в зонах разломов и грязевых вулканов и отражают общий генерационный потенциал глубоководно погруженных залежей нефти и газа. Следовательно, на поверхности фиксируются высокие значения концентраций метана, тяжелых углеводородов, что и приводит к формированию скоплений газов с преимущественным содержанием тяжелых углеводородов в верхней части разреза. Этим и обуславливается присутствие тяжелых углеводородов в ранее установленных газогидратах [6, 13, 14, 16, 17].

На карте (рис. 7), построенной для суммы тяжелых углеводородов (сумма ТУ), можно выделить аномалии различных порядков. Выделяются обширные области максимумов суммы ТУ. В Северной части Южного Каспия в области Абшероно-Прибалханского порога сгущения изолиний наблюдаются в пределах месторождения Азери. Установлено, что между месторождениями Азери и Кяпяз выделяется максимум со значением интенсивности $1800 \cdot 10^{-4} \%$. Наибольшее значение $53168 \cdot 10^{-4} \%$ отмечается на месторождении Азери. От месторождения Азери сгущения изолиний расходятся как в северном, так и южном направлениях. В южной части Каспия в области Бакинского архипелага на месторождении Машал (Д-38) отмечается значительный максимум интенсивности проявления суммы ТУ равный $9032,82 \cdot 10^{-4} \%$. На карте изолинии расходятся от этого максимума в северную сторону. Выделяются аномалии овальной формы со сгущением изолиний в южной части. От центральной части месторождения Машал (Д-38) в направлении месторождения Зафар (Д-9) наблюдается уменьшение значений суммы ТУ ($9032,82 \cdot 10^{-4}$, $2904,8 \cdot 10^{-4}$, $177,78 \cdot 10^{-4}$, $20,95 \cdot 10^{-4}$,

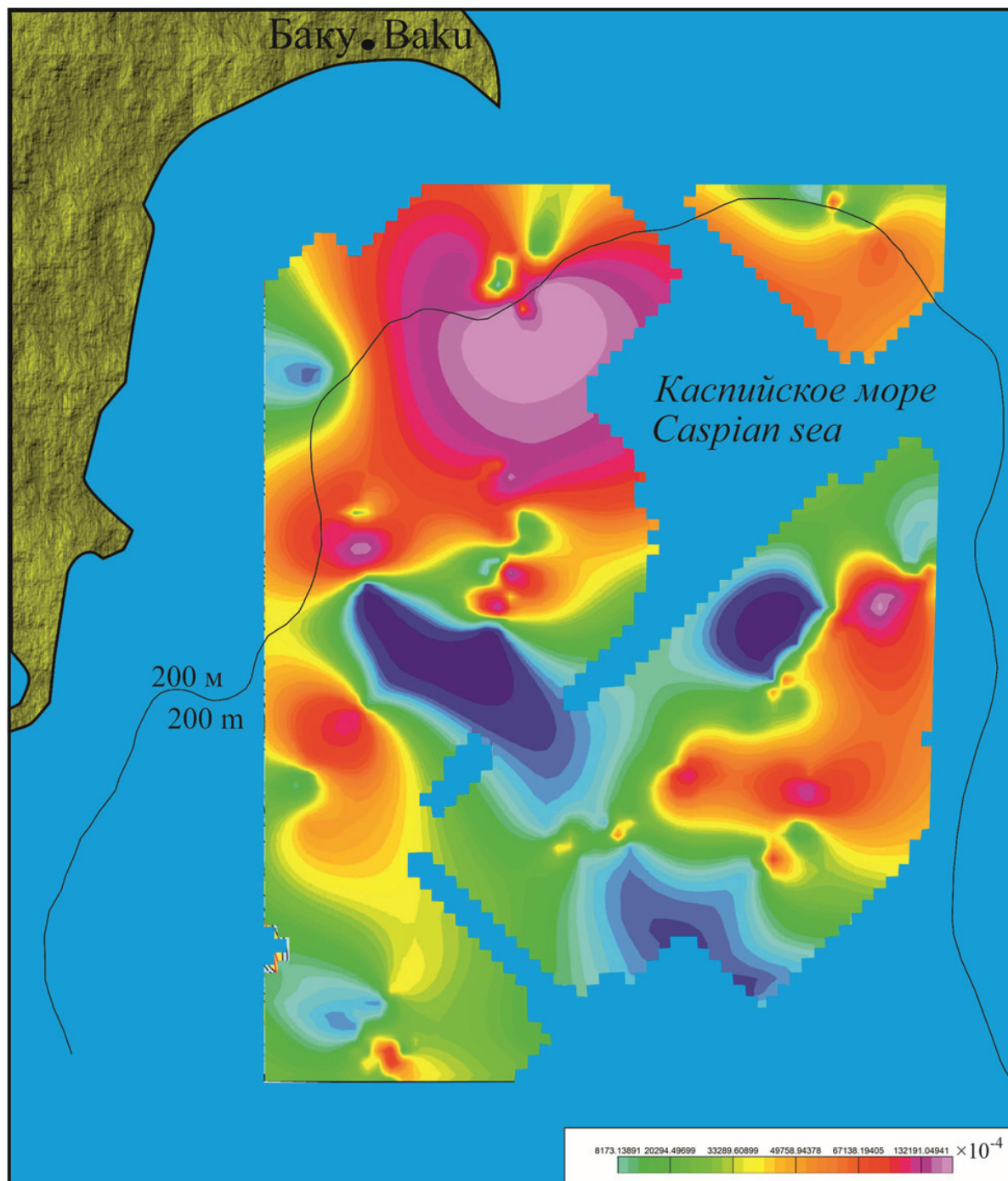


Рис. 6. Распределение интенсивности проявления газа (метан) по площади в глубоководной части Южного Каспия

Fig. 6. Area distribution of gas show (methane) intensity in the deep-water part of the South Caspian

$10,32 \cdot 10^{-4}$ и $0,53 \cdot 10^{-4}$). Низкие значения суммы ТУ выявляются между месторождениями Машал (Д-38) и Зафар (Д-9), а также в северной части месторождения Зафар (Д-9). К центральной части месторождения Зафар (Д-9) значения суммы ТУ повышаются. В пределах месторождения Зафар (Д-9) отмечаются два локальных максимума, меридионально ориентированные вдоль этого месторождения. В центральной части месторождения просле-

живается более интенсивные проявления. Максимальное значение суммы ТУ здесь составляет $10982,400 \cdot 10^{-4}$. По обе стороны от максимума как в северо-западную, так и юго-восточную сторону значения суммы ТУ уменьшаются. В направлении северо-западной части наблюдаются наиболее пониженные значения – $5,17 \cdot 10^{-4} \%$, а в юго-восточной части немного повышенные – $515,100 \cdot 10^{-4} \%$. Южнее с этим максимумом кулисообразно соче-

яются менее интенсивные максимумы, значения суммы ТУ которых составляют $562,60 \cdot 10^{-4}$, $279,30 \cdot 10^{-4}$, $12,46 \cdot 10^{-4}$ и $0,5160 \cdot 10^{-4} \%$, соответственно.

Для более полного представления о ВЧР все данные отсортированы по минимальным, максимальным и средним значениям. Содержание метана для зоны 13 (рис. 1) изменяется от минимального $13,2 \cdot 10^{-4}$ до максимального значения $290400 \cdot 10^{-4}$, в среднем составляя $52138,1763 \cdot 10^{-4}$. Арифметическая сумма составляет $4066777,75 \cdot 10^{-4}$. Таким способом проанализированы и другие площади. Одним из важных диагностических признаков является определение арифметической суммы, которая позволяет оценить объемы выхода газа для различных месторождений. Если рассматривать зоны по данным, полученным по арифметической сумме (табл. 1), то максимальные выходы метана соответствуют глубоководной части Южного Каспия – зоне 13. Далее по мере убывания содержания метана зоны располагаются в следующем порядке: 4, 10, 14 и 9. Заключает этот список зона 16 (месторождение Нефтьчала). Если рассматривать арифметическую сумму по этану, то максимальные концентрации наблюдаются в зонах 13, 6, 15 и 10. Самые минимальные значения соответствуют зоне 16 (месторождение Нефтьчала). По данным н-бутана максимальные значения соответствуют зоне 17. Большой интерес представляет глубоководная часть Каспийского моря, которая имеет максимальные значения по метану и этану на порядок выше, чем сопредельные месторождения.

Как видно из рис. 6, 7, для месторождения Бендован (зона 6) наблюдаются высокие значения концентрации метана и его гомологов, в то время как в

глубоководной зоне Южного Каспия метан и этан являются основными компонентами. Высокие значения суммы тяжёлых углеводородов установлены только в ряде зон: 13, 17, и 15. Для других зон интенсивность проявления гомологов метана минимальна. Таким образом можно ожидать, что газогидраты, в состав которых входят гомологи метана, будут установлены в зонах 13, 17, 15 и 10. Для других зон наиболее вероятно наличие газогидратов, содержащих в своей структуре в основном метан. Следует отметить, что по данным бурения на структуре Бяндован в скважинах 25 и 26 продуктивные блоки не установлены. В зоне, ближайшей к структуре Бяндован, наблюдается целая серия месторождений, таких как Гарасу, Санги-мугань, Чигил-дениз, Янан-Тава. Гарасу и Санги-мугань, которые входят в структурную зону Хамамдаг-дениз-Гарасу-Саги-Мугань-Аран-дениз-Дашлы-Сабаил.

Эта зона располагается в центральной части Бакинского архипелага. Основным нефтяным горизонтом является VII горизонт продуктивной толщ. Нефть была получена на структуре Гарасу с VII горизонта в интервале глубин от 4861 до 4855 из скважины 25 с дебитом 200 т в день, а газа – 100 м^3 (с общими запасами нефти 30 млн т на период 1993 г.). На площади Саги-Мугань запасы нефти не установлены. Исходя из анализа фактического материала на структуре Аран-дениз были выявлены газы от метана до бутана включительно с преобладанием метана. Однако наличие более тяжёлых гомологов не отмечается. На структуре Чигил-дениз также наблюдаются значительные выходы газа (рис. 1, зона 7) и присутствие значительных концентраций гомологов метана до пентана включительно. Повышенные концентрации мета-

Таблица 1. Интенсивность проявления выходов УВ газов по площадям Южного Каспия (арифметическая сумма)

Table 1. Intensity of HC gases emissions by the areas of the Southern Caspian (arithmetic sum)

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	Площадь исследования/Study area
×10 ⁻⁴ %								
63132,88	203,86	67,7239	–	28,7577	57,4078	–	4,073	1
5094,41	23,808	12,4362	–	2,357	15,626	–	3,217	2
1493881,8	0,16	7,129	–	–	10,201	–	–	3
2909458,2	286,345	7,85	–	–	–	–	–	4
1709,18	5,54	0,2	–	0,64	–	–	–	5
12706,35	43238,444	83,613	–	25,787	42778,7116	–	0,397	6
5457,365	14,7431	2,2575	–	1,1457	0,6204	–	0,0764	7
78897,22	6,539	14,244	22,914	11,573	20,489	–	–	8
1619316,38	1140,29	100,1	–	42,72	24,24	35,36	21,42	9
2366362,46	14606,885	7853,95	–	27,92	57,68	480,55	2773,38	10
36960	306	11,5	–	48	1,2	43,01	29,92	11
963571,4	5561,03	1503,25	–	659,71	178,72	8415	1012,81	12
4066777,75	117500,99	135682,15	6525,28	154489,39	14952,25	–	17372,96	13
1747314,91	6593,33	5203,15	89,92	3927,71	106,08	1859,8	–	14
510891,7	40918,55	1502,7	–	5660,68	242,4	–	10779,7	15
7,4367	0,0128	0,0152	–	0,0075	0,0107	–	–	16
717366,84	9055,71	18400,15	373,6	19667,77	9133,08	18587,8	38790,6	17
2741,78	676,5	446,7	564	76,5	–	–	–	18
14939728,82	195974,67	170265	6988,8	184526,22	24696,45	47260,64	70780,79	Глубоководная часть Каспийского моря (от изобаты – 200 м) Deep-water part of the Caspian Sea (from the isobaths – 200 m)

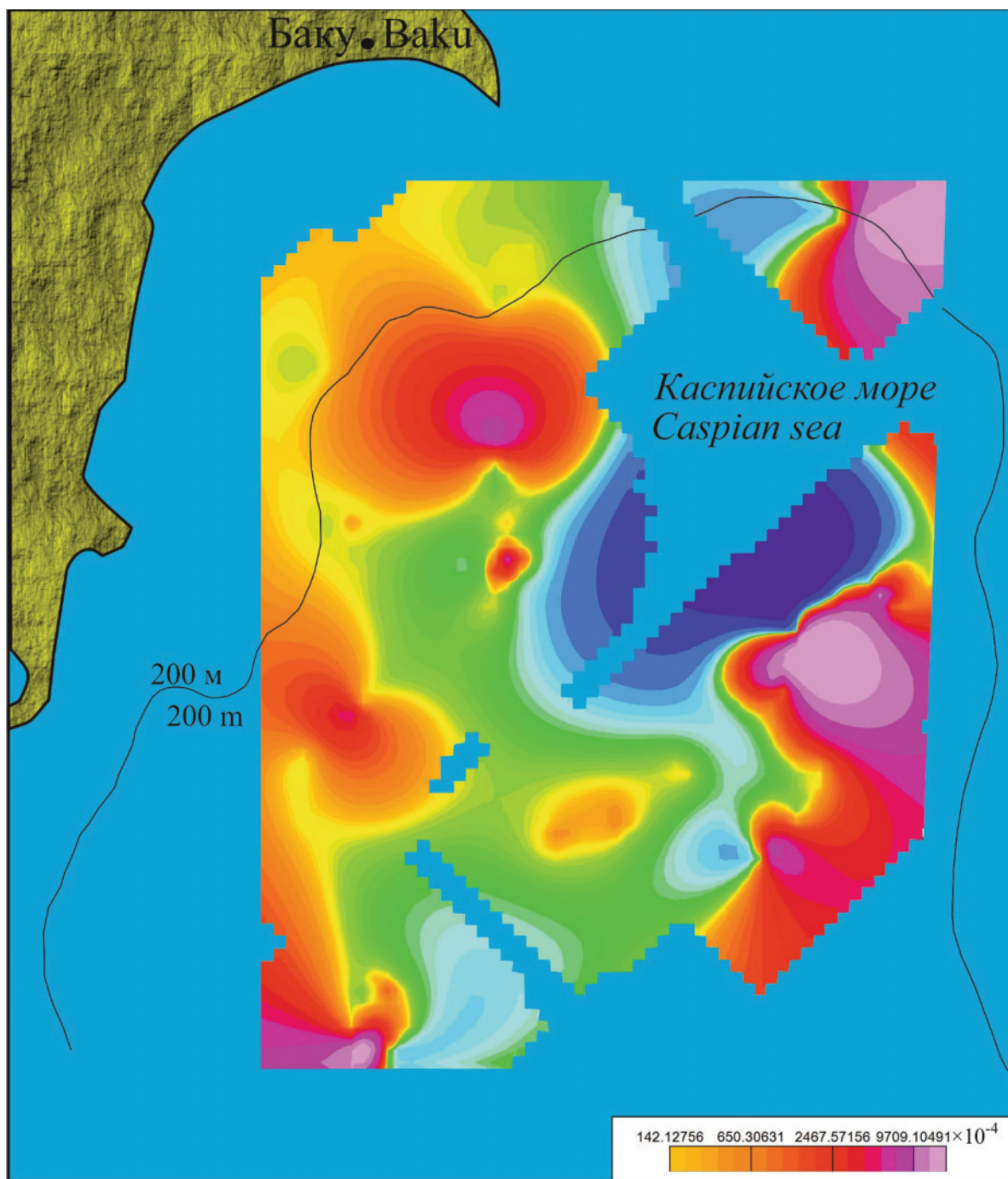


Рис. 7. Распределение интенсивности проявления газа (суммы тяжелых углеводородов) по площади в глубоководной части Южного Каспия

Fig. 7. Area distribution of gas show (the sum of heavy hydrocarbons) intensity in the deep-water part of the South Caspian

на и более тяжелых гомологов наблюдаются на структуре Нефтечала-дениз. По данным бурения на многих структурах выделены газопроявления, в то время как присутствие нефти установлено только в верхней части разреза на структуре Дашлы. При анализе геолого-геофизических, геохимических данных можно проследить аналогичные аномалии, выделенные при изучении зон газоигдратов в разных регионах мира [23–37].

В табл. 2 приведены изотопные составы углерода и водорода метана и его гомологов, а также кислорода углекислого газа в газах газоконденсатных залежей, газовых шапок, растворенных в нефтях газов, грязевых вулканов и донных осадков. Из табл. 2 следует, что изотопные составы углерода газов нефтяных, газовых и газоконденсатных залежей и грязевых вулканов мало отличаются друг от друга, что указывает на общую их ге-

нетическую природу. Наряду с этим отмечается последовательное облегчение изотопа углерода метана от газов газоконденсатных месторождений к газам донных осадков. Изотопный состав углерода газов донных осадков отличается от газов нефтегазовых месторождений, газоконденсатных месторождений и грязевых вулканов облегченным изотопом углерода метана. Изотопы углерода газов кристаллогидратов близки по изотопному составу к газам грязевых вулканов. Изучение химического и изотопного состава газов проведено на скоплениях газогидратов Боздаг, Элм по 4 пробам (табл. 2). Значения изотопа углерода метана в зависимости от содержания изотопа водорода метана в газах кристаллогидратов колеблются от –55,7 до –44,8 ‰, что позволяет отнести изучаемые газы к зоне главной фазы газообразования и охарактеризовать их как миграционные. Газы донных осадков Каспийского моря приурочиваются к биохимической зоне. В разрезе мезо-кайнозойской осадочной толщи выделены газы биогенного, диагенетического и термokatалитического генезиса, причем последние относятся к различным фазам генерации. Таким образом, верхней части разреза обнаружены газы с широким диапазоном изменения химического состава газа: от биогенных газов, образованных в результате биохимических процессов в современных осадках, до миграционных, смешанных и термokatалитических газов.

Углеводородные газы в донных осадках, а также в отложениях верхней части разреза Южной части Каспийского моря находятся в тесной зависимости от источников формирования УВ, миграции и других процессов, протекающих в верхней части разреза. В связи с этим в работе также рассмотрено изменение изотопного состава УВ-газов в

Таблица 2. Изменение изотопного состава УВ газа в зависимости от формы его проявления

Table 2. Change of isotope composition of HC gas depending on the form of their manifestation

Форма проявления газов Form of gas show	Изотопный состав компонентов газа, ‰ Isotopic composition of gas components, ‰					
	C ₁	DCH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂ -O
Месторождения/Fields						
Газоконденсатные Gas condensate	–42,8	–193,7	–28,2	–25,4	–25,7	–7,3
Газовые/Gas	–43,0	–233,0	–27,7	–26,0	–	–5,0
Нефтяные залежи с газовой шапкой Oil fields with gascap	–44,9	–216,9	–29,2	–25,0	–25,2	–2,8
Нефтяные месторождения с газом, растворенным в нефти Oil fields with gas dissolved in oil	–45,9	–202,0	–29,7	–23,7	–26,1	–2,4
Грязевые вулканы Mud volcanoes	–46,2	–199,5	–27,4	–25,9	–	–
Кристаллогидраты Crystallhydrates	–50,2	–	–26,5	–15	–25,9	–
Донные осадки Bottomsediments	–79,9	–	–	–	–	–

зависимости от стратиграфического возраста вмещающих отложений. Установлено, что в разрезе абшеронского и ачкагыльского ярусов и продуктивной толщи (ПТ) со стратиграфической глубиной происходит утяжеление изотопов углерода не только метана, но и его гомологов (рис. 8, табл. 3). Изучение изменения изотопного состава углеводородных газов в зависимости от стратиграфического возраста вмещающих отложений позволило выделить две фазы формирования УВ в пределах осадочного комплекса, в связи с чем наблюдается ре-

Таблица 3. Изменение изотопного состава УВ газов в зависимости от стратиграфического возраста вмещающих пород

Table 3. Change in isotope composition of HC, depending on stratigraphic age of enclosing rocks

Группа Group	Система System	Отдел Series	Подотдел Sub-series	Ярус, свита, горизонт, отложения Stage, suite, horizon, deposits	Изотопный состав компонентов газа, ‰ Isotopic composition of gas components, ‰						
					C ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂	CO ₂
					d13C	dD	d13C	d13C	d13C	d13C	d18O
KZ	Q	–	–	Абшеронский/Absheron	–51,1	–	–32	–27,5	–	–	–
	Неогеновая/Neogene	Плиоценовый Pliocene	Нижний/Lower	Сураханская/Surakhan	–48,33	–216	–29,6	–24,8	–27,7	–2	–6,5
				Сабунчинская/Sabunchi	–54,9	–	–32,2	–29,2	–	–	–
				Балаханская/Balakhan	–41,69	–203	–28,2	–24	–24,9	0	–5,2
				Надкирмакинская свита Over-Kirmaki suite	–45,6	–	–28	–24,9	–	–	–
				Кирмакинская свита/Kirmakisuite	–43,3	–212	–27,3	–21,7	–25,7	12	–1,4
				Подкирмакинская свита Sub-Kirmakisuite	–43,59	–199	–28,4	–23	–25,2	3	–2,2
				Калинская свита/Kalinesuite	–40,16	–243	–23,2	–21,9	–19,8	13,8	–2
		Миоценовый Miocene	Средний/Middle	Чокракский/Chokrak	–50,49	–207	–34,6	–30	–28,3	–3,3	–2,8
	Палеогеновая Paleogene	Олигоценый Oligocene	–	Майкопская серия/Maycop suite	–49,25	–210	–35,8	–30,7	–29,3	6,5	–1,9
		Эоценовый Eocene	–	Коунские отложения/Conician deposits	–42,6	–196	–28,4	–27,5	–28,4	11,4	2,1

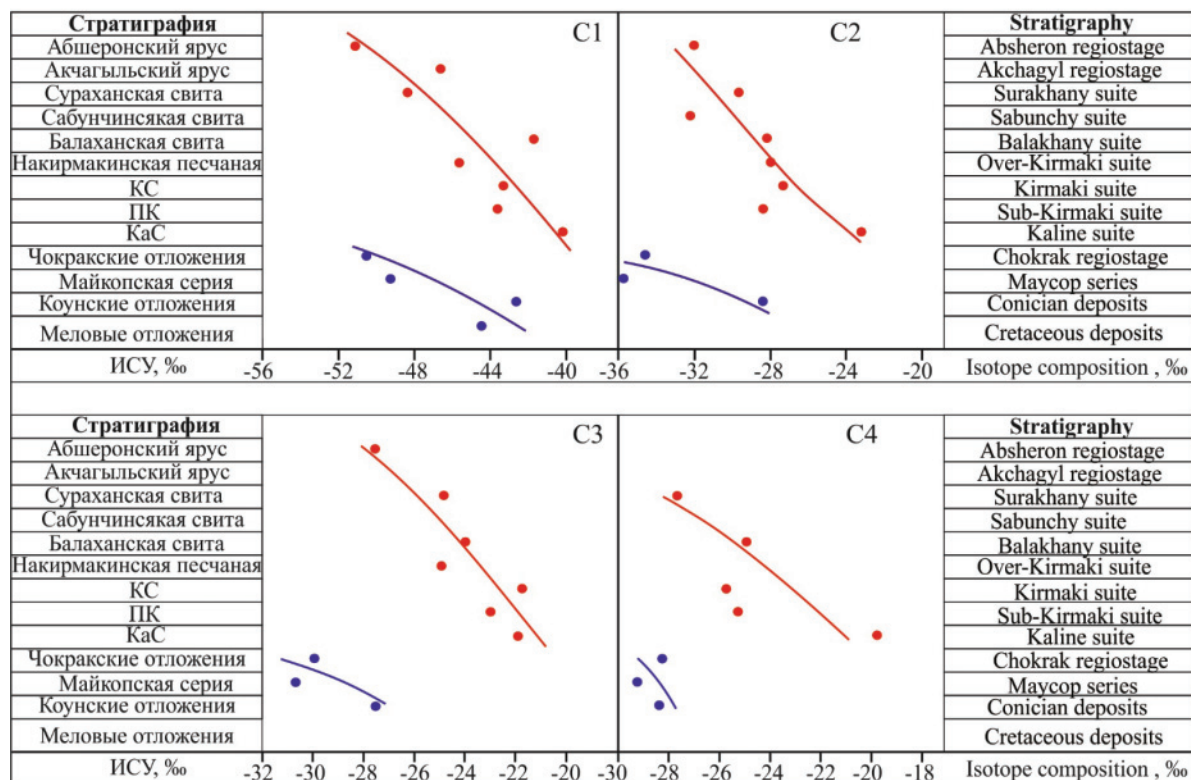


Рис. 8. Изменение изотопного состава УВ газов в зависимости от стратиграфического возраста вмещающих пород

Fig. 8. Change in isotope composition of HC gases, depending on stratigraphic age of enclosing rocks

гиональная площадная дифференциация. В пределах единого стратиграфического горизонта, находящегося на различных гипсометрических уровнях, может наблюдаться разный изотопный состав газов, который отбивает соответствующие интервалы своими характерными чертами. Примером могут служить газы продуктивной толщи, охватывающие широкий диапазон глубин от 2 до 7 км (рис. 9) и более. Анализ изотопного состава углеводородных газов Южно-Каспийской Впадины и установленные закономерности их изменения в зависимости от геологических условий позволили высказать некоторые суждения о генезисе углеводородных газов и накоплении их в известных залежах и выявленных зонах.

Лавинная седиментация, превалирование нисходящих движений над восходящими способствовали накоплению мощных осадков в век продуктивной толщи [6, 8, 9] и в последующее время. По мере накопления осадков, а также вследствие тектонических процессов (прогибания) в глубоководной части бассейна происходило ужесточение термобарических условий в осадочной толще. С погружением продуктивных комплексов отложений ПТ от бортов к центральной части впадины и по простиранию с северо-запада на юго-восток увеличивалась степень катагенетических преобразований пород. Таким образом, каждый нижележащий стратиграфический интервал погружался и увеличивал степень катагенетической преобразованности. Мощности всех стратиграфических подразде-

лений существенно увеличиваются с запада на восток в сторону глубоководной части Каспийского моря, что свидетельствует о возрастании нефтегенерирующей способности осадочной толщи в том же направлении. Районы юго-восточной зоны (глубоководная часть Каспийского моря) относятся к главной зоне нефтеобразования (ГЗН) и соответствуют этапам МК₁–МК₃ и палеотемпературам от 90 до 190 °C [6,38]. Это позволяет говорить о том, что в пределах единого стратиграфического горизонта газы могут располагаться в разных фазах формирования. Распределение во времени участков подъема и опускания земной коры в области распространения нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений продуктивной толщи в определенной степени дает возможность судить о направлении миграции углеводородов и масштабах миграции в том или ином направлении. Постоянно сохраняющийся региональный наклон пластов на протяжении длительного геологического времени при постоянном увеличении градиента наклона, имевшем место в век продуктивной толщи и в последующее время в пределах Абшеронского полуострова и архипелага, создавал условия для постоянно установившейся региональной миграции углеводородов в одном, в основном северном, направлении.

Вышеизложенные данные позволяют сделать вывод о том, что региональная миграция углеводородов в пределах Абшеронского нефтегазоносного района происходила из наиболее погруженных

съемки с данными структурных карт и других геолого-геофизических материалов. Установлено, что структура Бахар характеризуется относительно пониженной интенсивностью газопроявлений по метану от $5,3700 \cdot 10^{-4}$ до $152944 \cdot 10^{-4} \%$ (в среднем $9109,0354 \cdot 10^{-4} \%$), в то время как месторождение Шах-дениз характеризуется максимальными значениями от $4,6200 \cdot 10^{-4}$ до $367840 \cdot 10^{-4} \%$, в среднем составляя $85572,3 \cdot 10^{-4} \%$. Небольшие значения интенсивности газа, установленные в зоне структур Пираллахи, Хали свидетельствуют о незначительном газовом потенциале глубокопогруженных отложений изучаемой зоны. Детально рассмотрены результаты газовой съемки в пределах глубоко-водной части Южного Каспия и установлено, что для этой зоны характерна газогенерация с преобладанием двух компонентов – метана и этана. Сумма тяжёлых углеводородов установлена только в ряде зон вблизи структур: Д-71, Д-19, Д-15, Д-13, Д-12, Д-66, Гюнешли, Чираг и Д-29. Для других зон интенсивность проявления гомологов метана минимальна. Таким образом, можно ожидать, что газогидраты, в составе которых входят гомологи метана, будут установлены в зонах структур: Д-71, Д-19, Д-15, Д-13, Д-12, Д-66 и Д-29. Исходя из анализа изменения интенсивности проявления газа по площади и в зависимости от геологических условий установлено, что грязе-

вые вулканы и разломы являются прекрасными путями для миграции углеводородов и отражают геологическую обстановку, генерационный потенциал погруженных отложений Южного Каспия.

Установлено, что углеводородные газы в донных осадках, а также в отложениях верхней части разреза Южной части Каспийского моря находятся в тесной зависимости от источников формирования УВ, миграции и других процессов, протекающих в глубокопогруженных отложениях, а также в верхней части разреза. С целью изучения генезиса УВ газов ВЧР исследованы данные химического и изотопного состава газов газогидратов Южного Каспия, донных осадков, нефтяных и газовых месторождений. Изменение изотопного состава углеводородных газов в зависимости от стратиграфического возраста вмещающих отложений позволило выделить две фазы формирования УВ в пределах осадочного комплекса, в связи с чем наблюдается региональная площадная дифференциация.

На базе данных изотопно-геохимических исследований описаны механизмы образования гигантских месторождений нефти Балаханы-Сабунчи-Романы и газоконденсата Шах-дениз, расположенных на одной антиклинальной зоне Абшеронского нефтегазоносного района, а также аномалии, выявленные по данным газовой съемки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xəzər dənizinin Abşeron arxipelağı və Bakı arxipelağının şimal hissəsində Azərbaycan sektorunda kəşiləşən üst hissəsinin qazlılığı və dəniz dibi qaz çıxışlarının (qaz-hidratlar) öyrənilməsi məqsədilə geoloji-geofiziki və qazma məlumatlarının ümumiləşdirilməsi. – Bakı: ARDNŞ, 2012. – 215 s.
2. Xəzər dənizinin Azərbaycan sektorunda kəşiləşən üst hissəsinin qazlılığı və dənizdibi qaz çıxışları: təhlil, ümumiləşdirmə və təkliflər / Y.A. Şixəliyev, A.M. Əhmədov, A.Z. Zeynalov, Z.N. Əbdülxakova // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. – 2015. – № 5. – S. 9–15.
3. Геологические и геохимические условия сохранения углеводородных флюидов в Южно-Каспийском бассейне. – Баку: Институт Геологии Национальной Академии Наук Азербайджана, 2007. – 175 с.
4. Геология Азербайджана. Нефть и газ / под ред. Ак. А. Али-заде. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2008. – Т. VII. – 380 с.
5. Геология Азербайджана. Гидрогеология и инженерная геология / под ред. Ак. А. Али-заде. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2008. – Т. VIII. – 363 с.
6. Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Полетаев А.В. Изотопы углеводородных газов Азербайджана. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2013. – 107 с.
7. Методология изучения и освоения месторождения Булла-дениз / под ред. Ак. А. Али-заде. – Баку: Национальная Академия Наук Азербайджана, Институт глубинных проблем, 1995. – 138 с.
8. Алиев А.И. Условия формирования залежей нефти и газа в Южно-Каспийской впадине // Известия Национальной Академии Наук Азербайджана, науки о Земле. – 2004. – № 4. – С. 13–24.
9. South Caspian Basin project. Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences (GIA), Azerbaijan research Institute of Geophysics (SOCAR), Earth Sciences and Resources Institute of the South Carolina (ESRI). – 1995. – 171 p.
10. Изучение и прогнозирование параметров сложных природных резервуаров нефти и газа Южно-Каспийской впадины / М.Т. Абасов, Ю.М. Кондрушкин, Р.Ю. Алиев, Л.Г. Крутых. – Баку, Изд-во «Nafta-Press», 2007. – 217 с.
11. South-Caspian Basin: geology, geophysics, oil and gas content / ed. by A.A. Ali-Zadeh. –Baku, Nafta-Press, 2004. – 333 p.
12. Guliyev I.S., Levin L.E., Fedorov D.L. Hydrocarbons potential of the Caspian region (System Analysis). – Baku: Nafta-Press, 2003. – 120 p.
13. Feyzullayev A.A., Huseynov D.A. Hydrocarbon potential and resources of Lower Pliocene-Productive series in South Caspian basin. Stratigraphy and sedimentology of oil-gas basins. – Baku: Nafta-Press, 2016. – № 1. – P. 99–104.
14. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. – 193 с.
15. Гусейнов Р.А., Дадашев Ф.Г. Углеводородные газы Каспийского моря. – Баку: Nafta-Press, 2000. – 128 с.
16. Оценка перспектив нефтегазоносности акваторий Шахово-море – Булла-море газогеохимическими методами и направление дальнейших поисково-разведочных работ / Ф.Г. Дадашев, Ч.С. Мурадов и др. – Баку: Фонд Института геологии НАН Азербайджана, 1980. – 20 с.
17. Полетаев А.В., Полетаева Е.В. Изученность диаграмм гетерогенного равновесия в координатах давления и температуры: гидратообразования // Перспективы развития научного знания в XXI веке. Экономика России: проблемы, тенденции, перспективы. – Тамбов: ИД ТГУ, 2015. – Вып. 4. – С. 104–111.
18. Полетаев А.В., Полетаева Е.В. История изученности газогидратов Южного Каспия // Перспективы развития научного знания в XXI веке. – 2015. – № 3. – С. 188–193.
19. A Multicomponent Anomaly in the Bottom Sediments and Sea water of the Central Part of the South Caspian Depression / I.S. Gu-

- liev, G.-M.A. Aliev, E.G. Alieva, Ch.S. Muradov // *Geochemistry International*. – 2000. – V. 38. – № 9. – P. 921–928.
20. Велиев Г., Цурков М. SOCAR огласила объемы прибыльной нефти с АЧГ. URL: www.trend.az/news_print.php?news_id=2389385 (дата обращения 18.04.2018).
21. Mud volcanoes and structural development on Shah Deniz / S.R. Fowler, J. Mildenhall, S. Zalova, G. Riley, G. Elsley, A. Desplanques, F. Guliyev // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2000. – № 28. – P. 189–206.
22. Агишев А.П. Межпластовые перетоки газа при разработке газовых месторождений. – М.: Недра, 1966. – 204 с.
23. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 118. – P. 455–461.
24. Şükrü Merey, Sotirios Nik Longinos. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – V. 52. – P. 248–266.
25. Geophysical characterization of a fine-grained gas hydrate reservoir in the Shenhu area, northern South China Sea: Integration of seismic data and downhole logs / Jiliang Wang, Shiguo Wu, Xiu Kong, Qingping Li, Jianxin Wang, Rong Ding // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 92. – P. 895–903.
26. Lorenson Th.D., Collett T.S. National Gas Hydrate Program Expedition 01 offshore India; gas hydrate systems as revealed by hydrocarbon gas geochemistry // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 92. – P. 477–492.
27. Estimation of seismic velocities and gas hydrate concentrations: a case study from the Shenhu area, northern South China Sea / Jie Liu, Jianzhong Zhang, Fei Ma, Ming Wang, Yunbao Sun // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 88. – P. 225–234.
28. High-resolution seismic characterization of the gas and gas hydrate system at Green Canyon 955, Gulf of Mexico, USA / S.S. Haines, P.E. Hart, T.S. Collett, W. Shedd, M. Frye, P. Weimer, R. Boswell // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 82. – P. 220–237.
29. Zijian Zhang, Wright Ch.S. Quantitative interpretations and assessments of a fractured gas hydrate reservoir using three-dimensional seismic and LWD data in Kutei basin, East Kalimantan, offshore Indonesia // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 84. – P. 257–273.
30. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 118. – P. 455–461.
31. Yarveicy H., Ghiasi M.M., Mohammadi A.H. Determination of the gas hydrate formation limits to isenthalpic Joule–Thomson expansions // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2018. – V. 132. – P. 208–214.
32. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry/ Hao Xu, Wen Zhou, Qian Cao, Christopher Xiao, Qiumei Zhou, Haotian Zhang, Yeyu Zhan // *Mar. Pet. Geol.* – 2017. – V. 89. – P. 47–57.
33. Seismic evidence and formation mechanism of gas hydrates in the Zhongjiannan Basin, Western margin of the South China Sea / Yintao Lu, Xiwu Luan, Fuliang Lyu, Bin Wang, Zhili Yang, Taotao Yang, Genshun Yao // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 84. – P. 274–288.
34. Genetic types of gas hydrates in China / Jinxing Dai, Yunyan Ni, Shipeng Huang, Weilong Peng, Wenxue Han, Deyu Gong, Wei Wei // *Petroleum Exploration and Development*. – 2017. – V. 44. – P. 887–898.
35. Hydrocarbon source for oil and gas indication associated with gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China / Bin Cheng, Jianbing Xu, Zhenquan Lu, Yonghong Li, Weichao Wang, Shan Yang, Hu Liu, Ting Wang, Zewen Liao // *Mar. Pet. Geol.* – 2017. – V. 89. – P. 202–215.
36. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: orewater geochemistry and numerical model constraints / Yu Hu, Min Luo, Linying Chen, Qianqiong Liang, Dong Feng, Jun Tao, Shengxiong Yang, Duofu Chen // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2018. – V. 44. – P. 2–15.
37. Contribution of thermogenic organic matter to the formation of biogenic gas hydrate: Evidence from geochemical and microbial characteristics of hydrate-containing sediments in the Taixinan Basin, South China Sea / Junli Gong, Xiaoming Sun, Li Xu, Hongfeng Lu // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 80. – P. 432–449.
38. *Geothermal Atlas of Azerbaijan* / ed. by A.A. Ali-Zadeh, S.A. Aliyev. – Baku, Nafta-Press 2001. – 151 p.

Поступила 18.09.2018 г.

Информация об авторах

Полетаев А.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института нефти и газа Национальной Академии Наук Азербайджана.

Полетаева Е.В., доктор философии по наукам о Земле, ведущий научный сотрудник Института нефти и газа Национальной Академии Наук Азербайджана.

UDK 550.4, 550.46

STUDY OF HYDROCARBON GAS OUTPUTS DISTRIBUTION DEPENDING ON GEOLOGICAL STRUCTURE OF THE SOUTHERN CASPIAN BY GAS SURVEY

Alexander V. Poletayev¹,
avo1@mail.ru

Yelena V. Poletayeva¹,
yelenapv@mail.ru

¹ National Academy of Sciences of Azerbaijan,
9, F. Amirovstreet, Baku, AZ1000, Azerbaijan.

The relevance of the research is in studying the gases of the Southern Caspian section upper part, in particular its deep-water part, which is of significant practical interest when searching and estimating hydrocarbon potential of gas hydrate zones. The analysis of the works carried out within the South Caspian showed that all the studies are mainly concentrated within the drilled zone of Absheron, Baku and Nizhnaya Kura oil and gas regions, and do not cover the deep-sea zone of the Southern Caspian.

The aim of the research is to study hydrocarbon gases intensity distribution by area, as well as to determine gas generation zones. In addition, the work was carried out to determine and analyze hydrocarbon migration routes and types of formation of gas hydrates within the deep-sea zone of the Southern Caspian.

The object of the research was 1282 gas samples selected in the South Caspian at Shah Deniz, Bakhar, Pirallahi, Khali, deep-water South Caspian, and other geological and geophysical data. The data on chemical and isotope composition of the hydrocarbon gases of the South Caspian basin were used on 147 gas samples taken from oil and gas fields, 153 samples from mud volcanoes, 29 samples from bottom sediments and 4 samples from gas hydrates. These data enabled more reasonable approach to the analysis of genetic issues of gases origin in the upper part of the section.

Research methods are based on interpretation of gas survey data and investigation of isotope and chemical composition of hydrocarbon gases of the Southern Caspian. The presence of exact values of coordinates, as well as data on structural maps in the grid, enabled to compare the available data with the geological structure.

Result. The authors have constructed the maps of the change in the content of methane, ethane, propane, butane, iso-, normal pentane within the upper part of the section for the studied deposits and compared the data of the results of the analysis of gas survey with the data of structural maps and other geological and geophysical material. It is established that the structure of the Bakhar is characterized by a relatively low intensity of methane gas reservoirs from $5,37 \cdot 10^{-4}$ to $152944 \cdot 10^{-4} \%$ (average $9109,0354 \cdot 10^{-4} \%$), while the Shah Deniz field is characterized by the maximum values from $4,6200 \cdot 10^{-4}$ to $367,840 \cdot 10^{-4} \%$, an average of $85,572,3 \cdot 10^{-4} \%$. Small values of gas intensity, established in the zone of the structures of Pirallakhi, Khali, indicate insignificant gas potential of deep-seated deposits of the studied zone. The results of the gas survey within the deep-water part of the South Caspian were considered in detail and it was established that for this zone gas generation is typical, with the predominance of two components – methane and ethane. Based on the analysis of the change in the intensity of gas manifestations by area and depending on geological conditions it was established that mud volcanoes and faults are excellent ways for hydrocarbon migration and reflect the geological situation and the generation potential of the submerged deposits of the Southern Caspian. It was established that hydrocarbon gases in bottom sediments and sediments of the upper part of the South Caspian section are closely related to the sources of hydrocarbon formation, migration and other processes occurring in deeply buried sediments, as well as in upper part of the section. The authors studied the data of the chemical and isotopic composition of gas hydrates, oil and gas deposits of the South Caspian. Based on the data of isotope-geochemical studies the authors described the mechanisms of formation of giant oil deposits of Balakhany-Sabunchi-Romana and Shahdeniz gas condensate located on one anticlinal zone of the Absheron oil and gas bearing area, as well as anomalies revealed from gas survey data within the studied structures of the South Caspian.

Key words:

Gas survey, South Caspian, faults, mud volcanoes, gas content.

REFERENCES

1. Xəzər dənizinin Abşeron arxipelağı və Bakı arxipelağının şimal hissəsində Azərbaycan sektorunda kəsilişin üst hissəsinin qazlılığı və dəniz dibi qaz çıxışlarının (qaz-hidratlar) öyrənilməsi məqsədilə geoloji-geofiziki və qazma məlumatlarının ümumiləşdirilməsi [Gas hearing capacity in upper part of section and sea bottom gas shows (gas hydrates) in Absheron archipelago and northern part of Baku archipelago of Azerbaijan sector Caspian Sea with aims geological, geophysical and drilling data collection]. Baku, SOCAR Publ., 2012. 215 p.
2. Şıxəliyev Y.A., Əhmədov A.M., Zeynalov A.Z., Əbdilxakova Z.N. Xəzər dənizinin Azərbaycan sektorunda kəsilişin üst hissəsinin qazlılığı və dənizdibi qaz çıxışları: təhlil, ümumiləşdirmə və təkliflər [Gas hearing capacity in upper portion of section and sea bottom gas shows in Azerbaijan sector of Caspian Sea: analysis, summary and proposals]. *Geologiyavəgeofizika – Geology and Geophysics*, 2015, no. 5, pp. 9–15.
3. *Geologicheskie i geokhimicheskie usloviya sokhraneniya uglevodorodnykh flyuidov v Yuzhno-Kaspiyskom Basseyne* [Geological and geochemical conditions for conservation of hydrocarbon fluids in the South Caspian basin]. Baku, Institut Geologii Natsionalnoy Akademii Nauk Azerbaydzhana–SIW, Geology Institute of National Academy of Sciences Azerbaijan, 2007. 175 p.
4. *Geologiya Azerbaydzhana. T. VII. Neft i qaz* [Geology of Azerbaijan. Vol. VII. Oil and gas]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press, 2008. 380 p.
5. *Geologiya Azerbaydzhana. T. VIII. Gidrogeologiya i inzhenernaya geologiya* [Hydrogeology and engineering geology. Vol. VIII. Hydrogeology and engineering geology]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press, 2008. 363 p.

6. Guliev I.S., Dadashev F.G., Poletaev A.V. *Izotopy uglevodorodnykh gazov Azerbaydzhana* [Isotopes of hydrocarbon gases of Azerbaijan]. Baku, Nafta-Press, 2013. 107 p.
7. *Metodologiya izucheniya i osvoeniya mestorozhdeniya Bulla-Deniz* [Methodology of studying and developing the Bulla-Deniz field]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, National Academy of Sciences of Azerbaijan, the Institute of Deep Problems, 1995. 138 p.
8. Aliev A.I. *Usloviya formirovaniya zalezhey nefti i gaza v Yuzhno-Kaspiyskoy Vpadine* [Oil and gas formation conditions in the South Caspian Depression]. Proceedings of the ANAS, Earth Sciences, 2004, no. 4, pp. 13–24.
9. South Caspian Basin project. *Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences (GIA), Azerbaijan research Institute of Geophysics (SOCAR), Earth Sciences and Resources Institute of the South Carolina (ESRI)*, 1995. 171 p.
10. Abasov M.T., Kondrushkin Yu.M., Aliyev R.Yu., Kru-tykh L.G. *Izucheniye i prognozirovaniye parametrov slozhnykh prirodnykh rezervuarov nefti i gaza Yuzhno Kaspiyskoy Vpadiny* [Investigation and prediction of difficult natural reservoir oil and gas in the South Caspian Sea]. Baku, Nafta-Press, 2007. 217 p.
11. *South-Caspian Basin: geology, geophysics, oil and gas content*. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press, 2004. 333 p.
12. Guliyev I.S., Levin L.E., Fedorov D.L. *Hydrocarbons potential of the Caspian region (System Analysis)*. Baku, Nafta-Press, 2003. 120 p.
13. Feyzullayev A.A., Huseynov D.A. *Hydrocarbon potential and resources of Lower Pliocene-Productive series in South Caspian basin. Stratigraphy and sedimentology of oil-gas basins*. Baku, Nafta-Press, 2016, no. 1, pp. 99–104.
14. Ginsburg G.D., Solovov V.A. *Submarinnye gazovye gidraty* [Submarine gas hydrates]. St. Petersburg, VNIIOkeangeologiya Publ., 1994. 193 p.
15. Guseynov R.A., Dadashev F.G. *Uglevodorodnye gazy kaspiyskogo morya* [Hydrocarbon gases of the Caspian Sea]. Baku, Nafta-Press, 2000. 128 p.
16. Dadashev F.G., Muradov Ch.S. *Otsenka perspektiv neftegazonosti akvatorii Shakhovo-More – Bulla-More gazogeokhimicheskimi metodami i napravleniye dalneyshikh poiskovo-razvedochnykh rabot* [Assessment of oil and gas content prospective within Shakhov-Sea – Bulla-Sea water areas using gas geochemical methods and the trend of further prospecting works]. Baku, Foundation of Geology Institute of National Academy of Sciences Azerbaijan, 1980. 20 p.
17. Poletaev A.V., Poletaeva E.V. *Izuchennost diagramm geterogeno ravnovesiya v koordinatakh davleniya i temperatury: gidratobrazovaniya* [Study of heterogeneous equilibrium in pressure and temperature coordinates: formation of hydrates]. *Perspektivy razvitiya nauchnogo znaniya V XXI veke. Ekonomika Rossii: problemy, tendentsii, perspektivy* [Perspective of scientific knowledge development in the XXI century. Russian economic: problems, tendencies, perspectives]. Tambov, TSU Publ. house, 2015. Iss. 4, pp. 104–111.
18. Poletaev A.V., Poletaeva E.V. *Istoriya izuchennosti gazogidratov Yuzhnogo Kaspiya* [History of the study of gas hydrates of South Caspian]. *Perspective of scientific knowledge development in the XXI century*, 2015, vol. 3, no. 3, pp. 188–193.
19. Guliev I.S., Aliev G.-M.A., Alieva E.G., Muradov Ch.S. A Multi-component Anomaly in the Bottom Sediments and Seawater of the Central Part of the South Caspian Depression. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, no. 9, pp. 921–928.
20. Veliev G., Tsurkov M. *SOCAR oglasila obemy priblyznoy nefti s AchG* [SOCAR published information about commercial oil volume from AGC fields]. Available at: www.Trend.Az/News_Print.Php?News_Id=2389385 (accessed 18 April 2018).
21. Fowler S.R., Mildenhall J., Zalova S., Riley G., Elsley G., Desplanques A., Guliyev F. Mud volcanoes and structural development on Shah Deniz. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, vol. 28, pp. 189–206.
22. Agishev A.P. *Mezhplastovye peretoki gaza pri razrabotke gazovykh mestorozhdeniy* [Interlayer gas migrations in gas while drilling]. Moscow, Nedra Publ., 1966. 204 p.
23. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 118, pp. 455–461.
24. Şükrü Merey, Sotirios Nik Longinos. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, vol. 52, pp. 248–266.
25. Jiliang Wang, Shiguo Wu, Xiu Kong, Qingping Li, Jianxin Wang, Rong Ding. Geophysical characterization of a fine-grained gas hydrate reservoir in the Shenhu area, northern South China Sea: Integration of seismic data and downhole logs. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 92, pp. 895–903.
26. Lorenson Th.D., Collett T.S. National Gas Hydrate Program Expedition 01 offshore India; gas hydrate systems as revealed by hydrocarbon gas geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 92, pp. 477–492.
27. Jie Liu, Jianzhong Zhang, Fei Ma, Ming Wang, Yunbao Sun. Estimation of seismic velocities and gas hydrate concentrations: a case study from the Shenhu area, northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 88, pp. 225–234.
28. Haines S.S., Hart P.E., Collett T.S., Shedd W., Frye M., Weimer P., Boswell R. High-resolution seismic characterization of the gas and gas hydrate system at Green Canyon 955, Gulf of Mexico, USA. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 82, pp. 220–237.
29. Zijian Zhang, Wright Ch.S. Quantitative interpretations and assessments of a fractured gas hydrate reservoir using three-dimensional seismic and LWD data in Kutei basin, East Kalimantan, offshore Indonesia. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 84, pp. 257–273.
30. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 118, pp. 455–461.
31. Yarveicy H., Ghiasi M.M., Mohammadi A.H. Determination of the gas hydrate formation limits to isenthalpic Joule–Thomson expansions. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, vol. 132, pp. 208–214.
32. Hao Xu, Wen Zhou, Qian Cao, Christopher Xiao, Qiumei Zhou, Haotian Zhang, Yeyu Zhan. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry. *Mar. Pet. Geol.*, 2017, vol. 89, pp. 47–57.
33. Yintao Lu, Xiwu Luan, Fuliang Lyu, Bin Wang, Zhili Yang, Taotao Yang, Genshun Yao. Seismic evidence and formation mechanism of gas hydrates in the Zhongjiannan Basin, Western margin of the South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 84, pp. 274–288.
34. Jinxing Dai, Yunyan Ni, Shipeng Huang, Weilong Peng, Wenxue Han, Deyu Gong, Wei Wei. Genetic types of gas hydrates in China. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, vol. 44, pp. 887–898.
35. Bin Cheng, Jianbing Xu, Zhenquan Lu, Yonghong Li, Weichao Wang, Shan Yang, Hu Liu, Ting Wang, Zewen Liao. Hydrocarbon source for oil and gas indication associated with gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China. *Mar. Pet. Geol.*, 2017, vol. 89, pp. 202–215.
36. Yu Hu, Min Luo, Linying Chen, Qianying Liang, Dong Feng, Jun Tao, Shengxiong Yang, Duofu Chen. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea:

- orewater geochemistry and numerical model constraints. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, vol. 44, pp. 2–15.
37. Junli Gong, Xiaoming Sun, Li Xu, Hongfeng Lu. Contribution of thermogenic organic matter to the formation of biogenic gas hydrate: Evidence from geochemical and microbial characteristics of hydrate-containing sediments in the Taixinan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 80, pp. 432–449.
38. *Geothermal Atlas of Azerbaijan*. Ed. by A.A. Ali-Zadeh, S.A. Aliyev. Baku, Nafta-Press 2001. 151 p.

Received: 18 September 2018.

Information about the authors

Alexander V. Poletayev, Cand. Sc., leading researcher, Oil and Gas Institute of National Academy of Sciences of Azerbaijan.

Yelena V. Poletayeva, Dr. Sc., leading researcher, Oil and Gas Institute of National Academy of Sciences of Azerbaijan.

УДК 551.462:551.463:551.464

НОВЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ПУЗЫРЬКОВОГО ПОТОКА МЕТАНА В СИСТЕМЕ ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ – ВОДНАЯ ТОЛЩА И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ, СЕВЕРНЫЙ ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН

Черных Денис Вячеславович^{1,2},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Юсупов Владимир Исаакович³,
iouss@yandex.ru

Саломатин Александр Сергеевич¹,
salomatin@poi.dvo.ru

Космач Денис Алексеевич^{1,2},
den-kosmach@mail.ru

Константинов Антон Вячеславович⁴,
toshic.konstantinov@gmail.com

Силионов Вячеслав Игоревич⁴,
truexenox@gmail.com

Мазуров Алексей Карпович²,
akm@tpu.ru

Салюк Анатолий Назарович¹,
san@poi.dvo.ru

Шахова Наталья Евгеньевна²,
NataliaFletcher@yahoo.com

Орьян Густафсон⁵,
Orjan.Gustafsson@aces.su.se

Колюбакин Андрей Анатольевич^{6,7},
andrey.kolyubakin@gmail.com

Гершелis Елена Владимировна²,
elenapanova@tpu.ru

Лобковский Леопольд Исаевич⁸,
llobkovsky@ocean.ru

Семилетов Игорь Петрович^{1,2},
ipsemiletov@alaska.edu; igorsm@poi.dvo.ru

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Россия, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59.

⁴ Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

⁵ Центр исследований климата им. Б. Болина Стокгольмского университета,
Швеция, 10691, Стокгольм, Сванте Аррениусвэг, 8С.

⁶ Центр морских исследований МГУ им. М.В. Ломоносова
Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

⁷ ООО «Арктический научный центр»,
Россия, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 155.

⁸ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки научно-обоснованного подхода к количественной оценке пузырькового переноса метана (CH_4) и других газов на основе акустических методов, позволяющих проводить достоверную оценку потока метана из областей его пузырьковой разгрузки с помощью эхолотов и гидролокаторов.

Цель исследования: разработка репрезентативного акустического метода количественной оценки потока метана из областей пузырьковой разгрузки в системе донные осадки – водная толща, основанного на определении количества всплывающих пузырьков, по данным о сечении их обратного рассеяния; обоснование репрезентативности разработанного метода путем сравнения с методом, основанным на проведении специальной калибровки научного эхолота по искусственному газовому факелу.

Объекты: газовые факелы – эманации газа в виде всплывающих со дна пузырьков, которые образуют в водной толще устойчивые области их повышенной концентрации.

Методы: разработанные авторским коллективом методы оценки потока CH_4 из областей пузырьковой разгрузки, основанные на измерении: 1) сечения рассеяния всплывающих пузырьков; 2) калибровки по искусственному газовому факелу.

Результаты. Представлен обзор современных акустических дистанционных методов, применяемых для оценки потоков CH_4 в водной толще, связанных с выходящими из дна и всплывающими пузырьками. На примере обширной области пузырьковой разгрузки CH_4 на шельфе моря Лаптевых обоснована репрезентативность предложенного нового метода, основанного на расчете по сечению обратного рассеяния всплывающих пузырьков CH_4 . Показано, что оценки величины пузырькового потока, полученные двумя методами: 1) новым методом, разработанным авторами, и 2) методом калибровки эхолота по искусственному газовому факелу, дают схожие результаты: $0,27 \pm 0,06$ и $0,33 \pm 0,07$ ммоль $\cdot$ м $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, соответственно. Таким образом, на практике для дистанционной и оперативной оценки потоков CH_4 с участков его пузырьковой разгрузки можно использовать оба метода, с учетом занижения расчета потока по сечению обратного рассеяния примерно на 20 % относительно реальных значений.

Ключевые слова:

Арктика, акустическая оценка, метан, газовые факелы, море Лаптевых, пузырьковый транспорт газа, поток метана.

Введение

Газовые факелы (ГФ), связанные с выходящими из донных отложений всплывающими пузырьками, зарегистрированы во многих районах Мирового океана [1–4], в том числе на арктическом шельфе (рис. 1) [5–10]. Наибольший интерес представляют мелководные ГФ, достигающие поверхности океана, значительная часть которых сосредоточена на арктическом шельфе [10]. Прямые измерения показали, что в большинстве случаев всплывающие из морского дна пузырьки состоят из метана (CH_4) [2, 10]. Предполагается, что формирование атмосферного максимума CH_4 над Арктикой может быть связано с разгрузкой гигантских запасов гидратов, которые дестабилизируются вследствие деградации подводной мерзлоты [7–11]. Наиболее важную роль в этом процессе играет самый широкий и мелководный шельф Мирового океана – Восточно-Сибирский арктический шельф, на территории которого сосредоточена значительная доля арктических мелководных гидратов и более 80 % которого содержат реликтовые субмаринные мерзлые толщ [11, 12], состояние которых определяет масштабы выбросов пузырькового CH_4 из донных осадков в водную толщу и атмосферу [6–10]. Более того, на экспериментальном и модельном уровне доказано [8, 13–15], что скорости их деградации в морях Восточной Аркти-

ки многократно превосходят принятые ИРСС в 2014 г. оценки. Поэтому прогрессирующая деградация подводных мерзлых толщ морей Восточной Арктики может привести к массивному выбросу гидратного метана в водную толщу и атмосферу, что может привести к труднопредсказуемым последствиям [11, 15, 16].

Пузырьковый транспорт – наиболее эффективный механизм доставки метана из донных осадков в водную толщу и атмосферу [3, 4, 10], так как позволяет избежать окисления в зоне сульфат-редукции. Метан является эффективным парниковым газом, вклад которого в глобальное потепление неуклонно растет [17]. Поэтому актуальным является развитие методов, позволяющих дистанционно и оперативно проводить количественную оценку пузырькового потока метана в водную толщу и атмосферу на обширных участках акватории Мирового океана.

Акустические методы, основанные на генерации акустического импульса и приеме рассеянного акустического сигнала, являются эффективными для наблюдения за всплывающими пузырьками и получения оценок количества метана, доставляемого ими в воду и атмосферу. Кроме того, данные методы позволяют дистанционно, с помощью штатных или специализированных судовых эхолотов и гидролокаторов, обнаружить всплывающие пу-

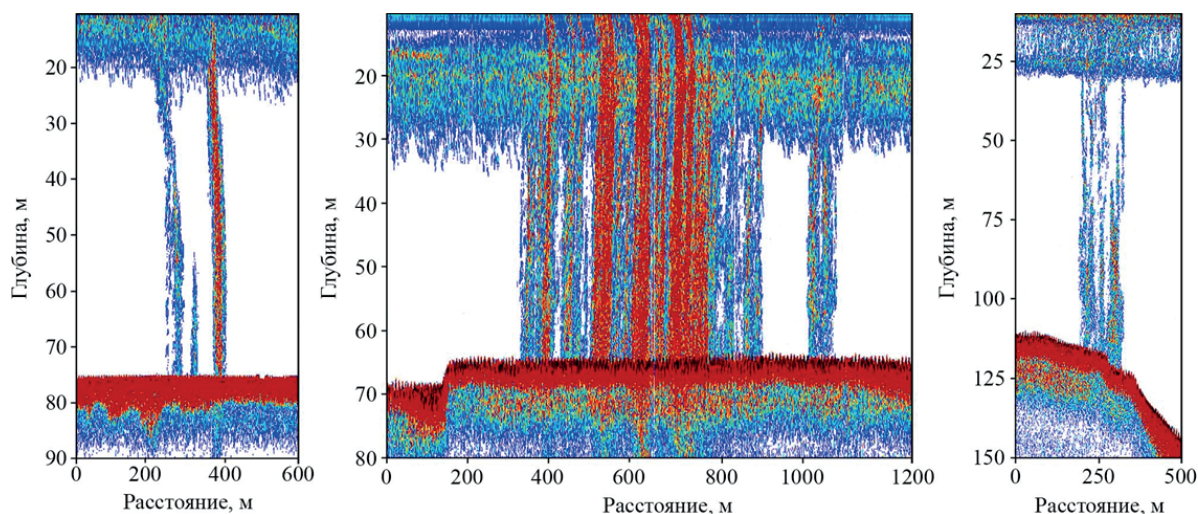


Рис. 1. Примеры эхораграмм газовых факелов, зарегистрированных на арктическом шельфе в период с 2011 по 2016 гг.

Fig. 1. Examples of hydro-acoustical images of detected seep fields at Arctic shelf from 2011 to 2016

зырьки миллиметрового размера на расстоянии до нескольких сотен метров и более, оценить их размеры и скорости всплытия [2, 4–6, 10, 18–25].

В данной работе рассматриваются различные методы акустической оценки количества CH_4 , доставляемого всплывающими пузырьками, и их сравнение. Показана возможность использования метода измерения сечения обратного рассеяния от всплывающих пузырьков для количественной оценки пузырькового переноса в системе «дно – водная толща». В качестве примера приводятся сравнительные оценки величины пузырькового потока из обширной области пузырьковой разгрузки метана на шельфе моря Лаптевых, рассчитанные модифицированным методом измерения сечения обратного рассеяния, и с помощью калибровки эхолота по искусственному ГФ, выполненному авторским коллективом ранее [11].

Акустические методы оценки потока метана

Под ГФ мы будем понимать газовые эманации в виде всплывающих со дна пузырьков, которые образуют в водной толще устойчивые области их повышенной концентрации. Следует различать мелководные ГФ, как правило, расположенные на шельфе [4, 8–10, 17], и глубоководные ГФ [4, 20]. На дне каждый мелководный ГФ зачастую занимает обширную область нередко с площадью в несколько квадратных километров [10]. В отличие от этого поперечные размеры глубоководных ГФ, как правило, меньше 10 м («точечные» ГФ), и они часто расположены обособлено друг от друга [4, 20]. Для случая «точечных» и обособленных источников ГФ, когда источники хорошо разрешаются эхолотом (обычно это соответствует «глубоководному» ГФ), будем говорить о потоке F , под которым будем понимать количество метана, переносимого всплывающими в ГФ пузырьками через горизонтальную поверхность в единицу времени. В случае ГФ, источники которых расположены достаточно плотно, когда они не разрешаются эхолотом (обычно это «мелководные» ГФ), будем говорить о потоке F_s с единицы площади, под которым будем понимать количество метана, переносимого всплывающими в водной толще пузырьками через горизонтальную поверхность единичной площади в единицу времени.

Расчет потока метана, переносимого пузырьковым транспортом, по акустическим данным является сложной многофакторной задачей, плохо поддающейся моделированию в лабораторных условиях. Для решения этой задачи в настоящее время применяется синтез теоретических расчетов, лабораторных исследований и натурных экспериментов [4, 10, 21, 25–29].

Рассмотрим некоторые методы акустической дистанционной оценки потока метана в областях его пузырьковой разгрузки, основанные на использовании установленных на судах однолучевых эхолотов. В этом случае реализуется методика дистанционного акустического моностатического

зондирования, когда излучатель, являясь одновременно приемником, излучает в водную толщу в направлении морского дна импульсные сигналы, а источником информации являются принятые приемником акустические сигналы, рассеянные в обратном направлении. При такой схеме способность любого физического объекта, в том числе и пузырьков, рассеивать звук в направлении к приемнику характеризуется его сечением обратного рассеяния [29], имеющего размерность площади:

$$\sigma_{bs} = \frac{I_{bs} L^2}{I},$$

где I_{bs} – интенсивность рассеянного сигнала в точке приема; L – расстояние от точки излучения-приема до объекта; I – интенсивность падающей на объект волны. В литературе часто используется понятие «сила цели» TS , характеризующей сечение обратного рассеяния, выраженное в децибелах [30, 31]:

$$TS = 10 \lg \frac{\sigma_{bs}}{A_1},$$

где $A_1 = 1 \text{ м}^2$ – единичная площадь.

При дистанционном акустическом исследовании областей пузырьковой разгрузки полезно различать два случая: 1) отдельные пузырьки акустически разрешаются и на эхограмме каждый из них виден в отдельности; 2) отдельные пузырьки акустически не разрешаются.

Если удастся проследить за отдельными пузырьками, акустические методы позволяют прямо определить скорости всплытия, размеры отдельных пузырьков и оценить поток метана в водную толщу [4, 24, 29, 32–36]. Количество молей газа F_s , переносимого всплывающими пузырьками через горизонтальную поверхность единичной площади в единицу времени, в этом случае будет определяться с помощью выражения:

$$F_s = \frac{1}{V_m t S} \sum_{i=1}^N v_i,$$

где V_m – молярный объем метана при температуре и давлении на данном горизонте; S – площадь озвученной зоны на данном горизонте; N – число пузырьков, пересекающих за время наблюдения t данную поверхность; v_i – объем i -го пузырька [4] или

$$F_s = \frac{\langle V_b(r) \rangle P(h) N_b}{RTtS}.$$

Здесь $V_b(r)$ – объем пузырька с радиусом r (без учета его несферичности); $\langle \rangle$ – оператор усреднения; $P(h)$ – давление на глубине h ; N_b – число обнаруженных пузырьков; t – длительность измерений; R – газовая постоянная; T – температура, $^\circ\text{K}$ [26]. Площадь озвученной зоны на данном горизонте L определяется как:

$$S = L^2 \Psi_D,$$

где Ψ_D – интегральная ширина диаграммы направленности эхолота [30]:

$$\Psi_D = \oint_{4\pi} D^2 d\Omega,$$

где D – амплитуда диаграммы направленности преобразователя; $d\Omega$ – приращение телесного угла.

Недостатком данного метода является необходимость определения размеров всплывающих пузырьков. Если применяются обыкновенные однолучевые эхолоты, то невозможно определить местоположение пузырька в диаграмме направленности антенны эхолота, что приводит к большим ошибкам. Кроме того, если распределение пузырьков по размерам широкое, то появляется неоднозначность в определении размера пузырька, связанная с тем, что одному и тому же уровню рассеяния соответствуют пузырьки разных размеров. Эту трудность можно обойти, если применять многочастотные гидроакустические системы. Но такое решение лежит вне области данного исследования.

Полезны в этом случае эхолоты с двойным лучом, которые позволяют существенно повысить точность определения сечения обратного рассеяния цели [37]. Конструктивная особенность таких эхолотов заключается в использовании двух соосных лучей с сильно различающимися ширинами диаграмм направленности. В расчет включаются только те рассеиватели, которые регистрируются одновременно и в широком, и в узком лучах. В этом случае цель находится в центре широкого луча, по которому и производится расчет. Наиболее эффективными являются эхолоты с расщепленным лучом, которые позволяют определить местоположение цели в луче за счет более сложной конструкции приемо-излучающей антенны и дополнительных фазовых измерений [20–22, 26].

Для уточнения размеров всплывающих пузырьков можно воспользоваться оптическими данными, но можно оценить размер пузырька и по его скорости всплытия. Это можно сделать, например, воспользовавшись графическими или эмпирическими зависимостями скорости всплытия пузырька от его размера [32, 38]. Следует учитывать, что скорости всплытия крупных пузырьков, с радиусом более 1 мм, слабо зависят от размеров, поэтому точность подобных оценок невелика [32, 38]. Опубликована также подпрограмма в среде Matlab, которая позволяет рассчитать скорости всплытия пузырьков по их размерам [23]. Замечательно, что в случае, когда различаются отдельные пузырьки, скорости всплытия можно оценить непосредственно по акустическим данным [4, 32, 38]. В этих случаях при малых скоростях движения судна каждый пузырек отображается на эхограмме в виде наклонной линии. Средняя скорость всплытия пузырька V легко определяется по наклону этой линии [4]:

$$V = \frac{\cos(\varphi)\Delta h}{\Delta t},$$

где Δh – разница глубин видимых концов траектории пузырька на эхограмме; Δt – соответствующий

интервал времени; φ – полуширина диаграммы направленности по уровню, равному отношению амплитуд сигналов на концах траектории к максимальному сигналу от пузырька. При хорошем соотношении сигнал/шум этот угол близок к углу нуля диаграммы направленности, который для типичных эхолотов практически совпадает с шириной диаграммы направленности по уровню 0,7. Данное выражение справедливо, если за время наблюдения размеры пузырька меняются незначительно. Далее из зависимости скорости всплытия пузырьков от размеров [26, 32, 38, 39] можно для каждого i -го пузырька оценить его эквивалентный сферический радиус r_i и, следовательно, его объем v_i . Оценить размеры пузырьков можно и исходя из наблюдаемых максимальных высот ГФ [4, 28], причем в качестве высоты ГФ принимается не та высота, которую достигают отдельные пузырьки, а высота, где ГФ на эхограмме еще прослеживается в виде непрерывной области повышенного рассеяния.

Если отдельные пузырьки в ГФ не различаются, но распределения пузырьков по размерам, скоростям всплытия и форме известны, то поток метана может быть оценен по сечению объемного обратного рассеяния звука, обусловленного рассеянием на всплывающих пузырьках [4, 10, 25]. Основоположающим в этой оценке является положение, что в приближении однократного рассеяния, сечение рассеяния от объема с пузырьками равно сумме сечений отдельных пузырьков [40]. Таким образом, в приближении однократного рассеяния сечение обратного рассеяния σ_{bs} от объема с пузырьками, одновременно участвующем в рассеянии, может быть вычислено по формуле [30]:

$$\sigma_{bs} = N_0 \int_0^\infty \sigma_{bsr} n(r) dr, \quad (1)$$

где r – радиус пузырька; N_0 – количество пузырьков в исследуемом объеме; $n(r)$ – функция плотности распределения пузырьков по размерам; σ_{bsr} – сечение обратного рассеяния одиночного пузырька радиуса r . Для случая «глубоководных» ГФ или ГФ от «точечного» и обособленного источника N_0 определяется количеством пузырьков в ГФ в диапазоне глубин $h \pm l/4$, где h – глубина, l – длина зондирующего импульса. В случае «мелководных» ГФ или ГФ, источники которых расположены достаточно плотно и не разрешаются эхолотом, N_0 определяется количеством пузырьков в ГФ в сегменте телесного угла Ψ_D интегральной ширины диаграммы направленности эхолота в диапазоне расстояний от $h \pm l/4$ от излучателя.

Следует учитывать, что в случаях мощных ГФ, когда расстояния между пузырьками становятся сопоставимыми с их радиусом, они начинают влиять друг на друга [41]. Такое взаимодействие между близко расположенными пузырьками может привести к значительному уменьшению их сечения обратного рассеяния. Поэтому в случаях, когда в ГФ расстояние между пузырьками стано-

вится сопоставимым с их радиусом, акустические оценки потока по сечению обратного рассеяния дают заниженные значения.

Переносимый пузырьками поток газа (число молей газа в секунду) F связан с функциями плотности распределения пузырьков по размерам $n(r)$ и форме $\Phi(r)$ очевидным выражением [4, 28]:

$$F = \frac{N_0}{V_M} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \Phi(r) V(r) r^3 n(r) dr, \quad (2)$$

где $V(r)$ – скорость всплытия пузырьков.

Исключая N_0 из выражений (1) и (2) можно легко получить следующую зависимость между потоком и сечением обратного рассеяния [26, 36, 37]:

$$F = \frac{1}{V_M} \frac{4\pi}{3} \frac{\int_0^\infty \Phi(r) V(r) r^3 n(r) dr}{\int_0^\infty \sigma_{bsr} n(r) dr} \sigma_{bs} = K \frac{\sigma_{bs}}{V_M}, \quad (3)$$

где K – сложная функция большого количества параметров, таких как функции распределения пузырьков по размерам, форме, скоростям всплытия, частоты зондирования, состояния поверхности пузырьков, глубины, акустических свойств пузырьков и др. Выражение (3) определяет поток метана по измеренному сечению обратного рассеяния для случая «глубоководных» ГФ или ГФ от «точечного» и обособленного источника. В случаях, когда источников много и они не разрешаются эхолотом, выражение (3) для потока с единицы площади принимает вид:

$$F_s = K \frac{\sigma_{bs}}{V_m S},$$

где S – эффективная озвученная площадь.

При известных распределениях пузырьков по размерам, форме, скоростям всплытия можно рассчитать функцию K и использовать выражение (3) для расчета потока, однако в большинстве случаев такую информацию получить практически невозможно. Поэтому ряд исследователей для оценки потока использует упрощенные методы расчета, средние значения скорости всплытия, размеров, а форму пузырьков принимают за сферическую.

Так, например, в работе [4] в предположении, что все пузырьки имеют один и тот же радиус r и всплывают с постоянной скоростью V , радиусы пузырьков больше резонансного, а $kr \ll 1$, где k – волновое число, для потока метана (в молях в секунду) получено выражение:

$$F = \frac{8\pi r}{3V_M l} V \sigma_{bs}, \quad (4)$$

где V_M – молярный объем метана при температуре и давлении на исследуемом горизонте; l – длина зондирующего импульса.

Другие авторы используют средние значения для одних параметров и различные аппроксимирующие зависимости для других. Так, например, в работе [26] использована экспоненциальная аппроксимация распределения пузырьков по разме-

рам со скачкообразным уменьшением до нуля при $r \leq r_c$, где r_c – радиус, меньше которого пузырьки не наблюдаются: $n(r) = e^{-ar}$ при $r \geq r_c$ и $n(r) = 0$ при $r \leq r_c$. Из лабораторных и натурных исследований было получено, что r_c колеблется в пределах 0,5–1 мм, а параметр $a = 1,1 \text{ мм}^{-1}$.

Стоит отметить, что предложенные выше методы определения радиусов всплывающих пузырьков имеют оценочный характер. Для определения распределения пузырьков по размерам, форме, скоростям всплытия необходимо привлекать другие методы, например, оптические, которые позволяют непосредственно измерить размер каждого всплывающего из морского дна пузырька, определить его форму и скорость всплытия [10].

Во всех приведенных выше примерах оценки потока метана, переносимого всплывающими пузырьками, для оценки сечения обратного рассеяния одиночного пузырька σ_{bsr} использовалось выражение:

$$\sigma_{bsr} = \frac{r^2}{\left(\left(\frac{r_{res}}{r} \right)^2 - 1 \right)^2 + \delta^2}, \quad (5)$$

где r_{res} – резонансный радиус пузырька на рабочей частоте эхолота; δ – постоянная затухания пузырька. Аналогичные подходы при оценке потока, переносимого всплывающими пузырьками, по данным акустического зондирования использует подавляющее число авторов [4, 9, 26, 29]. Выражение (4) справедливо при условии $kr \ll 1$, что вносит ограничение на выбор частоты эхолота. Рабочая частота 38 кГц эхолотов, используемых для оценки потока метана многими авторами [20, 26, 42–45], является, строго говоря, слишком высокой, так как на этой частоте $kr=1$ уже для пузырьков радиуса 6 мм. Однако в работе [28] показано, что, с учетом реальной несферичности всплывающих пузырьков, область применения уравнения (5), с приемлемой точностью можно продлить в область $kr > 1$. С другой стороны, как видно из уравнения (5), сечение рассеяния пузырька, радиус которого меньше, чем резонансный, уменьшается с уменьшением радиуса пузырька как r^6 , то есть пузырьки радиус которых меньше резонансного практически не участвуют в формировании сигнала обратного рассеяния. Это ограничение особенно существенно для глубоководных источников. Резонансные размеры пузырьков определяются с помощью выражения [28]:

$$r_{res} = \frac{1}{2\pi f_0} \sqrt{\frac{3\gamma(P_0 + \rho_w gh)}{\rho_w}}, \quad (6)$$

где f_0 – частота излучения эхолота; γ – показатель адиабаты для газа в пузырьке; P_0 – атмосферное давление; ρ_w – плотность воды; g – ускорение силы тяжести; h – глубина.

Из выражения (6) следует, что если на глубине 50 м для широко используемых частот эхолотов 12 и 18 кГц резонансные радиусы пузырьков со-

ставляют 0,6 и 0,4 мм, то на глубине 1 км они возрастают до 2,6 и 1,6 мм, соответственно.

Для оценок потока метана из мелководных источников всплывающих пузырьков можно подобрать частоту, которая удовлетворяет с одной стороны условию $kr \ll 1$, и, с другой стороны, условию $r_c \geq r_{res}$. Исходя из размеров реально наблюдаемых пузырьков [9, 43], частотой, которая удовлетворяет этим двум условиям, является частота 18 кГц. Однако для проведения оценок потока газа из областей пузырьковой разгрузки можно использовать и другие частоты, в том числе в диапазоне нескольких сотен килогерц. Неоспоримым преимуществом таких высокочастотных систем является их небольшие размеры, мобильность и низкое энергопотребление. Это делает их удобными для проведения исследовательских работ с использованием различных, в том числе специально необорудованных, судов.

Что касается глубоководных ГФ, то для них подобрать нужную рабочую частоту эхолота более затруднительно, поскольку с глубиной сужается диапазон, на котором одновременно удовлетворяются неравенства $r_c \geq r_{res}$ и $k_r \ll 1$. Эти обстоятельства могут приводить к появлению больших ошибок при оценке потока метана акустическим способом.

Следует учитывать, что для мелководных областей пузырьковой разгрузки метана возникают дополнительные трудности, поскольку на малых глубинах начинают сильно влиять резонансные эффекты, так как с уменьшением давления добротность пузырьков $Q=1/\delta$ сильно возрастает. Для больших глубин (порядка 1000 м) добротность пузырька в основном ограничивается сверху теоретическим пределом, связанным с переизлучением, и не может превышать 7. Для глубин в несколько десятков метров добротность значительно увеличивается и может достигать нескольких десятков [46]. Это приводит к тому, что на малых глубинах влияние резонансных эффектов значительно возрастает и сечение одного резонансного пузырька может быть больше, чем нескольких нерезонансных.

Достаточно простые выражения для расчета потока метана по данным акустического зондирования основаны, во-первых, на расчете сечения обратного рассеяния одиночного пузырька с помощью выражения (5) и, во-вторых, на упрощенных аппроксимациях или использовании средних значений вместо реальных распределений таких величин, как радиус пузырька, его объем, скорость всплытия. Такое упрощение не всегда обосновано и может привести к большим ошибкам. Также во многих случаях, особенно в случае глубокого моря, не удается подобрать рабочую частоту эхолота, чтобы выполнялись неравенства $k_r \ll 1$ и $r_c \geq r_{res}$. В случае мелководных ГФ большие ошибки могут возникнуть из-за маленькой точности в определении добротности пузырьков. Кроме того, ошибки в оценке потока метана могут быть связаны с тем, что не учитывается распределение пузырьков по

форме и используются приближенные значения коэффициента затухания акустических волн. Поэтому представляет большой практический интерес для получения экспресс оценок экспериментально определять в условиях, максимально приближенных к реальным, коэффициент K в выражении (3).

Поскольку этот коэффициент является сложной функцией большого количества параметров, которые в большинстве случаев не известны, представляют интерес методы, основанные не на расчете этого коэффициента, а на его экспериментальном определении [10, 21].

Для получения оценочных значений потока метана из морского дна в водную толщу использовался метод, аналогичный изложенному в работе [21]. Основным преимуществом такого подхода является то, что для проведения оценки потока газа не требуется знания распределений пузырьков по размерам, форме, скоростям всплытия и гидроакустических характеристик эхолота. Основное отличие метода [10] от метода, предложенного в [21], состояло в том, что калибровка производилась не в лабораторных условиях, а в натурных условиях, максимально приближенных к условиям исследуемого района. Кроме того, акустические сигналы излучались и принимались не в горизонтальном, как в работе [21], а в вертикальном направлении. Выбор такой конфигурации калибровки связан с тем, что измерения потока метана проводились с помощью установленных на борту судна эхолотов и зондирование производилось в направлении дна, то есть в вертикальном направлении. Измерения проводились так же, как и в [21], в моностатической моде, когда акустические сигналы излучаются и принимаются одним и тем же акустическим преобразователем эхолота. При акустическом исследовании с поверхности моря излучатель эхолота погружается на некоторую глубину (обычно порядка нескольких метров), поэтому расстояние от излучателя до рассеивающего объема L несколько отличается от глубины этого объема h . На глубине h сигнал обратного рассеяния формируют всплывающие пузырьки, находящиеся в эффективном рассеивающем объеме ΔV , который для $h \gg c\tau/2$ можно оценить как [30]:

$$\Delta V \approx \frac{c\tau}{2} L^2 \Psi_D,$$

где c – скорость звука; τ – длительность импульса; Ψ_D – интегральная ширина диаграммы направленности эхолота. Связь регистрируемой эхолотом силы цели от всплывающих пузырьков в этом эффективном рассеивающем объеме ΔV описывается стандартным уравнением гидролокации [31]:

$$TS = RL - SL - TL, \quad (7)$$

где TS – сила цели пузырьков в эффективном рассеивающем объеме ΔV ; RL – уровень принимаемого сигнала в дБ/мПа; SL – уровень излучения в дБ/мПа на расстоянии 1 м; TL – потери сигнала, обусловленные сферическим расхождением и поглощением:

$$TL = 2 \left(20 \log \left(\frac{L}{L_1} \right) + \alpha L \right),$$

где $L_1=1$ м; α – коэффициент затухания в морской воде в дБ/м.

Значение для RL вычисляется из следующего выражения:

$$RL = 10 \log(U_n^2) + K_1,$$

где U_n^2 – приведенная амплитуды принятого сигнал для каждого импульса излучения n ; K_1 – коэффициент, зависящий от параметров эхолота.

Обычно в современных эхолотах предусмотрена компенсация потерь, обусловленных сферическим расхождением и поглощением. В этом случае TL из уравнения (7) исключается. Поскольку SL постоянная величина, то:

$$TS = 10 \log(U_0^2) + K_2,$$

где K_2 – калибровочный коэффициент; U_0^2 – приведенная амплитуда сигнала для каждого импульса излучения n при компенсации потерь, обусловленных сферическим расхождением и поглощением. С учетом этого для потока ГФ от одиночных, локализованных ГФ:

$$F = K_B \frac{U_0^2}{V_M}. \quad (8)$$

В случае «мелководных» факелов, когда источники акустически не разрешаются, определяется поток с единицы площади:

$$F = K_B \frac{U_0^2}{V_M S}, \quad (9)$$

где S – эффективная рассеивающая площадь.

Для применения метода в случае глубоководного ГФ, как следует из выражения (8), достаточно провести простые калибровочные измерения зависимости уровня обратного рассеяния от всплывающих пузырьков от величины потока газа. В случае «мелководного» ГФ, когда отдельные источники не разрешаются, помимо таких калибровочных измерений необходимо знать угловые характеристики системы для определения необходимой по выражению (9) величины эффективной рассеивающей площади S . Она определяется по расстоянию от излучателя эхолота до исследуемого объема и по интегральной ширине диаграммы направленности направленности эхолота Ψ_D . К сожалению, Ψ_D в технических паспортах эхолотов не приводится. Для поршневого излучателя она может быть оценена с помощью простого выражения [30]:

$$\Psi_D = \frac{5,48}{(kr)^2},$$

где k – волновое число; r – радиус излучателя эхолота.

Результаты натурных измерений

Основным условием успешного применения эхолотов для регистрации пузырьков является то,

что их рабочая частота f должна быть, с одной стороны, выше резонансной частоты всплывающих пузырьков f_r , поскольку при частоте зондирования меньшей f_r эффективность регистрации резко падает. С другой стороны, f должна быть достаточно низкой, чтобы уменьшить затухание при распространении акустического сигнала от излучателя до рассеивающего объема и обратно. В работе для обнаружения и исследования областей пузырьковой разгрузки использовался однолучевой научный эхолот Simrad EK15 с рабочей частотой 200 кГц, которая лежит выше резонансных частот всплывающих пузырьков для всех выбранных диапазонов глубин от 0 до 100 м.

В соответствии с поставленными в работе целями, на шельфовом полигоне были выполнены: 1) стандартная калибровка эхолота по калибровочной цели; 2) специальная калибровка по искусственному ГФ. Для калибровки эхолота применялась карбид-вольфрамовая калибровочная цель диаметром 38,1 мм (рис. 2).

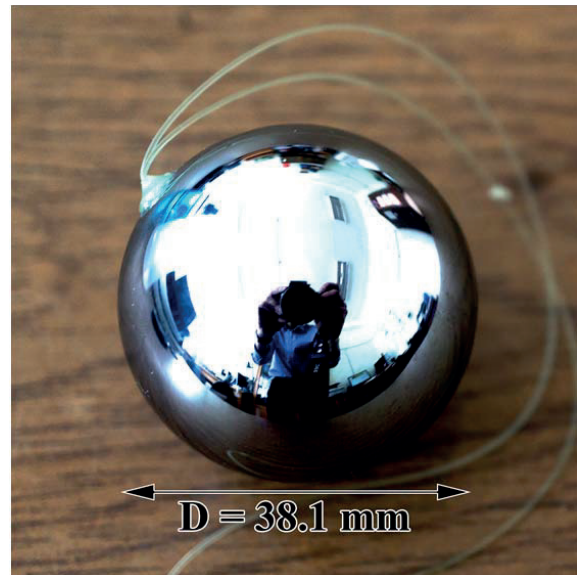


Рис. 2. Карбид-вольфрамовая калибровочная сфера

Fig. 2. Tungsten carbide calibration sphere

Обработка данных производилась с помощью пакета прикладных программ для решения задач технических вычислений MatLab. При обработке и представлении массива данных определялись средние величины и стандартные отклонения. Существование различий между отдельными выборками проверяли с помощью критерия Стьюдента $p < 0,05$.

Во время проведения стандартной калибровки цель опускалась с борта судна на глубину 4,5 м, помещалась в середину озвученной зоны и для установленных рабочих параметров эхолота (частота, мощность, длительность импульса и др.) определялась максимальная величина квадрата амплитуды принятого сигнала на выходе эхолота U_0^2 , при этом U_0^2 – приведенная амплитуда сигнала

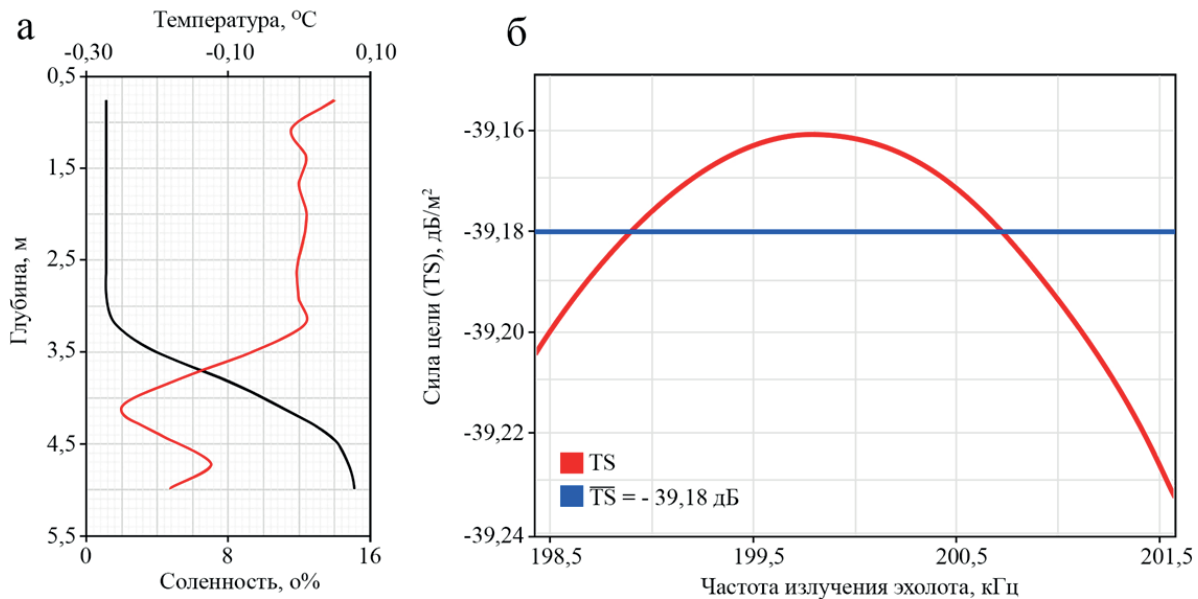


Рис. 3. Профили температуры и солёности (а), полученные во время калибровки научного эхолота Simrad EK15, и калибровочный график зависимости «силы цели» от рабочей частоты эхолота (б, красная линия). Синей линией на рис. б показано среднее значение TS

Fig. 3. Profiles of temperature and salinity (a) got during echosounder Simrad EK15 calibration; calibration curve of dependence of target strength (TS) on echosounder frequency (б, red line). Blue line illustrates an average value of TS

для каждого импульса излучения с учетом компенсации потерь, обусловленных сферическим расхождением и поглощением. При компенсации учитываются реальные данные о распределении температуры, солёности и скорости звука в водной толще в данном месте. Гидрофизические данные были получены с помощью гидрологического зонда CastAway-CTD с рабочими глубинами до 100 м, частотой квантования 5 Гц, точностью измерения солёности $\pm 0,1$ PSU и температуры $\pm 0,05$ °C. Определение конкретного значения TS калибровочной цели производилось согласно [47–49] по значениям температуры и солёности на глубине цели в момент калибровки (рис. 3, а).

Из калибровочной зависимости от частоты излучения научного эхолота Simrad EK15 (рис. 3, б) следует, что среднее значение TS составляет $-39,18$ dB/m², что соответствует сечению обратно рассеяния калибровочной сферы $\sigma_{bs0} = 1,21$ см².

В результате проведенной калибровки по калибровочной цели был определен коэффициент пропорциональности K_0 между сечением обратного рассеяния калибровочной цели σ_{bs0} и квадратом приведенной амплитуды сигнала на выходе эхолота при калибровке:

$$K_0 = \frac{\sigma_{bs0}}{U_0^2}.$$

Специальная калибровка эхолота Simrad EK15 проводилась по искусственному ГФ. Основу искусственного ГФ [11] составил генератор пузырьков, состоящий из последовательно соединенных баллона с азотом, системы подачи газа, позволяющей задавать нужный поток газа, и опускаемого в водо-

ем сопла с выходным диаметром 3 мм. Поток искусственного ГФ задавался в диапазоне от 0,02 до 1,27 л/с.

Калибровка заключалась в получении эмпирической зависимости уровня обратного рассеяния на глубине ~39 м от величины потока газа, выходящего из сопла, установленного на глубине 40 м и находящегося в центре диаграммы направленности эхолота Simrad EK15. Для калибровки эхолота применялся газ азот. Как показано в работе [25], для калибровки эхолота по искусственному факелу вместо метана можно использовать любой другой газ, в том числе, более безопасный, инертный газ – азот. Диаметр выходящих из сопла пузырьков, определенных по данным прямых оптических наблюдений, лежал в диапазоне 3–12 мм, что соответствует характерным размерам естественных газовых пузырьков в зонах пузырьковой разгрузки [10, 24, 26, 45]. При таких размерах пузырьков рабочая частота эхолота 200 кГц много выше резонансной частоты пузырьков, что удовлетворяет условию, необходимому для проведения калибровки. На рис. 4 представлена эхограмма, полученная во время калибровки эхолота, когда поток вытекающего из сопла газа составлял 1,27 л/с. На рисунке отчетливо выделяется дно и расположенная выше него область повышенного рассеяния, связанная с всплывающими пузырьками. Выше глубин ~15 м акустический сигнал от всплывающих пузырьков уменьшается, что связано с сильным приповерхностным течением, которое выносило всплывающие пузырьки из диаграммы направленности акустического преобразователя.

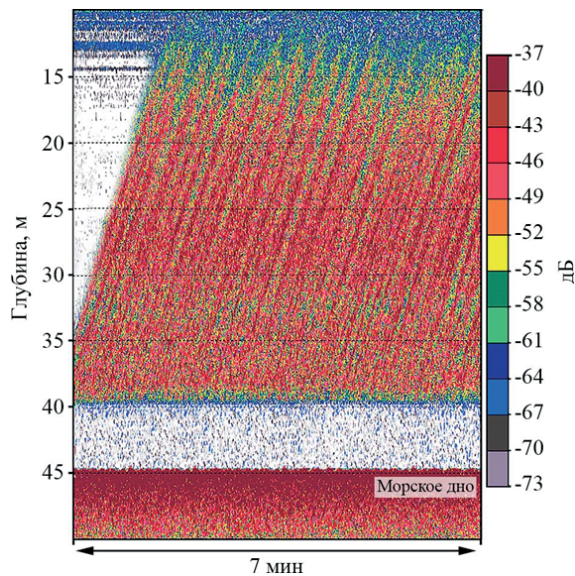


Рис. 4. Эхограмма, полученная во время калибровки научного эхолота Simrad EK15 по искусственному ГФ

Fig. 4. Hydro-acoustical image of artificial seep detected during Simrad EK15 echosounder calibration

По результатам калибровочного эксперимента была построена кривая зависимости величины квадрата приведенного напряжения на выходе эхолота от потока газа, приведенная на рис. 5. Каждая точка построена путем усреднения по 420 импульсам излучения по интервалу времени 7 мин.

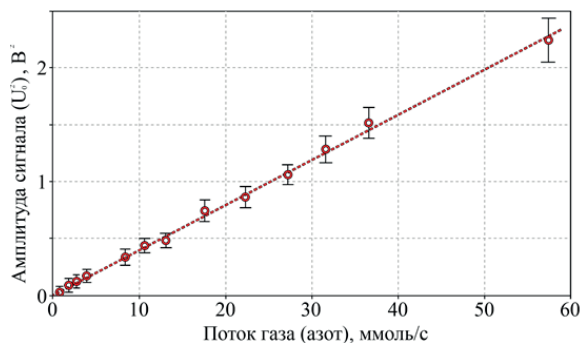


Рис. 5. График зависимости квадрата приведенной амплитуды сигнала на выходе эхолота от потока газа, переносимого всплывающими пузырьками в искусственном ГФ

Fig. 5. Diagram of the amplitude of echo-signal dependence on calibration gas flow carried by arising bubbles

Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат, что говорит о существовании в используемом диапазоне потоков (1–57 ммоль/с) линейной зависимости между квадратом приведенного напряжения на выходе эхолота U_0^2 и потоком F . Это подтверждает обоснованность используемого выражений (8) и (9) для широкого диапазона потоков газа. Таким образом, метод, основанный на экспериментальном определении коэффициента K в условиях, максимально приближенных к усло-

виям натуральных измерений, позволяет производить экспресс оценки потока метана, переносимого всплывающими пузырьками, без использования данных о пузырьках в ГФ и характеристиках применяемого гидроакустического оборудования. Отметим, что представленный способ калибровки может быть применен и для многучевых эхолотов [25].

Сопоставление методов дистанционного определения потоков метана по измерению сечения обратного рассеяния от всплывающих в ГФ пузырьков и с помощью калибровки эхолота по искусственному ГФ проводилось в районе обширной области пузырьковой разгрузки метана на шельфе моря Лаптевых [10]. На рис. 6 представлен пример эхограммы, полученной с помощью научного эхолота Simrad EK15 во время пересечения обширной области пузырьковой разгрузки.

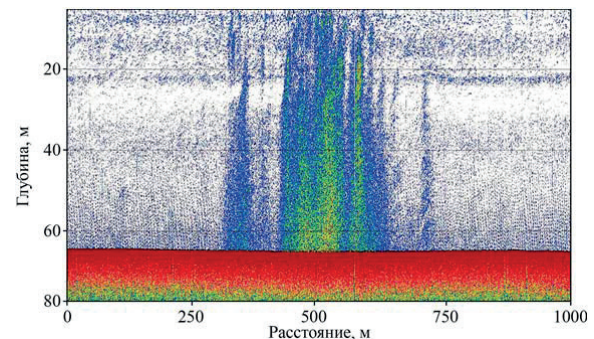


Рис. 6. Эхограмма пересечения обширной области пузырьковой разгрузки на шельфе м. Лаптевых

Fig. 6. Hydro-acoustical images of Laptev sea large seep

Поток метана из области пузырьковой разгрузки (рис 6), определенный дистанционным акустическим методом по данным измерения сечения обратного рассеяния от всплывающих пузырьков и расчета с помощью выражения (4) (с учетом экспериментально измеренных радиуса пузырьков и скорости всплытия) составил $0,27 \pm 0,06$ ммоль·м⁻²·с⁻¹. Поток метана из той же области, но оцененный дистанционным акустическим методом по выражению (9) с помощью эхолота, откалиброванного по искусственному ГФ, составил $0,33 \pm 0,07$ ммоль·м⁻²·с⁻¹. Отличие между двумя используемыми методами измерения потока метана составило 19 %, при этом эти оценки между собой достоверно не отличаются ($p < 0,05$).

Заключение

В работе представлен обзор современных подходов для оценки потоков метана в водной толще, связанных с выходящими из дна и всплывающими пузырьками, акустическими дистанционными методами. На примере обширной области пузырьковой разгрузки CH_4 на шельфе моря Лаптевых обоснована репрезентативность предложенного нового метода, основанного на расчете по сечению обратного рассеяния всплывающих пузырьков CH_4 . Показано, что оценки величины пузырькового потока, полученные двумя методами: 1) новым мето-

дом, разработанным авторами, 2) методом калибровки эхолота по искусственному газовому факелу дают схожие результаты: $0,27 \pm 0,06$ и $0,33 \pm 0,07$ ммоль·м⁻²·с⁻¹, соответственно. Таким образом, на практике для дистанционной и оперативной оценки потоков СН₄ с участков его пузырьковой разгрузки можно использовать оба метода, с

учетом занижения расчета потока по сечению обратного рассеяния примерно на 20 % относительно реальных значений.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта Российского Научного Фонда, РНФ (№ 15–17–20032 НШ), проекта Правительства Российской Федерации (проект № 14Z50.31.0012 ИС) и проекта РНФ (№ 18–77–10004 ДЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loncke L., Mascle J. Mud volcanoes, gas chimneys, pockmarks and mounds in the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean): geophysical evidences // *Marine and Petroleum Geology*. – 2004. – № 21. – P. 669–689.
2. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? / D.F. McGinnis, J. Greinert, Y. Artemov, S.E. Beaubien, A. Wuest // *Journal of Geophysical Research*. – 2006. – № 111. – P. 9007–9017.
3. Milkov A.V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates // *Marine Geology*. – 2000. – № 167. – P. 29–42.
4. Саломатин А.С., Юсупов В.И. Акустические исследования газовых «Факелов» Охотского моря // *Океанология*. – 2011. – № 51. – С. 857–865.
5. Дegradaция подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей Восточной Арктики как возможная причина «метановой катастрофы»: некоторые результаты комплексных исследований 2011 года / В.И. Сергиенко, Л.И. Лобковский, И.П. Семилетов, О.В. Дударев, Н.Н. Дмитриевский, Н.Е. Шахова, Н.Н. Романовский, Д.А. Космач, Д.Н. Никольский, С.Л. Никифоров, А.С. Саломатин, Р.А. Ананьев, А.Г. Росляков, А.Н. Салюк, В.Н. Карнаух, Д.Б. Черных, В.Е. Тумской, В.И. Юсупов, А.В. Куриленко, Е.М. Чувиллин, Б.А. Буханов // *Доклады Академии наук*. – 2012. – № 3. – С. 330–335.
6. Postglacial response of Arctic Ocean gas hydrates to climatic amelioration / P. Serov, S. Vadakkepuliambatta, J. Mienert, H. Patton, A. Portnov, A. Silyakova, G. Panieri, M. Carroll, J. Carroll, K. Andreassen, A. Hubbard // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2017. – № 114 (24). – P. 6215–6220.
7. Zhang M., Qiao F., Song Z. Observation of atmospheric methane in the Arctic Ocean up to 87° north // *Science China*. – 2016. – № 60. – P. 173–179.
8. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, V. Iossoupov, D. Kosmach, O. Gustafsson // *Science*. – 2010. – № 327. – P. 1246–1249.
9. Methane in Water and Bottom Sediments in Three Sections in the Kara and Laptev Seas / A.A. Vetrov, N.V. Lobus, A.N. Drozdova, A.N. Belyaev, E.A. Romankevich // *Oceanology*. – 2018. – № 58. – P. 198–204.
10. Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor / K. Andreassen, A. Hubbard, M. Winsborrow, H. Patton, S. Vadakkepuliambatta, A. Plaza-Faverola, E. Gudlaugsson, P. Serov, A. Deryabin, R. Mattingdal, J. Mienert, S. Bünz // *Science*. – 2017. – № 356 (6341). – P. 948–953.
11. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova, I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusupov, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Panteleev, D. Nicolsky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Dudaev, A. Meluzov, O. Gustafsson // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2015. – № 373. – P. 1–13.
12. Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World / J. Dean, J. Middelburg, T. Röckmann, R. Aerts, L. Blauw, M. Egger, M. Jetten, A. de Jong, O. Meisel, O. Rasi-graf, C. Slomp, M. H. in't Zandt, A. Dolman // *Reviews of Geophysics*. – 2018. – № 56 (1). – P. 1–44.
13. Whiteman G., Hope C., Wadhams P. Climate science: Vast costs of Arctic change // *Nature*. – 2013. – № 499. – P. 401–403.
14. Nicolsky D., Shakhova N. Modeling sub-sea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: the Dmitry Laptev Strait // *Environmental Research Letters*. – 2010. – № 5 (1). – P. 1–10.
15. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, O. Gustafsson, V. Sergienko, L. Lobkovsky, O. Dudaev, V. Tumskoy, M. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R. Ananiev, A. Koshurnikov, D. Kosmach, A. Charkin, N. Dmitrevsky, V. Karnaukh, A. Gunar, A. Meluzov, D. Chernykh // *Nature Communications*. – 2017. – № 8. – P. 1–13.
16. Shakhova N.E., Alexeev V.A., Semiletov I.P. Predicting methane emission on the East-Siberian Shelf // *Doklady Earth Sciences*. – 2009. – № 430 (2). – P. 190–193.
17. Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed // *Geo-Marine Letters*. – 2003. – № 23. – P. 147–154.
18. Mazurenko L.L., Soloviev V.A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations // *Geo-Marine Letters*. – 2003. – № 23. – P. 162–176.
19. Lelieveld J., Crutzen P.J., Dentener F.J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane // *Tellus*. – 1998. – № 50. – P. 128–150.
20. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability / J. Greinert, Y. Artemov, V. Egorov, M. de Batist, D. McGinnis // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – № 244. – P. 1–15.
21. Greinert J., Nützel B. Hydroacoustic experiments to establish a method for the determination of methane bubble fluxes at cold seeps // *Geo-Marine Letters*. – 2004. – № 24. – P. 75–85.
22. Effects of climate change on methane emissions from seafloor sediments in the Arctic Ocean: a review / R. James, P. Bousquet, I. Bussmann, M. Haeckel, R. Kipfer, I. Leifer, H. Niemann, I. Ostrovsky, J. Piskozub, G. Rehder, T. Treude, L. Vielstadte, J. Greinert // *Limnology and oceanography*. – 2016. – № 62. – P. 283–299.
23. Leifer I., Culling D. Formation of seep bubble plumes in the Coal Oil Point seep field // *Geo-Marine Letters*. – 2010. – № 30. – P. 339–353.
24. Leifer I., Patro R.K. The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the 838 surface: a review and sensitivity study // *Continental Shelf Research*. – 2002. – № 22. – P. 2409–2428.
25. Sonar Gas Flux Estimation by Bubble Insonification: Application to Methane Bubble Fluxes from the East Siberian Arctic Shelf Seabed / I. Leifer, D. Chernykh, N. Shakhova, I. Semiletov // *The Cryosphere*. – 2017. – № 11. – P. 1333–1350.
26. Муякин С.И., Заутер Э. Дистанционный акустический метод определения производительности подводного источника газовых пузырьков // *Океанология*. – 2010. – № 6. – С. 1045–1051.
27. Nikolovska A., Sahling H., Bohrmann G. Hydroacoustic methodology for detection, localization and quantification of gas bubbles rising from the seafloor at gas seeps from the eastern Black Sea //

- Geochemistry. Geophysics. Geosystems. – 2008. – № 9. – P. 1–10.
28. Акустическая оценка концентрации метана в водной толще в областях его пузырьковой разгрузки / А.С. Саломатин, В.И. Юсупов, О.Ф. Верецагина, Д.В. Черных // Акустический журнал. – 2014. – № 5. – С. 638–644.
29. A new methodology for quantifying bubble flow rates in deep water using splitbeam echosounders: Examples from the Arctic offshore NW Svalbard / M. Veloso, J. Greinert, J. Mienert, M. de Batist // Limnology and Oceanography: methods. – 2015. – № 13. – P. 267–287.
30. Medwin H., Clay C.S. Fundamentals of Acoustical Oceanography. – San Diego: Academic Press Books, 1998. – 712 p.
31. Urick R.J. Principles of Underwater Sound for Engineers. – New York: McGraw-Hill, 1967. 342 p.
32. Artemov Y.G. Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method // Морський екологічний журнал. – 2006. – № 5. – P. 57–71.
33. Methane seeps in the Black Sea: discovery, quantification and environmental assessment / V.N. Egorov, Y.G. Artemov, S.B. Gul'in, G.G. Polikarpov // Journal of the Black Sea/Mediterranean Environment. – 2011. – № 17. – P. 171–185.
34. Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal / J. Poort, O.M. Khlystov, L. Naudts, A.D. Duchkov, H. Shoji, S. Nishio, M. Batist, A. Hachikubo, M. Kida, H. Minami, A.Y. Manakov, M.V. Kulikova, A.A. Krylov // Geo-Marine Letters. – 2012. – V. 32. – № 5. – P. 407–417.
35. Jerram K., Weber T., Beaudoin J. Split-beam echo sounder observations of natural methane seep variability in the northern Gulf of Mexico // Geochemistry. Geophysics. Geosystems. – 2015. – № 16 (3). – P. 736–750.
36. Estimation of methane fluxes from bottom sediments of Lake Baikal / N.G. Granin, S.I. Muyakshin, M.M. Makarov, K.M. Kucher, A.A. Granina, I.B. Mizandronev // Geo-Marine Letters. – 2012. – № 32. – P. 427–436.
37. Munk W., Wunsch C. Ocean acoustic tomography: a scheme for large scale monitoring // Deep-Sea Research. – 1978. – № 26. – P. 123–161.
38. Seepage from an arctic shallow marine gas hydrate reservoir is insensitive to momentary ocean warming / W. Hong, M. Torres, J. Carroll, A. Crémère, G. Panieri, H. Yao, P. Serov // Nature Communications. – 2017. – № 8. – P. 1–14.
39. Maini B. B., Bishnoi P. R. Experimental investigation of hydrate formation behaviour of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment // Chemical Engineering Science. – 1981. – № 36. – P. 183–189.
40. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. – New York: Wiley, 1999. – 600 p.
41. Maksimov A.O., Yusupov V.I. Coupled oscillations of a pair of closely spaced bubbles // European Journal of Mechanics-B/Fluids. – 2016. – № 60. – P. 164–174.
42. Acoustic estimates of methane gas flux from the seabed in a 6000 km² region of the Northern Gulf of Mexico / T.C. Weber, L.A. Mayer, K. Jerram, J. Beaudoin, Y. Rzhanozov, D. Lavallo // Geochemistry. Geophysics. Geosystems. – 2014. – V. 15. – P. 1911–1925.
43. Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging / K.U. Heeschen, A.M. Tre'hu, R.W. Collier, E. Suess, G. Rehder // Geophysical Research Letters. – 2003. – № 12. – P. 45–49.
44. Hornafius J.S., Quigley D., Luyendyk B.P. The world's most spectacular marine hydrocarbon seeps (Coal Oil Point, Santa Barbara Channel, California): Quantification of emissions // Journal of Geophysical Research. – 1999. – № 9. – P. 20703–20711.
45. Distributed natural gas venting offshore along the Cascadia margin / M. Riedel, M. Scherwath, M. Römer, M. Veloso, M. Heesemann, G.D. Spence // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 1–14.
46. Ainslie M.A., Leighton T.G. Review of scattering and extinction cross-sections, damping factors, and resonance frequencies of a spherical gas bubble // Journal of acoustical society of America. – 2010. – № 130. – P. 3184–3208.
47. Improved calibration of hydroacoustic equipment with copper spheres / K.G. Foote, H.P. Knudsen, G. Vestnes, R. Brede, L. Nielsen // ICES CM. – 1981. – № 18. – P. 8–20.
48. MacLennan D.N. The theory of solid spheres as sonar calibration targets // Scottish Fisheries Research. – 1981. – № 22. – P. 1–17.
49. MacLennan D.N., Dunn J.R. Estimation of sound velocities from resonance measurements on tungsten carbide calibration spheres // Journal of Sound and Vibration. – 1984. – № 97. – P. 231–331.

Поступила 10.08.2018 г.

Информация об авторах

Черных Д.В., кандидат технических наук, научный сотрудник Лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева; сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Юсупов В.И., кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Лаборатории лазерной химии Института фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Саломатин А.С., кандидат физико-математических наук, заведующий Лабораторией акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева.

Космач Д.А., научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева; сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Константинов А.В., студент кафедры приборостроения инженерной школы Дальневосточного федерального университета.

Силионов В.И., младший научный сотрудник Лаборатории физики живой материи Центра кральной биофотоники Департамента фармации и фармакологии Школы биомедицины Дальневосточного федерального университета.

Мазуров А.К., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Салюк А.Н., кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева.

Шахова Н.Е., доктор геолого-минералогических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Густафсон О., PhD, профессор кафедры наук об окружающей среде и аналитической химии Центра исследований климата им. Б. Болина Стокгольмского университета.

Колюбакин А.А., научный сотрудник Центра морских исследований МГУ им. М.В. Ломоносова; ООО «Арктический научный центр».

Гершелис Е.В., ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лобковский Л.И., член-корреспондент Российской Академии наук (РАН), доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией геодинамики, георесурсов, георисков и геоэкологии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий Лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева; научный руководитель Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.462:551.463:551.464

NEW ACOUSTICAL TECHNIQUE TO QUANTIFY METHANE EBULLITION IN SEDIMENT WATER COLUMN: A CASE STUDY IN THE LAPTEV SEA, THE ARCTIC OCEAN

Denis V. Chernykh^{1,2},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Vladimir I. Yusupov³,
iouss@yandex.ru

Alexander S. Salomatin¹,
salomatin@poi.dvo.ru

Denis A. Kosmach^{1,2},
den-kosmach@mail.ru

Anton V. Konstantinov⁴,
toshic.konstantinov@gmail.com

Vyacheslav I. Sillionov⁴,
truexenox@gmail.com

Alexey K. Mazurov²,
akm@tpu.ru

Anatoly N. Salyuk¹,
san@poi.dvo.ru

Natalia E. Shakhova²,
NataliaFletcher@yahoo.com

Orjan Gustafsson⁵,
Orjan.Gustafsson@aces.su.se

Andrey A. Kolyubakin^{6,7},
andrey.kolyubakin@gmail.com

Elena V. Gershelis²,
elenapanova@tpu.ru

Leopold I. Lobkovsky⁸,
llobkovsky@ocean.ru

Igor P. Semiletov^{1,2},
ipsemiletov@alaska.edu; igorsm@poi.dvo.ru

¹ Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute,
43, Baltiyiskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, Russia.

³ Russian Academy of Sciences, Research Center «Crystallography and Photonics»,
59, Leninsky avenue, Moscow, 119333, Russia.

⁴ Far Eastern Federal University,
8, Sukhanov street, Vladivostok, 690090, Russia.

⁵ Stockholm University,
8, Svante Arrhenius vag, Stockholm, 10691, Sweden.

⁶ Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia.

⁷ Arctic Research Centre,
155, Leninsky Prospect, Moscow, 119333, Russia.

⁸ Institute of Oceanology im. P. Shirshov of the Russian Academy of Sciences,
36, Nahimovskiy avenue, Moscow, 117997, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to develop a scientifically based approach to quantitative estimation of bubble transfer of methane and other gases based on acoustic techniques, which allow reliable estimate of methane flow from the bubble unloading areas by sound locators and submarine sonars.

The main aim of the research is to investigate the possible application of an acoustical technique based on acoustic scattering in bubble plumes vs the acoustical technique based on calibration which was applied to quantify in situ sonar observations; to show that both techniques can be used for a quantification of methane ebullition in the bottom-water column system.

Objects: gas flares or seeps – the emanations of gas in the form of rising bubbles from the seabottom, which form stable regions of their increased concentration in the water column.

Methods: modification of acoustical techniques based on acoustic scattering in bubble plumes and on ist calibration which was applied by authors to quantify in situ single sonar observations.

Results. We demonstrate a first attempt to use acoustical techniques based on (1) acoustic scattering in bubble plumes vs acoustical technique based on (2) calibration which was applied to quantify in situ sonar observations. It has been shown that both techniques can be used for a qualitative express-evaluation of methane ebullition in the bottom-water system in any aquatic ecosystem including seas, lakes, and rivers, while the first acoustical technique gives the bubble efflux values ~20 % lower then the second acoustical technique.

Key words:

Arctic, acoustic estimation, methane, seep, Laptev sea, bubbles transport, methane flux.

The research was partially supported by the project of the Russian Science Foundation (no. 15–17–20032 NSh). Some aspects of the research were supported by the project of the Government of the Russian Federation (project no. 14.Z50.31.0012 IS) and project RSF (no. 18–77–10004 DCh).

REFERENCES

- Loncke L., Mascle J. Mud volcanoes, gas chimneys, pockmarks and mounds in the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean): geophysical evidences. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, no. 21, pp. 669–689.
- McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wuest A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, 2006, no. 111, pp. 9007–9017.
- Milkov A.V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology*, 2000, no. 167, pp. 29–42.
- Salomatin A.S., Yusupov V.I. *Akusticheskie issledovaniya gazovykh «Fakelov» Okhotskogo moriya* [Acoustic Investigations of Gas «Flares» in the Sea of Okhotsk]. *Oceanology*, 2011, no. 51, pp. 857–865.
- Sergienko V.I., Lobkovskii L.I., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Dmitrievskii N.N., Shakhova N.E., Romanovskii N.N., Kosmach D.A., Nikolskii, D.N., Nikiforov S.L., Salomatin A.S., Ananov R.A., Roslyakov A.G., Salyuk A.N., Karnaukh V.V., Chernykh D.B., Tumskoi V.E., Yusupov V.I., Kurilenko A.V., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Degradatsiya podvodnoy merzloty i razrusheniye gidratov shelfa morey Vostochnoy Arktiki kak vozmozhnaya prichina «metanovoy katastrofy»: nekotorye rezultaty kompleksnykh issledovaniy 2011 goda [Degradation of submarine permafrost and destruction of hydrates on the shelf of east arctic seas as a potential cause of the Methane Catastrophe: some results of integrated studies in 2011]. *Doklady Earth Sciences*, 2012, no. 446, pp. 1132–1137.
- Serov P., Vadakkepuliambatta S., Mienert J., Patton H., Portnov A., Silyakova A., Panieri G., Carroll M., Carroll J., Andreasen K., Hubbard A. Postglacial response of Arctic Ocean gas hydrates to climatic amelioration. *Proc. of the National Academy of Sciences*, 2017, no. 114 (24), pp. 6215–6220.
- Zhang M., Qiao F., Song Z. Observation of atmospheric methane in the Arctic Ocean up to 87° north. *Science China*, 2016, no. 60, pp. 173–179.
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Iossoupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 2010, no. 327, pp. 1246–1249.
- Vetrov A.A., Lobos N.V., Drozdova A.N., Belyaev A.N., Romankevich E.A. Methane in Water and Bottom Sediments in Three Sections in the Kara and Laptev Seas. *Oceanology*, 2018, no. 58, pp. 198–204.
- Andreassen K., Hubbard A., Winsborrow M., Patton H., Vadakkepuliambatta S., Plaza-Faverola A., Gudlaugsson E., Serov P., Deryabin A., Mattingsdal R., Mienert J., Bünz S. Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor. *Science*, 2017, no. 356 (6341), pp. 948–953.
- Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, no. 373, pp. 1–13.
- Dean J., Middelburg J., Röckmann T., Aerts R., Blauw L., Egger M., Jetten M., de Jong A., Meisel O., Rasigraf O., Slomp C., H. in't Zandt M., Dolman A. Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World *Reviews of Geophysics*, 2018, no. 56 (1), pp. 1–44.
- Whiteman G., Hope C., Wadhams P. Climate science: Vast costs of Arctic change. *Nature*, 2013, no. 499, pp. 401–403.
- Nicolsky D., Shakhova N. Modeling sub-sea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: the Dmitry Laptev Strait. *Environmental Research Letters*, 2010, no. 5 (1), pp. 1–10.
- Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, no. 8, pp. 1–13.
- Shakhova N.E., Alexeev V.A., Semiletov I.P. Predicting methane emission on the East-Siberian Shelf. *Doklady Earth Sciences*, 2009, no. 430 (2), pp. 190–193.
- Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Marine Letters*, 2003, no. 23, pp. 147–154.
- Mazurenko L.L., Soloviev V.A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. *Geo-Marine Letters*, 2003, no. 23, pp. 162–176.
- Lelieveld J., Crutzen P.J., Dentener F.J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, 1998, no. 50, pp. 128–150.
- Greinert J., Artemov Y., Egorov V., De Batist M., McGinnis D. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, no. 244, pp. 1–15.
- Greinert J., Nützel B. Hydroacoustic experiments to establish a method for the determination of methane bubble fluxes at cold seeps. *Geo-Marine Letters*, 2004, no. 24, pp. 75–85.
- James R., Bousquet P., Bussmann I., Haeckel M., Kipfer R., Leifer I., Niemann H., Ostrovsky I., Piskozub J., Rehder G., Treude T., Vielstadte L., Greinert J. Effects of climate change on methane emissions from seafloor sediments in the Arctic Ocean: a review. *Limnology and oceanography*, 2016, no. 62, pp. 283–299.
- Leifer I., Culling D. Formation of seep bubble plumes in the Coal Oil Point seep field. *Geo-Marine Letters*, 2010, no. 30, pp. 339–353.
- Leifer I., Patro R.K. The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the 838 surface: a review and sensitivity study. *Continental Shelf Research*, 2002, no. 22, pp. 2409–2428.
- Leifer I., Chernykh D., Shakhova N., Semiletov I. Sonar Gas Flux Estimation by Bubble Insonification: Application to Methane Bubble Fluxes from the East Siberian Arctic Shelf Seabed. *The Cryosphere*, 2017, no. 11, pp. 1333–1350.
- Muyakshin S.I., Sauter E. Distantsonny akustichesky metod opredeleniya proizvoditelnosti podvodnogo istochnika gazovykh puzyrkov [Hydroacoustic Method for the Quantification of the Gas Flux from a Submersed Bubble Plume]. *Oceanology*, 2010, no. 50, pp. 995–1001.
- Nikolovska A., Sahling H., Bohrmann G. Hydroacoustic methodology for detection, localization and quantification of gas bubbles rising from the seafloor at gas seeps from the eastern Black Sea. *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*, 2008, no. 9, pp. 1–10.
- Salomatin A.S., Yusupov V.I., Vereshchagina O.F., Chernykh D.V. Akusticheskaya otsenka kontsentratsii metana v vodnoy tolshche v oblastyakh ego puzyrkovoy razgruzki [Acoustic estimate of methane concentration in a water column in regions of methane bubble release]. *Acoustical Physics*, 2014, no. 60, pp. 671–677.

29. Veloso M., Greinert J., Mienert J., De Batist M. A new methodology for quantifying bubble flow rates in deep water using splitbeam echosounders: Examples from the Arctic offshore NW Svalbard. *Limnology and Oceanography: methods*, 2015, no. 13, pp. 267–287.
30. Medwin H., Clay C.S. *Fundamentals of Acoustical Oceanography*. San Diego, Academic Press Books, 1998. 712 p.
31. Urlick R.J. *Principles of Underwater Sound for Engineers*. New York, McGraw-Hill, 1967. 342 p.
32. Artemov Y.G. Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method. *Morsky ekologichny zhurnal*, 2006, no. 5, pp. 57–71.
33. Egorov V.N., Artemov Y.G., Gulik S.B., Polikarpov G.G. Methane seeps in the Black Sea: discovery, quantification and environmental assessment. *Journal of the Black Sea/Mediterranean Environment*, 2011, no. 17, pp. 171–185.
34. Poort J., Khlystov O.M., Naudts L., Duchkov A.D., Shoji H., Nishio S., Batist M., Hachikubo A., Kida M., Minami H., Manakov A.Y., Kulikova M.V., Krylov A.A. Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal. *Geo-Marine Letters*, 2012, vol. 32, no. 5, pp. 407–417.
35. Jerram K., Weber T., Beaudoin J. Split-beam echo sounder observations of natural methane seep variability in the northern Gulf of Mexico. *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*, 2015, no. 16 (3), pp. 736–750.
36. Granin N.G., Muyakshin S.I., Makarov M.M., Kucher K.M., Granina A.A., Mizandrontsev I.B. Estimation of methane fluxes from bottom sediments of Lake Baikal. *Geo-Marine Letters*, 2012, no. 32, pp. 427–436.
37. Munk W., Wunsch C. Ocean acoustic tomography: a scheme for large scale monitoring. *Deep-Sea Research*, 1978, no. 26, pp. 123–161.
38. Hong W., Torres M., Carroll J., Cr  mi  re A., Panieri G., Yao H., Serov P. Seepage from an arctic shallow marine gas hydrate reservoir is insensitive to momentary ocean warming. *Nature Communications*, 2017, no. 8, pp. 1–14.
39. Maini B. B., Bishnoi P. R. Experimental investigation of hydrate formation behaviour of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment. *Chemical Engineering Science*, 1981, no. 36, pp. 183–189.
40. Ishimaru A. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. New York, Wiley, 1999. 600 p.
41. Maksimov A.O., Yusupov V.I. Coupled oscillations of a pair of closely spaced bubbles. *European Journal of Mechanics-B/Fluids*, 2016, no. 60, pp. 164–174.
42. Weber T.C., Mayer L.A., Jerram K., Beaudoin J., Rzhhanov Y., Lavallo D. Acoustic estimates of methane gas flux from the seabed in a 6000 km² region of the Northern Gulf of Mexico. *Geochimistry. Geophysics. Geosystems*, 2014, no. 15, pp. 1911–1925.
43. Heeschen K.U., Tre’hu A.M., Collier R.W., Suess E., Rehder G. Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging. *Geophysical Research Letters*, 2003, no. 12, pp. 45–49.
44. Hornafius J.S., Quigley D., Luyendyk B.P. The world’s most spectacular marine hydrocarbon seeps (Coal Oil Point, Santa Barbara Channel, California): Quantification of emissions. *Journal of Geophysical Research*, 1999, no. 9, pp. 20703–20711.
45. Riedel M., Scherwath M., Römer M., Veloso M., Heesemann M., Spence G.D. Distributed natural gas venting offshore along the Cascadia margin. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 1–14.
46. Ainslie M.A., Leighton T.G. Review of scattering and extinction cross-sections, damping factors, and resonance frequencies of a spherical gas bubble. *Journal of acoustical society of America*, 2010, no. 130, pp. 3184–3208.
47. Foote K.G., Knudsen H.P., Vestnes G., Brede R., Nielsen L. Improved calibration of hydroacoustic equipment with copper spheres. *ICES CM*, 1981, no. 18, pp. 8–20.
48. MacLennan D.N. The theory of solid spheres as sonar calibration targets. *Scottish Fisheries Research*, 1981, no. 22, pp. 1–17.
49. MacLennan D.N., Dunn J.R. Estimation of sound velocities from resonance measurements on tungsten carbide calibration spheres. *Journal of Sound and Vibration*, 1984, no. 97, pp. 231–331.

Received: 10 August 2018.

Information about the authors

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute; researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir I. Yusupov, Cand. Sc., researcher, Russian Academy of Sciences, Research Center «Crystallography and Photonics».

Alexander S. Salomatin, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

Denis A. Kosmach, researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute; researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton V. Konstantinov, student, Far Eastern Federal University.

Vyacheslav I. Silionov, junior researcher, Far Eastern Federal University.

Alexey K. Mazurov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University

Anatoly N. Salyuk, Cand. Sc., lead researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

Natalia E. Shakhova, Dr. Sc., professor, lead researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Orjan Gustafsson, PhD, professor, Stockholm University.

Andrey A. Kolyubakin, researcher, Lomonosov Moscow State University.

Elena V. Gershelis, teaching assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Leopold I. Lobkovsky, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc., professor, head of the Laboratory, Institute of Oceanology im. P. Shirshov of the Russian Academy of Sciences.

Igor P. Semiletov, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc., professor, head of the Laboratory, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute; scientific leader, National Research Tomsk Polytechnic University.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректura и перевод на английский язык *С.В. Жаркова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Фотографии на обложке взяты из личного архива
Валерия Касаткина

Руководство для авторов и образец оформления статьи: izvestiya.tpu.ru

Подписано к печати 28.11.2018. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,96. Уч.-изд. л. 17,15.
Заказ 267-18. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ