

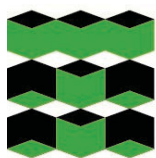


**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

**Том 334, № 4, 2023
Издается с 1903 г.**

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

**Volume 334, № 4, 2023
Published since 1903**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

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

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 334, № 4, 2023

Издательство
Томского политехнического университета
2023

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Оствальд 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)
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)
Чогегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиатдинов 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)
Третьяк А.Я., д-р техн. наук (Россия)
Арбузов С.И., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Ковалев В.З., д-р техн. наук (Россия)
Романенко С.В., д-р хим. наук (Россия)
Кириянова Л.Г., канд. филос. наук (Россия)
Строкова Л.А., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Мазуров А.К., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Боярко Г.Ю., д-р экон. наук, канд. геол.-минерал. наук (Россия)
Стрижак П.А., д-р физ.-мат. 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, 2023

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

«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 геологических объектов.

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



**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**

ISSN (print) – 2500_1019
ISSN (on_line) – 2413_1830

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

Volume 334, № 4, 2023

Tomsk Polytechnic University Publishing House
2023

EDITORIAL BOARD

Semiletov I.P., editor in chief, 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)
Belozherov 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)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
Aleksenko 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)
Bouznik 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)
Tretiak A.Ya., Dr. Sc. (Russia)
Arbuzov S.I., Dr. Sc. (Russia)
Kovalev V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Romanenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., Cand. Sc. (Russia)
Strokova L.A., Dr. Sc. (Russia)
Mazurov A.K., Dr. Sc. (Russia)
Boyarko G.Yu., Dr. Sc., Cand. Sc. (Russia)
Strizhak P.A., Dr. Sc. (Russia)
Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

AIMS AND SCOPES

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 Communications).

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 and transportation;
- Geo Assets deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and Geoecology issues;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea;
- Economic and social aspects of using Geo Assets.

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 two 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.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Геохимические особенности природных вод карьеров строительного камня питкярантского района (Карелия)**
Сидкина Е.С., Торопов А.С., Конышев А.А. 7
- Анализ эффективности технологии водного Huff and Puff на основе мирового опыта применения и лабораторных исследований**
Цыкунов О.И., Каешков И.С. 22
- Оптимизация режима выщелачивания на гидрогенных месторождениях урана с высокопроницаемым песчаным репером**
Бейсекеев Е.Ш., Язиков Е.Г., Воронцов П.Ю., Дуйсебаева Т.С. 34
- Обзор мирового рынка вольфрама. Часть 1. Минерально-сырьевая база и добыча**
Боярко Г.Ю. 43
- Сравнительный анализ физико-химических методов переработки алюминиевых отходов**
Новиков А.С., Мостовщиков А.В., Сударев Е.А. 53
- Моделирование тепловых процессов в погружном двигателе электроцентробежного насоса, работающего в периодическом режиме**
Уразаков К.Р., Рукин М.В., Борисов А.О. 62
- Повышение энергоэффективности систем охлаждения энергонасыщенного оборудования путем смещения кризиса теплообмена второго рода в область более высоких температур**
Феоктистов Д.В., Кузнецов Г.В., Абедтазехабади А., Орлова Е.Г., Бондарчук С.П., Дорожкин А.В. 72
- Влияние деформационно-термической обработки ($\alpha+\beta$)-сплавов титана VT6 и VT22 на их коррозионную стойкость**
Абрамова П.В., Найденкин Е.В., Раточка И.В., Мишин И.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. 89
- Механизмы образования асфальтосмолопарафиновых отложений и факторы интенсивности их формирования**
Коробов Г.Ю., Парфенов Д.В., Нгуен Ван Тханг 103
- Возобновляемое природное сырье – основа получения многофункциональных биополимерных реагентных систем для применения в нефтепромысловой химии**
Логонова М.Е., Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М., Ахтямов Э.К., Чуйко Е.В. 117
- Оценка возможности развития газодинамических явлений на II калийном горизонте Старобинского месторождения калийных солей**
Андрейко С.С., Литвиновская Н.А., Папулов А.С. 126
- Концентрации и источники полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири**
Волкова Н.А., Иванова И.С., Соколов Д.А., Колубаева Ю.В., Чуикина Д.И. 135
- Органическое вещество донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря: обзор результатов пиролиза**
Гершелис Е.В., Рубан А.С., Черных Д.В., Полтавская Н.А., Семилетов И.П. 149
- Определение несущей способности свайно-винтового фундамента в криолитозоне**
Кулешов А.П., Николенко И.А., Горлов А.А. 163
- Geochemical features of natural water of building stone quarries in Pitkäranta area (Karelia)**
Sidkina E.S., Toropov A.S., Konyshev A.A.
- Analysis of the effectiveness of water Huff and Puff technology based on global application experience and laboratory researches**
Tsykunov O.I., Kaeshkov I.S.
- Optimization of leaching mode in hydrogenic uranium deposits with high permeability sand benchmark**
Beisekeyev Ye.Sh., Yazikov E.G., Vorontsov P.Yu., Duysebayeva T.S.
- Overview of the global tungsten market. Part 1. Mineral resource base and mining**
Boyarko G.Yu.
- Comparative analysis of physico-chemical methods for processing aluminum waste**
Novikov A.S., Mostovshchikov A.V., Sudarev E.A.
- Simulation of thermal processes in a submersible motor of an electric centrifugal pump operating in a periodic mode**
Urazakov K.R., Rukin M.V., Borisov A.O.
- Increasing the energy efficiency of cooling systems for energy-saturated equipment by shifting the second kind heat transfer crisis to the higher temperature region**
Feoktistov D.V., Kuznetsov G.V., Abedtazehabadi A., Orlova E.G., Bondarchuk S.P., Dorozhkin A.V.
- Influence of the deformation and heat treatment of ($\alpha+\beta$)-titanium alloys VT6 and VT22 on their corrosion resistance**
Abramova P.V., Naydenkin E.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Kovaleva S.V., Korshunov A.V.
- Mechanisms of the formation of asphalt-resin and paraffin deposits and factors influencing their intensity**
Korobov G.Yu., Parfenov D.V., Thang Nguyen Van
- Renewable natural raw materials are the basis for the production of multifunctional biopolymer reagent systems for use in oilfield chemistry**
Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Akhtyamov E.K., Chuyko E.V.
- Assessment of the possibility of appearing of gas-dynamic phenomena on the II potash horizon of the Starobinsky potash salt deposit**
Andreyko S.S., Litvinovskaya N.A., Papulov A.S.
- Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of rivers of northern oil and gas producing territories of Western Siberia**
Volkova N.A., Ivanova I.S., Sokolov D.A., Kolubaeva Yu.V., Chuikina D.I.
- Organic carbon in surface sediments of Laptev Sea and East Siberian Sea: observation of pyrolysis data**
Gershelis E.V., Ruban A.S., Chernykh D.V., Poltavskaya N.A., Semiletov I.P.
- Determination of the bearing capacity of a pile-screw foundation in a cryolithozone**
Kuleshov A.P., Nikolenko I.A., Gorlov A.A.

- Ресурсосберегающая технология утилизации породных отвалов горнодобывающих производств**
Шаповалов В.В., Козырь Д.А. 175 **Resource-saving technology for utilization of waste dumps of mining industries**
Shapovalov V.V., Kozyr D.A.
- Геохимия аутигенной пиритовой минерализации бассейнов Намконсон и Фухань Южно-Китайского моря по данным рейса 88 «Академик Лаврентьев»**
Калгин В.Ю., Якимов Т.С., Федоров С.А., Легкодимов А.А., Демина Л.А. 185 **Geochemistry of authigenic pyrite mineralization of the Namkonson and Fuhanshan basins of the South China Sea according to the data of voyage 88 of the r/v «Akademik Lavrentev»**
Kalgin V.Yu., Yakimov T.S., Fedorov S.A., Legkodimov A.A., Demina L.A.
- Инженерные модели процессов нефтепереработки: повышение эффективности многостадийного производства бензинов**
Ивашкина Е.Н., Кокшаров А.Г., Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Назарова Г.Ю., Черныякова Е.С., Долганов И.М. 195 **Engineering models of oil refining: increasing the efficiency of multi-stage gasoline production**
Ivashkina E.N., Koksharov A.G., Ivanchina E.D., Chuzlov V.A., Nazarova G.Yu., Chernyakova E.S., Dolganov I.M.
- Horizontal circular pumping wells to minimize saline water upconing: water resource development measure for tropical savanna climatic Ninh Thuan area, Vietnam**
Nguyen Van Hoang, Trinh Hoai Thu, Shakirov R.B., Syrbu N.S., Tran Thi Thuy Huong, Lee N.S. 209 **Горизонтальные кольцевые насосные скважины для минимизации забора соленой воды: мера по освоению водных ресурсов для климатической зоны тропической саванны Ниньтхуан, Вьетнам**
Нгуен Ван Хоанг, Тинь Хоа Тху, Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Тран Тхи Тхуи Хуонг, Ли Н.С.
- Подготовка попутного нефтяного газа с высоким содержанием сероводорода на примере месторождения X**
Девлешова Н.А., Воропаев А.А. 221 **Purification of associated petroleum gas with high hydrogen sulfide content on the example of field X**
Devleshova N.A., Voropaev A.A.
- Адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии автономными энергосистемами малых северных поселений на основе методов ретроспективного регрессионного анализа**
Глазырин А.С., Боловин Е.В., Архипова О.В., Ковалев В.З., Хамитов Р.Н., Кладиев С.Н., Филипас А.А., Тимошкин В.В., Копырин В.А. 231 **Adaptive short-term forecasting of electricity consumption by autonomous power systems of small northern settlements based on retrospective regression analysis methods**
Glazyrin A.S., Bolovin E.V., Arkhipova O.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N., Kladiyev S.N., Filipas A.A., Timoshkin V.V., Kopyrin V.A.

УДК 556.314

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД КАРЬЕРОВ СТРОИТЕЛЬНОГО КАМНЯ ПИТКЯРАНТСКОГО РАЙОНА (КАРЕЛИЯ)

Сидкина Евгения Сергеевна^{1,2},
SidkinaES@yandex.ru

Торопов Андрей Сергеевич^{3,1},
torop990@gmail.com

Коньшев Артем Александрович^{4,1},
icelopa@gmail.com

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19.

² Геологический институт РАН,
Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 1.

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1.

⁴ Карельский научный центр РАН,
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11.

Актуальность исследования связана с важностью региональной оценки воздействия разработки месторождений строительного камня на природные воды северного Приладожья. Сохранение высокого качества воды Ладожского озера, в площадь водосбора которого входит район исследований, является критически важной задачей ввиду активного использования ресурсов озера в хозяйственно-бытовом и производственном водоснабжении, а также рыболовстве, сельском хозяйстве.

Цель: изучить химический состав и выявить основные особенности поведения химических элементов в природных водах карьеров строительного камня.

Объекты: природные воды и горные породы карьеров строительного камня Питкярантского района Республики Карелия.

Методы. Химический состав природных вод определяли с помощью набора методов: потенциометрическое титрование, ионная хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия. Минеральный состав пород определен с помощью рентгеноспектрального анализа и порошковой рентгеновской дифракции. Оценка подвижности химических элементов проводилась по коэффициентам водной миграции (K_x) по А.И. Перельману. Формы нахождения химических элементов в природных водах рассчитаны в программном комплексе HCh.

Результаты. Все изученные воды являются пресными нейтральными или слабощелочными HCO_3Ca , $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{Na-Ca}$ или $\text{HCO}_3\text{Na-Ca}$. Анализ широкого спектра химических элементов позволил определить, что наибольшей подвижностью в рассматриваемых водах обладают S, Ca, Mg, As, Mo, U, Re. К легко подвижным и подвижным относятся металлы, источниками которых являются сульфидные минералы и полевые шпаты. Согласно термодинамическим расчетам доминирующей формой нахождения Zn, Cd, Ni, Co, Sr, Rb, Ba и Cs является ионная, Cu – карбонатная, а Pb – карбонатная и гидроксильная. Основные формы нахождения U представлены карбонатными комплексами. Вода Ладожского озера отличается от карьерных вод меньшей минерализацией и величиной pH, более низкими содержаниями металлов, для которых в еще большей степени характерно нахождение в ионной форме. Коэффициенты водной миграции в целом схожи во всех изученных пробах, однако профиль K_x для Ладожского озера несколько отличается от карьерных. Это объясняется наложением факторов и процессов, формирующих химический состав вод такого крупного озера. Для карьерных вод характерен рост концентраций некоторых микроэлементов, в особенности U, Li, Mo, Re, с увеличением времени взаимодействия и соотношения порода–вода.

Ключевые слова:

водная миграция, химический состав воды, уран, редкоземельные элементы, формы нахождения, загрязнение, граниты, техногенное воздействие, карьерная добыча, Ладожское озеро.

Введение

Добыча полезных ископаемых карьерным способом влечет за собой серьезные последствия, касающиеся изменения ландшафта территории, загрязнения воздуха, нарушения гидродинамического режима природных вод и, как следствие, их геохимического облика [1–4]. Экологические последствия строительства карьеров активно обсуждаются в научных публикациях, особенно в связи с загрязнением природных вод [5–8 и др.].

Внимание исследователей направлено на изучение геоэкологических последствий разработки месторож-

дений открытым способом в отношении широкого спектра загрязнителей: макрокомпонентов [9], тяжелых металлов [10, 11], редкоземельных элементов [12], естественных радионуклидов [13] и комплекса химических элементов [8, 14].

В условиях разработки месторождений строительного камня особый интерес приобретает изучение перераспределения химических элементов между породами и природными водами Приладожья в связи с угрозой ухудшения качества вод региона. Ладожское озеро – крупнейший природный резервуар пресной воды в Европе. Воды озера используются в хозяй-

ственно-питьевых целях, на производствах, также для промышленного рыболовства. На северо-восточном побережье Ладожского озера расположен Питкярантский район, на территории которого активно ведется разработка месторождений строительного камня. Этот вид техногенной деятельности обуславливает специфику нагрузки на водные объекты района. В связи с этим детальное изучение химического состава природных вод техногенных объектов представляется весьма интересным. Проведенное ранее детальное изучение гранитоидных пород района [15] позволило рассмотреть перераспределение химических элементов между породами и природными водами с помощью расчета коэффициентов водной миграции. Предложенный А.И. Перельманом [16] метод активно используется в настоящее время для решения экологических задач и в поисковых исследованиях на разных территориях [17–20 и др.]. Для полноты исследований мы также рассчитали формы нахождения химических элементов в изучаемых природных водах и рассмотрели особенности поведения редкоземельных элементов.

Отбор проб и аналитические методы исследования

Объектами исследования являются горные породы и природные воды, отобранные из двух разрабатываемых карьеров строительного камня Питкярантского района (рис. 1). Пробоотбор был произведен летом 2021 г. Всего было отобрано 5 проб воды. *Точка 1* – Ладожское озеро (проба взята с глубины 0,2–0,5 м на расстоянии 5 м от берега); *точка 2* – новый эксплуатируемый карьер строительного камня на западе (проба взята из трубы, из которой производится сброс воды); *точка 3* – старый затопленный карьер, в который ведется сброс воды из разрабатываемого карьера (проба взята аналогично Т. 1), *точка 4* – сброс с восточного карьера, *точка 5* – разгрузка подземных вод (проба взята из стенки карьера); *точка 6* – дно карьера. Для идентификации мы условно разделили изучаемые карьеры на западные (старый и новый) и восточный карьеры.

При пробоотборе на месте отбора определены показатели pH и Eh (PH-200, ORP-200, HM Digital соответственно), а также измерено содержание растворенного кислорода (AZ8401, AZ Instruments) и температура воды. Пробы для элементного анализа на точке опробования фильтровали через полиэфирсульфоновые мембраны с размером пор 0,45 мкм в аналитически чистые для масс-спектрального анализа полипропиленовые пробирки объемом 15 мл с добавлением 0,45 мл HNO_3 ос. ч. (Merck). Для анализа компонентов карбонатной системы и хлорид-иона пробы отобраны в бутылки объемом 500 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой.

Содержания Ca, Mg, Na, K, Fe, S определяли методом ICP-AES с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific), содержания микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific).

Компоненты карбонатного равновесия (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) определялись методом потенциомет-

рического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт). Количество Cl^- определено методом ионной хроматографии на приборе ICS-3000 (Thermo Scientific).

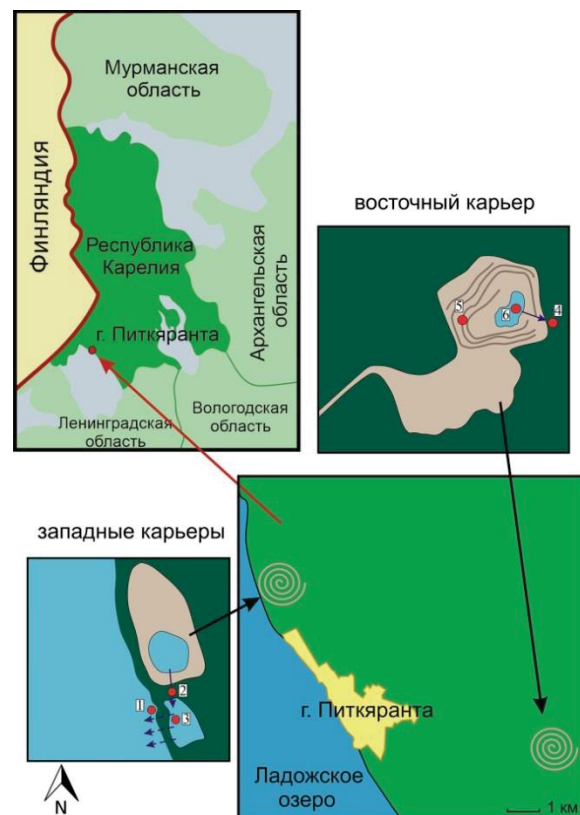


Рис. 1. Схема расположения точек опробования природных вод

Fig. 1. Location of sampling points of natural waters

Минеральный состав пород определен с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan VEGA II LSH с энергодисперсионным анализатором Vega INCA Energy-350. Минеральный состав образцов пород (фракция <1 мм) добываемых строительных материалов изучен методом порошковой рентгеновской дифракции XRD («MiniFlex», Rigaku, Japan).

Для изучения форм нахождения химических элементов в изучаемых водах были проведены термодинамические расчеты. Для расчетов использован программный продукт HCh [21]. HCh активно используется для решения различных геохимических задач [22–25 и др.]. Были рассчитаны равновесные составы в системе, состоящей из 20 химических элементов: O, H, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Cs, Ba, Pb, U. При настройке модели в нее были включены ионы и комплексы этих элементов. В качестве исходных данных были заданы аналитически определенные составы проб изучаемых природных вод, и далее рассчитаны их равновесные составы. Расчеты проведены при температурах, соответствующих измеренным (от 8 до 20 °C) в системе, открытой к атмосферному воздуху.

Тектоника

Рассматриваемый район расположен в юго-восточной оконечности Раахе-Ладожской зоны – месте сочленения крупных геоблоков – Свекофеннской складчатой области и Карельского кратона, где в основном проявлены субпараллельные тектонические нарушения северо-западного простирания. Некоторые из этих разломов испытывали активацию в верхнем протерозое, образовав Ладожско-Пашскую грабен-синклиналь. Данный район вытянут параллельно основным региональным разломам, в том числе глубокого заложения.

Во время каледонской тектоно-магматической активизации на Европейской платформе для Северного Приладожья отмечаются процессы минералообразования, происходившие (400–460 млн лет) вдоль флюидопроницаемых трещинных зон [26].

В четвертичное время и по современность в Северном Приладожье широко проявлены неотектонические события, с которыми, вероятно, связаны процессы образования рудной сульфидной минерализации по трещинам [27]. В результате изогляциостазии данный блок фундамента испытывает поднятие, обновление трещин и, как следствие, активизацию процессов привноса и выноса компонентов под воздействием атмосферных осадков.

Геологический очерк

Изучаемые объекты расположены в Питкярантском рудном районе – зоне, вытянутой на 50 км вдоль северо-восточной оконечности Ладожского озера [27]. Эта зона характеризуется наличием тонковкрапленной сульфидной минерализации и проявлением метасоматитов по метаосадочным породам [28], обусловленных проявлением посторогенного магматизма, выраженного во внедрении пород анортозит-рапакивигранитного комплекса (далее АРГК) в мезопротерозое 1546–1530 [29]. Массивные граниты, выходящие в АРГК, выходят на поверхность к востоку от купола Люпикко и полого погружаются в сторону береговой линии Ладожского озера, в районе которой резко меняют наклон кровли на крутопадающий [28, 30].

Карьеры расположены в пределах куполов AR_2-PR_1 , сложенных преимущественно гнейсогранитами: западные – в 3 км к северо-западу от города Питкяранта в пределах Питкярантского купола, а восточный – в 4,5 км к юго-востоку в пределах купола Люпикко. На активном карьере в настоящий момент ведётся разработка, поэтому допуск туда затруднён. Для характеристики пород посещён неработающий карьер бутового камня в 1,5 км к востоку от активного, находящийся также в пределах Питкярантского купола. Наблюдаемые породы представлены купольным комплексом пород, включающим в себя главным образом кварц-полевошпат-биотитовые гнейсы, в подчинённом количестве внутрикупольные амфиболиты – метаморфизированные дайковые тела основного состава мощностью от первых десятков см до первых десятков м. Данные породы секутся жилами керамических пегматитов, относимых к этапу

свекофеннской орогении [31] мощностью от первых десятков см до первых м, редко до 10 м. В отвалах карьера также были обнаружены обломки маломощных, до первых см, кварцевых жил с пирит-халькопиритовой минерализацией, их временная позиция неясна. Во всех породах, наблюдаемых на карьере, присутствует редкая тонковкрапленная сульфидная минерализация, представленная пиритом.

Наиболее молодыми породами, наблюдаемыми в данном карьере, являются лейкограниты, представленные субвертикальной дайкой мощностью до 15 см, секущей внутрикупольные амфиболиты. Внутри дайки присутствуют обособления флюорита до 2–3 см в поперечнике, прозрачного цвета с редкими участками лиловой окраски. В зальбандах дайки присутствуют выделения молибденита до 1–2 мм в поперечнике. Также в дайке обнаружены: колумбит, шеелит, сфалерит, тонкие трещины в первые мкм с U-Th-содержащим выполнением и циркон с Zr/Hf отношением 3,9. Подобный гранитный дайковый комплекс с колумбитом и низким Zr/Hf отношением описан в данном районе в пределах Уксинского купола [15] и Люпикко [32].

Мелкие обломки пород (фракция <1 мм), образующиеся при добыче строительного камня на восточном карьере (рис. 2), представлены в основном альбитом и кварцем. Менее 10 % в общей доле диагностированных минералов составляют мусковит, клинохлор, иллит и другие глинистые минералы. В пробе аллювия, приуроченной к зоне сброса воды с восточного карьера, где ранее отмечался существенный вынос урана водами [5], определено соединение урана с формулой $(UO_2)_2(UO_3)_3(SO_4)_2 \cdot 23H_2O$.

По трещинам в породах карьера развиваются тонкие корочки фиолетового флюорита (рис. 3, а). В пределах Питкярантского купола процессы грейзенизации с сопутствующим образованием флюоритовых прожилков проявлены слабее, чем для купола Люпикко [28]. Вероятно, это обусловлено более глубинным положением кровли массивных гранитов АРГК, чем это проявлено для купола Люпикко, где они в пределах карьера строительного камня выходят на поверхность и вскрывается контакт кровли с породами купола.

Главной особенностью карьера строительного камня к юго-востоку от г. Питкяранта является вскрытие апикальной части интрузии топазсодержащих Li-сидерофиллитовых гранитов. В связи с этим на карьере широко распространены метасоматические изменения в гранитных и вмещающих породах. Широко развиты «штокшайдеры» – краевые пегматиты, имеющие площадное распространение в зоне контакта гранитов с вмещающими породами, в которых также проявлены небольшие пегматитовые тела. Флюоритовые прожилки в породах карьера имеют крайне широкое распространение и размеры до первых см в толщину (рис. 3, б). Жилки с флюоритовым выполнением интенсивно окрашены в фиолетово-лиловые оттенки. Более подробно с описанием и составами магматических пород карьера можно ознакомиться в работе [15], а также с геологическим описанием пород карьера в [5].

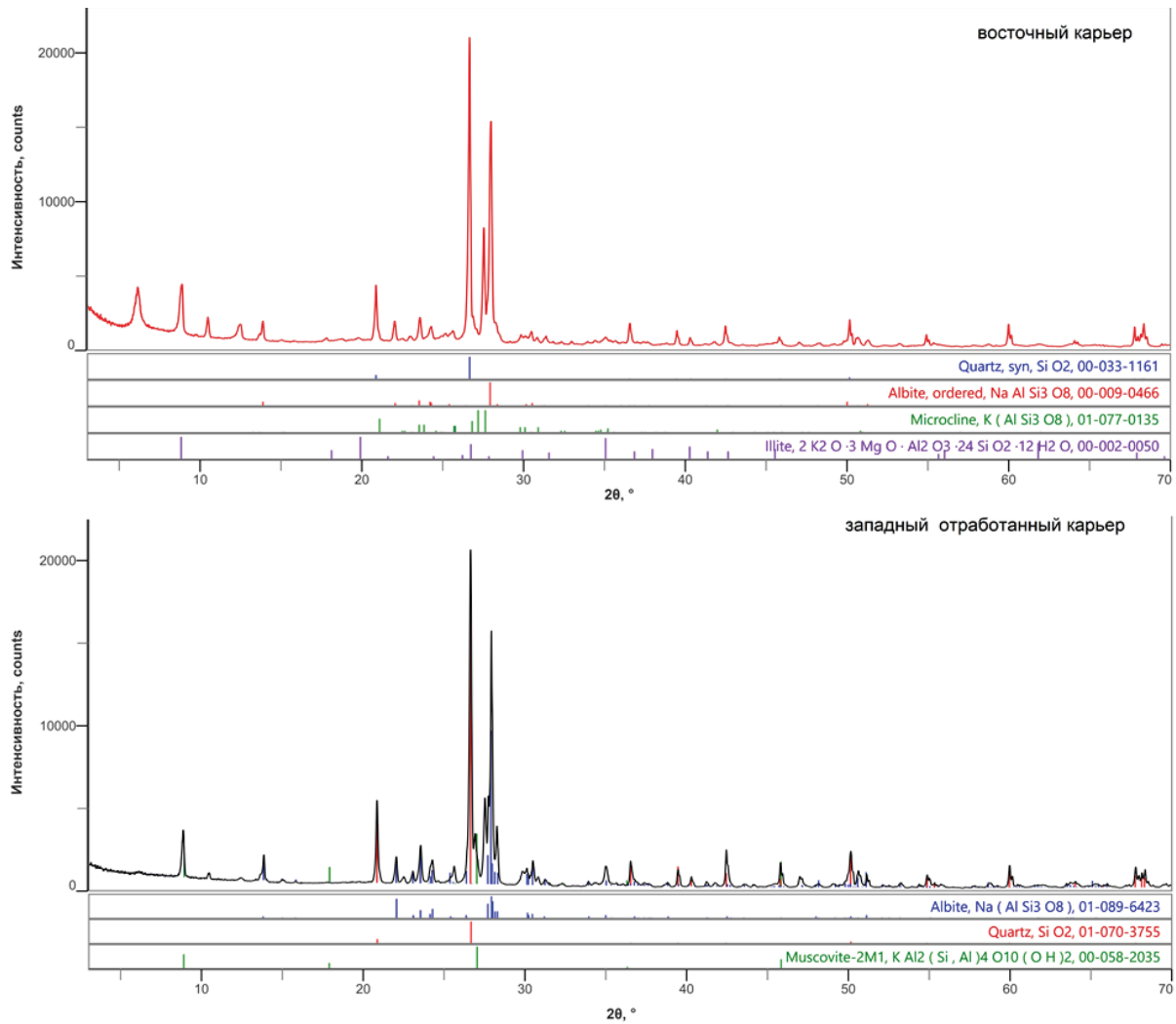


Рис. 2. Дифрактограммы строительного камня во фракции <1 мм, добываемого в карьерах района
Fig. 2. Diffractograms of fine fraction of building stones of mined in studied area quarries

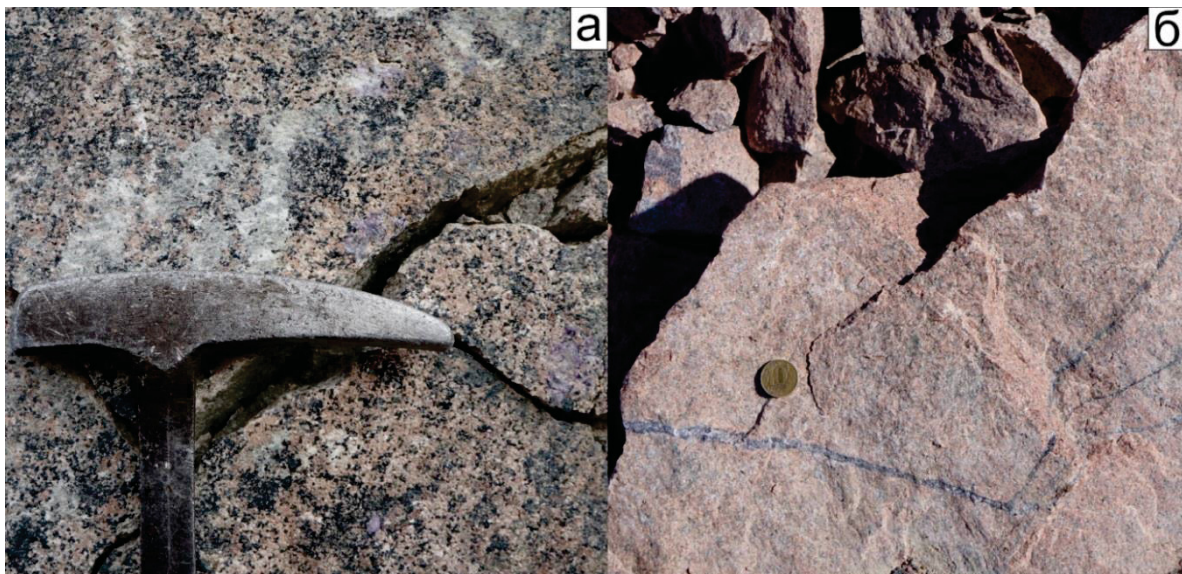


Рис. 3. Породы карьеров строительного камня Питкярантского района с трещинами, выполненными флюоритом:
а) субпараллельно плоскости скола, неразрабатываемый карьер в 1,5 км к востоку от западных; б) перпендикулярно плоскости скола, восточный карьер
Fig. 3. Building-stone quarries rocks of the Pitkäranta area with fluorite cracks fillings: a) in the cleavage plane, an undeveloped quarry in 1,5 km to the east from western ones; б) perpendicular, the Eastern quarry

По устному сообщению В.И. Иващенко (Институт геологии Кар НЦ РАН), посещавшему этот карьер на протяжении его разработки, в данном карьере на границе перехода гранитов в штокшайдеры наблюдалась вкрапленная молибденитовая минерализация с кристаллами молибденита до первых см в поперечнике. Отмечалось развитие тонковкрапленного пирита и сфалерита.

В пределах изучаемого района подземные воды приурочены к Балтийскому сложному гидрогеологическому массиву, содержатся в маломощных прерывистых четвертичных отложениях и в верхней трещиноватой зоне кристаллических пород с сезонным типом питания. Подземные воды района ультрапресные и пресные, с минерализацией 50–500 мг/л, по гидрохимическому типу преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и

натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные или хлоридно-гидрокарбонатные [33].

Макрокомпонентный состав исследуемых природных вод

Все изученные воды являются ультрапресными (табл. 1). Наибольшая величина (198 мг/л) минерализации определена в воде старого карьера (Т. 2), наименьшая (47 мг/л) – в воде Ладожского озера (Т. 3). По величине рН изучаемые воды являются нейтральными или слабощелочными. По этому показателю также крайние значения имеют воды, отобранные в тт. 2 и 3. Так, вода Ладожского озера является нейтральной и имеет рН 7,13, а в воде старого карьера измерена наибольшая среди рассматриваемых проб величина рН 7,98.

Таблица 1. Химический состав вод карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера
Table 1. Chemical composition of the building-stone quarries water of the Pitkäranta area and the Lake Ladoga

| № точки Point number | рН, ед./units | Содержание, мг/л Concentration, mg/L | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|---|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|------|------|------|------|------|
| | | TDS | CO ₂ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | F ⁻ | Ca | Mg | Na | K | Si |
| 1 | 7,13 | 47 | 3,5 | 35,6 | 7,53 | 4,86 | 0,11 | 9,15 | 2,6 | 4,2 | 1,17 | 0,25 |
| 2 | 7,32 | 109 | 3,5 | 75,6 | 17,8 | 13 | 0,58 | 21,8 | 4,8 | 10,7 | 2,73 | 2,23 |
| 3 | 7,98 | 198 | 4,2 | 121,0 | 56 | 12,4 | 0,74 | 32,8 | 10,3 | 20,3 | 5,33 | 1,85 |
| 4 | 7,75 | 145 | 3,5 | 105,6 | 25,1 | 14 | 0,94 | 24,3 | 5,66 | 20,5 | 2,41 | 2,73 |
| 5 | 7,88 | 133 | 5,3 | 103,5 | 21,8 | 11,6 | 0,68 | 26,9 | 5,48 | 13,5 | 1,99 | 4,22 |
| 6 | 7,97 | 145 | 3,2 | 109 | 26,6 | 11,5 | 0,65 | 23,7 | 5,57 | 20,9 | 2,47 | 5,77 |

Примечание: TDS (total dissolved solids) – значение минерализации как сумма концентраций основных катионов и анионов.

Note: Total dissolved solids is the salinity value as a sum of cations and anions concentrations.

В анионном составе во всех изученных пробах преобладает гидрокарбонат-ион, а в катионном – кальций. Воды, отобранные в тт. 1, 3, 5, являются HCO₃ Ca, в Т. 2 – SO₄-HCO₃ Na-Ca и в тт. 4 и 6 – HCO₃ Na-Ca, соответственно (название дано от меньшего к большему от 25 %-экв). Содержание растворенной углекислоты во всех изучаемых водах приблизительно одинаковое (3,5–5,3 мг/л). Количество Si варьирует от 0,25 мг/л в воде Ладожского озера до 5,77 мг/л в пробе, отобранной на дне восточного карьера.

Рассматривая макрокомпонентный состав изучаемых вод, можно сказать, что воды карьеров схожи, а вода Ладожского озера выделяется среди других рассматриваемых проб наименьшими концентрациями макроэлементов и, соответственно, значением минерализации.

Микрокомпонентный состав и коэффициенты водной миграции

Современные аналитические методы позволяют определять широкий спектр микроэлементов в природных водах. Однако в нашем случае содержания некоторых химических элементов оказались ниже их пределов обнаружения (табл. 2). Рассматривая микроэлементный состав изучаемых вод в целом, можно отметить, что в пробе воды из Ладожского озера концентрация большинства элементов ниже, чем в других водных объектах. Пробы воды из старого и нового карьеров, расположенных возле Ладожского озера,

схожи по микроэлементному профилю, но в воде старого карьера концентрации элементов, как правило, выше. Это может быть связано с застойным режимом, то есть более длительным взаимодействием водопорода в поверхностных условиях и испарением. Вода нового карьера менее минерализованная и содержит меньшие концентрации макро- и микроэлементов по сравнению с Т. 3. Эта вода еще не взаимодействовала с дробленной фракцией породы в течение длительного времени и не накопила в своем составе более значительные концентрации химических элементов. Таким образом, на примере 2 и 3 пробы можно продемонстрировать влияние антропогенного воздействия на формирование химического состава природных вод. В данном случае в качестве основных факторов формирования химического состава можно назвать время взаимодействия и соотношение водопорода. Оба эти фактора значительно увеличивают свое влияние в старом карьере по сравнению с новым. Подобная картина наблюдается и при рассмотрении проб 4–6. В 5 пробе, отобранной из стенки карьера, минерализация и содержание химических элементов ниже, чем в 4 и 6. Однако здесь разница не столь очевидна, как при рассмотрении предыдущей пары проб. Вероятно, это связано с более близкими условиями формирования химического состава.

Обращают на себя внимание аномально высокие концентрации в водах карьеров Li, Mo и особенно U. Содержание этих элементов выше кларков поверхностных вод и содержаний в воде Ладожского озера в

десятки и даже сотни раз. Накопление этих элементов в водах связано с высокой способностью к выщелачиванию в слабощелочных растворах с преобладанием гидрокарбонат-иона в анионном составе. Резкое увеличение поверхности взаимодействия пород в результате дробления создает благоприятные условия для накопления элементов. Это наглядно можно рассмотреть на примере Т. 5 с более низкими содержаниями Li, Mo, U по сравнению с Т. 6. Мы предполагаем, что проба, взятая в Т. 5, представляет собой воду, дренирующую породы в условиях естественной трещиноватости, в то время как химический состав воды в Т. 6 является результатом взаимодействия с дробленными породами карьера. Другим вероятным фактором формирования высоких концентраций некоторых химических элементов является время. Данное предположение можно рассмотреть на примере другой пары проб, отобранных в точках 2 и 3. В воде нового карьера содержания Li, Mo и U ниже, чем в старом карьере, где продолжительность взаимодействия с породами была длительнее.

Для оценки миграции химических элементов в изучаемых водах был использован коэффициент водной миграции, который вычисляется по следующей формуле [16]:

$$K_x = (m_x \cdot 100) / (a \cdot n_x),$$

где m_x – содержание химического элемента x в воде (мг/л); a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде (мг/л); n_x – содержание элемента x в породе (%). Для расчетов были взяты данные по гнейсогранитам AR₂–PR₁ из [15]. Результаты расчетов представлены в виде графика на рис. 4.

Таблица 2. Содержание микрокомпонентов в водах карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера (мкг/л)

Table 2. Trace elements in water of the building-stone quarries of the Pitkäranta area and the Ladoga Lake (µg/L)

| Элемент Element | Точки опробования/Sampling points | | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Li | 0,86 | 6,87 | 7,56 | 15,58 | 5,38 | 15,60 |
| Ti | 0,49 | 0,93 | 2,58 | 0,50 | 0,50 | <ПО |
| V | 0,2 | 2,18 | 1,63 | 1,12 | 1,02 | 1,10 |
| Cr | 0,38 | 0,32 | 0,14 | 0,78 | 0,11 | 0,31 |
| Mn | 2,34 | 32,6 | 4,37 | 0,05 | 0,23 | 27,5 |
| Co | 0,025 | 0,031 | 0,11 | 0,064 | 0,074 | 0,089 |
| Ni | 0,47 | 0,48 | 1,41 | 0,70 | 0,79 | 0,84 |
| Cu | 0,23 | 10,83 | 4,13 | 0,78 | 1,70 | 1,60 |
| Zn | 2,14 | 1,27 | 2,2 | 7,32 | 3,77 | 15,4 |
| Ga | <ПО | 0,38 | 0,11 | 0,03 | <ПО | 0,063 |
| As | 0,31 | 0,36 | 0,34 | 1,19 | 0,40 | 1,37 |
| Rb | 1,61 | 5,49 | 8,11 | 5,42 | 3,36 | 5,39 |
| Sr | 49,85 | 82,36 | 144 | 125 | 104 | 120 |
| Y | 0,13 | 0,66 | 0,12 | 0,59 | 0,93 | 3,60 |
| Zr | 0,056 | 0,13 | 0,09 | <ПО | 0,030 | 0,038 |
| Mo | 0,2 | 20,06 | 25,81 | 36,94 | 25,05 | 35,6 |
| Cd | <ПО | 0,013 | <ПО | 0,14 | 0,099 | <ПО |
| Sn | <ПО | 0,046 | <ПО | <ПО | <ПО | <ПО |
| Sb | 0,016 | 0,17 | <ПО | 0,24 | 0,22 | <ПО |
| Cs | <ПО | 0,056 | 0,042 | 0,066 | 0,047 | 0,061 |
| Ba | 11,57 | 12,08 | 18,66 | 44,02 | 34,55 | 44,30 |
| ΣREE | 0,54 | 6,82 | 4,12 | 0,59 | 1,40 | 4,79 |
| Re | <ПО | 0,0022 | 0,03 | 0,011 | 0,010 | 0,011 |
| Pb | 0,034 | 0,14 | 0,13 | <ПО | 0,030 | 0,21 |
| Bi | 0,0087 | 0,0009 | 0,015 | 0,005 | <ПО | <ПО |
| Th | 0,025 | 0,21 | 0,069 | 0,0035 | 0,0035 | 0,026 |
| U | 2,15 | 137,5 | 491,9 | 57,23 | 8,71 | 71,9 |

Примечание/Note: ΣREE – сумма редкоземельных элементов, <ПО – ниже предела обнаружения/ΣREE – sum of Rare Earth Elements, <ПО – below the detection limit.

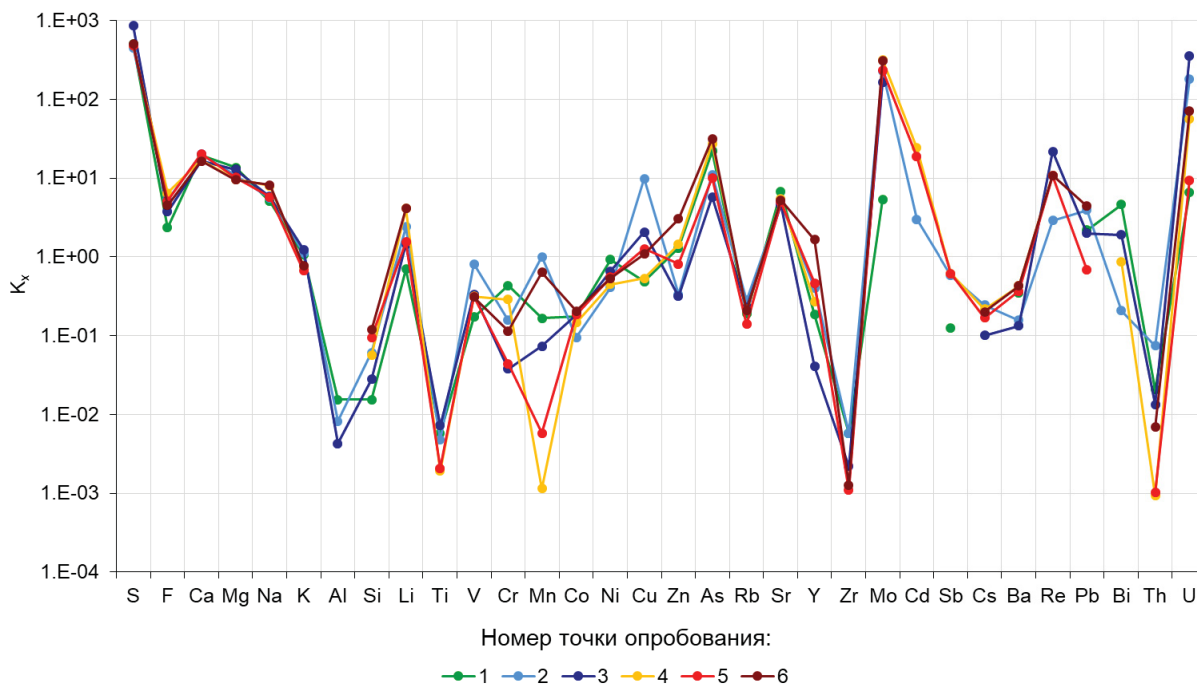


Рис. 4. Значения коэффициента водной миграции некоторых химических элементов в водах карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера

Fig. 4. Coefficient of water migration of chemical elements in natural waters of building stone quarries in the Pitkäranta area and Ladoga Lake

Рассчитанные коэффициенты водной миграции химических элементов, показанные на рис. 4, с одной стороны демонстрируют схожую геометрию профилей перераспределения, а с другой стороны подчеркивают отличия миграционной активности отдельных элементов. К группе элементов, очень схожих по коэффициенту водной миграции, относятся: S, Ca, Mg, Na, F, Sr, As, Ni, Ba, V, Rb, Co, Th. Чуть больший разброс значений рассматриваемые профили имеют такие элементы, как Mo, U, Li, Cu, Cs, с несколько пониженным значением K_x в воде Ладожского озера. Большой разброс значений коэффициентов водной миграции характерен для Mn, Cr, Cu, Zn, Y, V, Bi.

Степень подвижности химических элементов в изучаемых водах неоднородная (табл. 3). В группу очень подвижных входят S, Ca, Mg и As. Mo и U также относятся к очень подвижным во всех пробах, исключая Ладожское озеро. Re относится к группе очень подвижных в Т. 3 – 6, а Cd – в тт. 4, 5. Na, F, Sr входят в группу легкоподвижных элементов. Li относится к легко подвижным во всех пробах кроме воды Ладожского озера, где Li относится к группе подвижных элементов. Cu, Zn, Pb, K, Y, Bi входят в группы легкоподвижных или подвижных элементов. К подвижным во всех пробах относятся Ni, Ba, V, Rb, Co, во всех пробах кроме Ладожского озера – Cs. К слабоподвижным относится Th, Ti и Si – во всех пробах кроме Т. 6.

Таблица 3. Степень подвижности химических элементов в изучаемых природных водах

Table 3. Mobility degree of chemical elements in studied waters

| Подвижность химических элементов Element mobility grade | Номер точки опробования Sampling points | | | | | |
|--|--|---|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Очень подвижные Highly mobile | S, Ca, Mg, As | | | | | |
| | | | | Mo, U Re Cd | | |
| Легкоподвижные Readily mobile | F, Na, Sr | | | | | |
| | | | Pb, K U, Mo, Zn, Bi | Cd, Re, Cu | Li Bi, Cu | Zn Cu |
| Подвижные Mobile | Ni, Ba, V, Rb, Co | | | | | |
| | | | Sb, Y, Cr, Mn Li, Cu | Zn Zn, Bi | Cs K Sb, Y Cr, Bi, Cu | Zn Zn, Pb |
| Слабоподвижные Low mobile | Th | | | | | |
| | | | Ti, Si Zr, Al | | | |
| | | | Y, Cr | Mn | Cr, Zr | Zr |

Обобщая результаты расчетов коэффициентов водной миграции химических элементов, можно резюмировать, что наибольшие отличия в подвижности химических элементов отмечены в Ладожском озере. Это абсолютно закономерно, поскольку Ладожское озеро является крупным водоемом с большой площадью водосбора и многочисленным числом процессов

и факторов, влияющих на формирование химического состава озера.

Источником Mo и Re является молибденит, для которого характерно образование мелких фракций при дроблении ввиду его мягкости. Как уже обсуждалось выше, взаимодействие воды с мелкой фракцией пород является одним из важнейших факторов формирования высоких концентраций химических элементов в растворах. Кроме этого, Mo и Re не образуют собственных минеральных фаз, поэтому, попадая в природные воды при растворении молибденита, они имеют способность накапливаться. В совокупности эти факторы обуславливают очень высокую миграционную способность Mo и Re в изучаемых водах.

В группу легкоподвижных и подвижных входят рудные элементы Cu, Pb, Zn, Cd, Bi, Ni и Co, источником которых являются преимущественно сульфидные минералы. Многие из этих элементов способны переотлагаться в виде вторичных минеральных фаз (например, цинкит, тенорит и карбонаты) [3, 5] либо могут удаляться из раствора посредством механизма сорбции. Полевые шпаты являются источником Sr, Cs, Ba, Rb, которые в изучаемых водах относятся к легкоподвижным и подвижным.

К группе слабоподвижных относятся химические элементы труднорастворимых минералов (например, циркон, кварц).

Формы нахождения химических элементов в изучаемых природных водах

Основные катионы, а также Li, Rb, Sr, Cs, Ba, Cd, Co, Mn, Ni находятся в ионной форме. Такое поведение вполне закономерно, поскольку в маломинерализованных водах катионогенные элементы, как правило, находятся в форме простых ионов [34–36 и др.]. Доля ионной формы для Na, K, Li, Rb и Cs во всех изученных пробах >99 %. Для основных катионов Ca и Mg доля простой ионной формы также резко доминирует (>94 и 92 % для Ca^{2+} и Mg^{2+} , соответственно). Вторыми по распространенности формами нахождения Ca и Mg являются сульфатные, доли которых наиболее велики в водах старого карьера, где определено наивысшее содержание SO_4^{2-} (табл. 1). В этой пробе содержание $CaSO_4^0$ и $MgSO_4^0$ составляет 3,4 и 5,6 %, соответственно. Доли $CaHCO_3^-$ и $MgHCO_3^-$ не превышают 1,5 %. Процентное содержание доли Ba^{2+} также высоко (более 98,5 % в каждой пробе), остальная часть приходится на $BaHCO_3^-$. Формы нахождения Mo также не отличаются разнообразием. Более 99 % находится в форме MoO_4^{2-} . Основной формой нахождения Mo является MoO_4^{2-} (>99,9 %), что весьма характерно для природных вод [37–40]. Доминирующей формой Cr является CrO^{+} (от 94 до 99 %). Подчиненное значение имеет форма $CrOH^{2+}$ (от 1 до 6 %).

Кадмий, как и основные катионогенные элементы, находится преимущественно в форме Cd^{2+} . При наиболее высоких величинах pH (Т. 3 и 6) отмечается увеличение роли $CdCO_3^0$ до 9 %. Подчиненное значение имеют сульфатная и хлоридная формы (рис. 5).

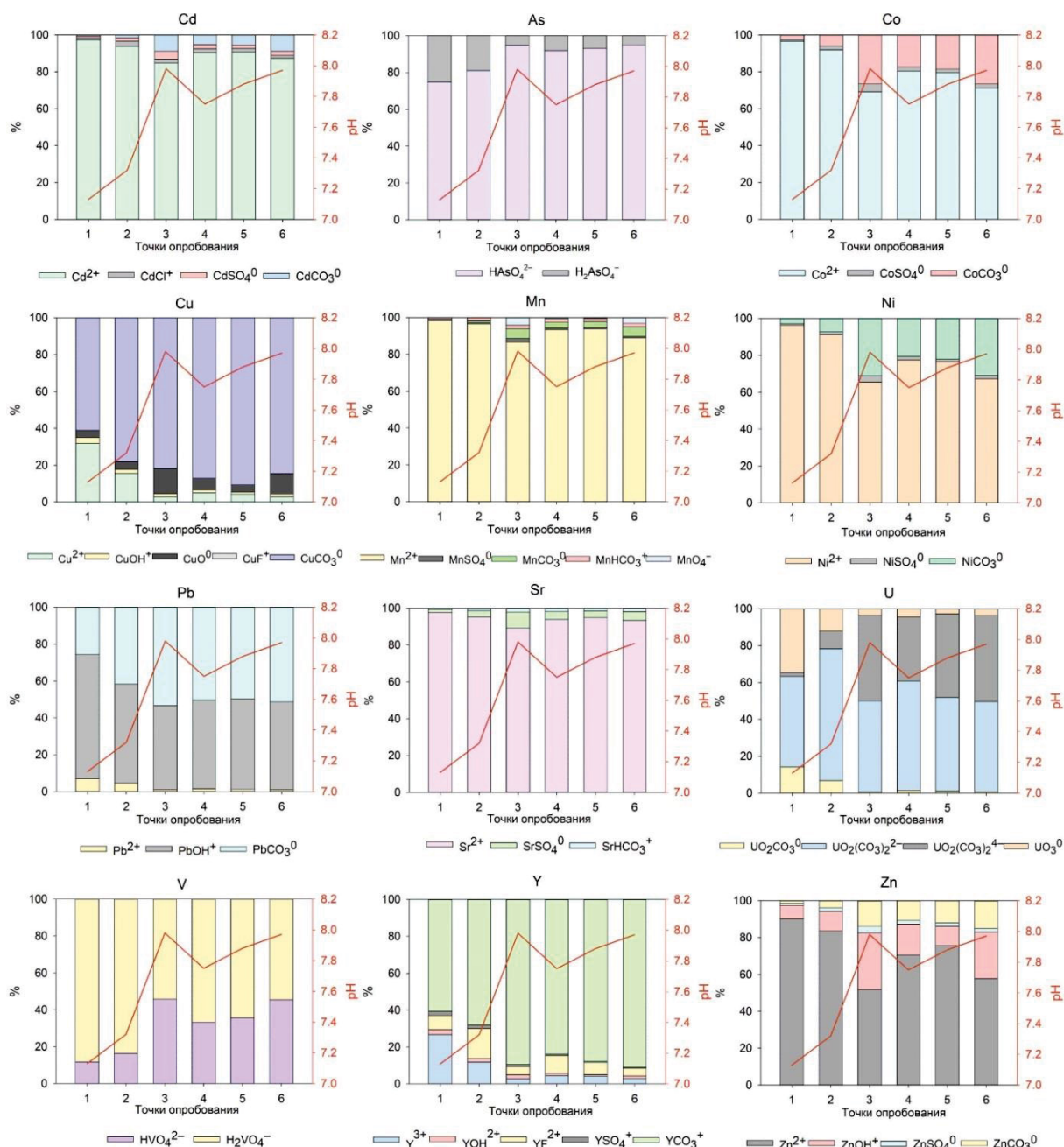


Рис. 5. Формы нахождения некоторых химических элементов (показаны формы с содержанием более 1 мол. %) **Fig. 5.** Speciation of studied chemical elements (>1 mol. % are shown)

Для As характерны две основные формы нахождения (рис. 5): HAsO_4^{2-} (75–95 %) и H_2AsO_4^- (5–15 %). Максимальные содержания HAsO_4^{2-} отмечены в пробах с наибольшей величиной pH. Эти формы нахождения характерны для As в изучаемых Eh-pH условиях [35].

Распределение по формам Co (рис. 5) в целом похоже на поведение Cd. Однако здесь доминирование ионной формы проявлено не столь ярко (70–96 %), а значимость карбонатной формы в пробах с наивысшей величиной pH выше (около 27 %). Соотношение форм нахождения Ni повторяет распределение по формам Co. Доля карбонатной формы в распределении Ni еще несколько выше в пробах с высоким pH (до 31 %).

Поскольку Si является хорошим комплексообразователем [35], доля комплексных форм для нее значительно выше. Основной формой нахождения для Si является SiCO_3^0 (61–91 %). Преобладание этой формы было также рассчитано в сточных коммунальных и болотных водах в Западной Сибири [41]. В воде Ладожского озера значительна доля ионной формы Si (32 %). Также для Si характерна форма SiO^0 , хотя и в подчиненном значении (4–14 %).

Несколько более разнообразно распределение по формам Mn. Преобладающей формой также является ионная Mn^{2+} (87–98 %). При уменьшении pH доля простой ионной формы резко доминирует. Кроме нее присутствуют MnCO_3^0 (0,4–5 %), MnHCO_3^- (0,8–2 %), MnSO_4^0 (0,4–2 %), MnO_4^- (3–4 %).

Распределение Sr в целом повторяет формы основных макрокомпонентов: Sr^{2+} (89–98 %), SrSO_4^0 (2–9 %), SrHCO_3^+ (0,7–2 %). Такое распределение Sr по формам нахождения вполне характерно для пресных природных вод [35, 42].

Основными формами нахождения Pb являются PbOH^+ (45,5–67 %) и PbCO_3^0 (25–53 %). Ионная форма имеет небольшое значение (до 7 %).

Преобладающей формой нахождения для Y является карбонатная YCO_3^+ (60–91 %), что весьма характерно для него и других редкоземельных элементов [43–45]. В воде Ладожского озера большое значение также имеет ионная форма Y^{3+} (27 %). Кроме этого, заметное значение имеет фторидный комплекс YF^{2+} (до 16 % в Т. 2). При этом наибольшее значение этот комплекс имеет в воде нового карьера, в которой относительно высокое содержание F^- при низком HCO_3^- .

Доминирующей формой Zn является ионная Zn^{2+} . С увеличением значения pH возрастает роль карбонатных и гидроксокомплексов, доля сульфатных комплексов цинка практически не изменялась в пределах варьирования гидрохимических показателей изученных природных вод. Доля гидратированного иона ZnOH^+ , вероятно, не зависит от концентрации металла, но напрямую коррелирует с pH [46].

Согласно расчетам, U преимущественно находится в форме уранил-карбонатных комплексов (UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), что является весьма характерным для пресных вод с преобладанием гидрокарбонат иона [47–50]. В воде Ладожского озера при более низкой величине pH и невысоком содержании карбонат-иона несколько большее значение приобретает комплекс UO_3^0 (35 %).

Можно отметить, что в целом для воды Ладожского озера с наименьшей минерализацией и величиной pH среди рассмотренных проб характерны более высокие доли ионной формы металлов, в том числе и токсичных (Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Pb). С увеличением pH растет значение карбонатных форм металлов. Заметные значения сульфатных комплексов рассчитаны для Cd, Co, Mn, Ni, Sr, Zn. Наибольший вклад в распределение металлов по формам сульфатные комплексы вносят в пробе 3 с наибольшим содержанием сульфат-иона.

Спектр редкоземельных элементов (РЗЭ) вод Ладожского озера, а также карьерных вод и зоны питания существенно различаются между собой (рис. 6). В целом нормированный спектр редких земель в воде может не только довольно информативно показывать процессы происхождения и эволюции вод [52, 53], но и отражать условия гидрогенного образования месторождений, природу накопления РЗЭ и роль определенных вмещающих пород в формировании редкометального оруденения [54]. В водах Ладожского озера (Т. 1) нормированный спектр незаконномерный и явно несет в себе следы проявления двух и более невязанных процессов. Озеро является крупнейшим водосборным бассейном, где проявляется комплекс гипергенных процессов. В Ладоге отмечается слабая цериевая аномалия и отсутствие европиевого максимума, характерного для водоемов, где завершен вы-

нос Eu в процессе вымывания из вмещающих пород и почв [55]. Отношение $(\text{La}/\text{Yb})_N$ для точки Т. 1 составило 10,4. Пробы воды Т. 2, 3, приуроченные к западным карьерам, имеют самые высокие лантани-иттербиевые отношения – 144 и 95, соответственно, то есть значительно обогащены иттриевой группой РЗЭ. При этом воды сброса с нового карьера дополнительно имеют явное обогащение по последней тетраде Er-Lu. Вода, отобранная из стенки восточного карьера, имеет монотонный нормированный спектр с $(\text{La}/\text{Yb})_N=1,6$, что можно считать легким обогащением по тяжелым РЗЭ в сравнении с Ладогой как региональным репером. Форма спектра РЗЭ максимально близка к гнейсогранитам, которые дренируются этими водами. Источником более интенсивного накопления тяжелых РЗЭ в водах, отобранных со дна восточного карьера (Т. 6), являются, вероятно, гидротермально измененные Li-сидерофиллитовые граниты, прорывающие гнейсогранитовый купол. Вода водоема, образованного в результате откачки из восточного карьера (Т. 4), также несет следы обогащения группой тяжелых РЗЭ ($(\text{La}/\text{Yb})_N=0,77$), однако большая часть трехвалентных лантаноидов высаживается при застойном режиме водоема и формируется европиевый максимум, который не постоянен по сезонам и зависит от объемов откачки из карьера. Так, например, в 2019 г. сумма РЗЭ в данной точке была выше в 4,2 раза, а содержание Eu – всего в 1,5 раза, чем в 2021 г. Таким образом, спектр РЗЭ в рассмотренных объектах действительно очень точно отражал состав пород, с которыми взаимодействовали водные растворы. Однако если не учитывать сезонную динамику гидрологического режима, химические свойства разновалентных лантаноидов и наложение разнонаправленных природных процессов, то можно неверно трактовать полученные результаты.

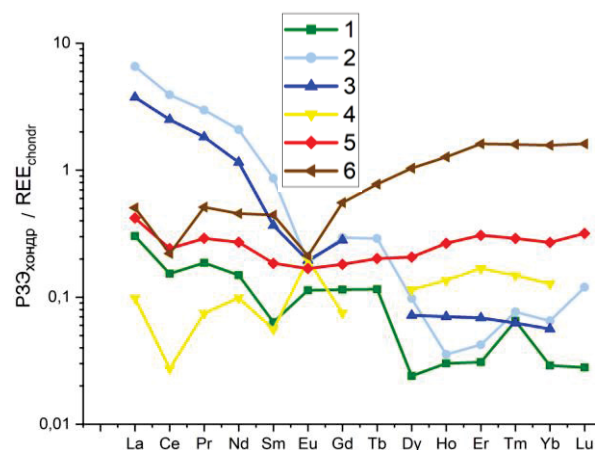


Рис. 6. Нормированные на хондрит [51] спектры редкоземельных элементов в изученных природных водах

Fig. 6. Chondrite-normalized by [51] spectra of Rare Earth Elements in studied natural waters

Заключение

Резюмируя вышесказанное, отметим, что изученные воды карьеров и Ладожского озера являются пресными, по величине pH нейтральными или слабощелоч-

ными, по химическому составу HCO_3Ca , $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{Na-Ca}$ или $\text{HCO}_3\text{Na-Ca}$. Для карьерных вод характерно накопление микроэлементов с увеличением времени взаимодействия и соотношения порода–вода. Наиболее ярко это проявилось для Li, Mo, U и Re. Согласно расчетам коэффициентов водной миграции Mo, U, Re в карьерных водах относятся к группе очень подвижных, а Li – легкоподвижных. Элементы, источниками которых являются сульфидные минералы, входят в группу легкоподвижных или подвижных. Согласно термодинамическим расчетам в воде Zn, Cd, Ni, Co находятся преимущественно в ионной форме, Cu – в карбонатной, а Pb – в карбонатной и гидроксильной. Для Sr, Rb, Ba и Cs, источниками которых являются полевые шпаты, также характерна ионная форма. Для U в изученных природных водах характерно преобладание форм карбонатных комплексов переменного состава.

Воды, дренирующие карьеры по добыче строительного камня, по нормированному спектру РЗЭ наследуют особенности пород, с которыми они взаимодействуют. Показано, что воды западных карьеров активно выносят иттриевую группу редких земель из добываемых пород, а воды, дренирующие восточный карьер,

обогащены тяжелой группой РЗЭ. В летний период в карьерных водах может концентрироваться Eu.

Расположение изученных карьеров в непосредственной близости к Ладожскому озеру требует строгого контроля геоэкологической обстановки горнодобывающих объектов. Такие элементы, как Mo, U и Re, могут выступить специфичными индикаторами воздействия добычи строительного сырья ввиду их высокой миграционной активности.

Часть аналитических исследований проб природных вод и первичная обработка данных выполнены при финансовой поддержке ГЕОХИ РАН. Анализ гидрогеохимических особенностей, включая расчет форм нахождения и анализ миграционной способности химических элементов, выполнен в рамках гранта РФФ № 22-77-10011. Поведение радиоактивных элементов исследовано при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60030. Изучение особенностей минерального состава дайки лейкогранитов выполнено в рамках Госзадания ИГ КарНЦ РАН. Авторы также благодарят Юрия Всеволодовича Шварова за возможность использования НСн, Ирину Николаевну Громяк и Дениса Николаевича Догадкина за помощь в проведении химического анализа воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Environmental impact of quarries on natural resources in Lebanon / T. Darwish, C. Khater, I. Jomaa, R. Stehouwer, A. Shaban, M. Hamzé // Land Degradation and Development. – 2011. – V. 22. – № 3. – P. 345–358.
2. Сухорукова А.Ф. Гидрогеологические условия разработки и гидрогеохимия дренажных вод гранитного карьера Борок // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 209–218.
3. Modeling changes in the composition of river water with discharged wastewater: a case study in NW Russia / A.I. Malov, E.S. Sidkina, M.V. Mironenko, A.S. Tyshov, E.V. Cherkasova // Water. – 2022. – V. 14. – P. 165. URL: <https://doi.org/10.3390/w14020165> (дата обращения 15.11.2022).
4. Ozelcelik M. Comparison of the environmental impact and production cost rates of aggregates produced from stream deposits and crushed rock quarries (Boğaçay Basin/Antalya/Turkey) // Geohertage. – 2022. – V. 14. – P. 18. DOI: 10.1007/s12371-022-00659-y
5. Особенности поведения химических элементов в системе вода–порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия) / А.А. Кобышев, Е.С. Сидкина, Е.А. Солдатова, Д.Н. Догадкин, И.Н. Громяк // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 7–19.
6. Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: groundwater characteristics, evolution and their connections to rock slopes / K.E. Eang, T. Igarashi, R. Fujinaga, M. Kondo, S.B. Tabelin // Environmental Monitoring and Assessment. – 2018. – V. 190. – № 4. – P. 193. DOI: 10.1007/s10661-018-6561-2
7. Mayes W.M., Large A.R.G., Younger P.L. The impact of pumped water from a de-watered Magnesian limestone quarry on an adjacent wetland: Thrislington, County Durham, UK // Environmental Pollution. – 2005. – V. 138. – № 3. – P. 443–454.
8. Risk assessment of the anthropogenic activities (quarrying) and heavy metal profile in mining environment / I.G. Nwovu, I. Oluka, O.N. Omaka, O.A. Oje // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – P. 417.
9. Hydrochemical characterization of abandoned quarry and mine water for domestic and irrigation uses in Abakaliki, southeast Nigeria / M.O. Eyankware, P.N. Obasi, O.O. Omo-Irabor, O.C. Akakuru // Modeling Earth Systems and Environment. – 2020. – V. 6. – P. 2465–2485. URL: <https://doi.org/10.1007/s40808-020-00827-5> (дата обращения 15.11.2022).
10. Contamination level, source identification and health risk assessment of potentially toxic elements in drinking water sources of mining and non-mining areas of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan / Z.I. Bhatti, M. Ishtiaq, S.A. Khan, J. Nawab, J. Ghani, Z. Ullah, S. Khan, S.A. Baig, I. Muhammad, Z.U. Din, A. Khan // Journal of Water and Health. – 2022. – V. 20. – P. 1343–1363. URL: <https://doi.org/10.2166/WH.2022.087> (дата обращения 15.11.2022).
11. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment / Z. Li, Z. Ma, T.J. van der Kuijp, Z. Yuan, L. Huang // Science of the Total Environment. – 2014. – V. 20468–469. – P. 843–853. URL: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.090> (дата обращения 15.11.2022).
12. Migration of rare earth elements in the topsoil of abandoned mines under rainfall leaching / H. Chen, Z. Chen, Z. Chen, H. Chen, X. Ou // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 328. – P. 1189–1198. URL: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07741-9> (дата обращения 15.11.2022).
13. Geological interactions and radio-chemical risks of primordial radionuclides ^{40}K , ^{226}Ra , and ^{232}Th in soil and groundwater from potential radioactive waste disposal site in Ghana / E. Akortia, E.T. Glover, M. Nyarku, A.M.A. Dawood, P. Essel, E.O. Sarfo // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 328. – P. 577–589. URL: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07675-2> (дата обращения 15.11.2022).
14. Sikakwe G.U., Anam G., Paumo B.U. Risk assessment of potentially toxic elements in stream sediments around granite quarries, barite mines, and cultivation areas, Southeastern Nigeria // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – № 709. URL: <https://doi.org/10.1007/S10661-021-09496-Y> (дата обращения 15.11.2022).
15. Кобышев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов Ю.Б. Два типа высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия // Геохимия 2020. – Т. 65. – № 1. – С. 14–30. DOI: 10.31857/S0016752520010070
16. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 152 с.
17. Химический состав малых водотоков Кугдинского массива и его обрамления (Восточная Сибирь) / Е.А. Солдатова, А.С. Торопов, Е.С. Сидкина, А.А. Кобышев, И.С. Иванова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 111–125.
18. Лепокорова О.Е., Домрочева Е.В. Элементный состав природных вод и вмещающих отложений Кузбасса с оценкой водной миграции (на примере Нарыкско-Осташкинской площади) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 200–213.
19. Геохимические особенности природных вод бассейна реки Витим (западные районы Патомского нагорья) / Д.А. Новиков,

- А.А. Максимова, Д.В. Напреев, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвашевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 8. – С. 7–17.
20. Авессаломова И.А., Иванов А.Н., Савенко А.В. Водная миграция химических элементов в ландшафтах вулканических островов центральных Курил (на примере о. Матуа) // Вестник Московского Университета. Серия 5. География. – 2018. – № 1. – С. 73–80.
21. Шваров Ю.В. NCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
22. The solubility of gold and palladium in magmatic brines: implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments / N.A. Sullivan, Z. Zajac, J.M. Brennan, J.C. Hinde, A. Tsay, Y. Yin // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2022. – V. 316. – P. 230–252.
23. Modification of natural peat for removal of copper ions from aqueous solutions / O. Shvartseva, T. Skripkina, O. Gaskova, E. Podgorbunskikh // *Water (Switzerland)*. – 2022. – V. 14. – № 13. – 2114.
24. The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits / Y. Xing, B. Etschmann, W. Liu, Y. Mei, Y. Shvarov, D. Testemale, A. Tomkins, J. Brugger // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 504. – P. 158–176.
25. Страховенко В.Д., Гаськова О.Л. Термодинамическая модель образования карбонатов и минеральных фаз урана в озерах Нашми-Нур и Чаган-Тырма (Прибайкалье) // *Геология и геофизика*. – 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 467–480.
26. Ладожская протерозойская структура (Геология, глубинное строение, металлогения) / И.А. Алексеев, А.В. Амантов, М.Г. Амантова, А.В. Бабичев, Ш.К. Балтыбаев, И.В. Бугаенко, А.С. Воинов, Н.С. Голубцова, А.А. Жамалетдинов, С.В. Зайцев, Л.А. Золотая, В.И. Иващенко, Э.В. Исаева, В.Е. Колесников, Т.Г. Короткова, М.В. Коснырева, И.К. Котова, А.Л. Кулаковский, В.А. Куликов, А.М. Ларин, Т. Лехтияля, П.А. Львов, М.В. Минц, Ю.А. Морозов, Т.А. Мыскова, М.Ю. Нилов, Н.Н. Пиманова, О.П. Полянский, П.Ю. Пушкарев, И.И. Рокитянский, А.М. Ручьев, П.А. Рязанцев, А.А. Скороходов, А.И. Смольская, Е.Ю. Соколова, В.А. Спиридонов, К. Сундблад, Я.В. Тарап, Т.А. Цветкова, Е.Н. Черемисина, Н.В. Шаров, А.Н. Шевцов, В.В. Щипцов, С.И. Южанинова, А.Г. Яковлев, О.В. Якубович. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2020. – 436 с.
27. Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. – СПб.: Наука, 2011. – 402 с.
28. Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые аспекты минералогии и минералогии Питкярантского рудного района // *Труды Карельского научного центра РАН*. – 2015. – № 7. – С. 127–148. DOI: 10.17076/geo149.
29. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. – 1997. – V. 127. – P. 353–368. URL: <https://doi.org/10.1007/s004100050285> (дата обращения 15.11.2022).
30. Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения / А.А. Духовский, Н.А. Артамонова, Э.И. Иванова, И.О. Никифоров // *Отечественная геология*. – 1994. – № 4. – С. 24–32.
31. Гродницкий Л.Л. Гранитные пегматиты Балтийского щита. – Л.: Наука: Ленингр. Отделение, 1982. – 295 с.
32. Дайки кварцевых порфиров и их место в становлении Салминского батолита (Южная Карелия) / А.А. Конышев, М.О. Аносова, А.А. Русак, И.А. Алексеев, А.И. Якушев, Ю.Б. Шаповалов // *Доклады Академии наук*. – 2020. – Т. 491. – № 1. – С. 23–28. DOI: 10.31857/S2686739720030081
33. Информационный бюллетень о состоянии недр территории Северо-Западного федерального округа Российской Федерации в 2020 г. – СПб.: Гидроспецгеология, 2021. – 369 с.
34. Лепокурова О.Е., Трифионов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов в подземных водах угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 76–89.
35. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
36. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // *Водные ресурсы*. – 2013. – Т. 40. – № 4. – С. 375–385.
37. Geochemistry of early diagenesis in sediments of Russian Arctic glacial lakes (Norilo-Pyasinokaya Water System) / A.E. Maltsev, S.K. Krivonogov, Y.S. Vosel, V.A. Bychinsky, L.V. Miroshnichenko, A.S. Shavekin, G.A. Leonova, P.A. Solotchin // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – № 4. – 468.
38. Cui M., Luther G.W., Gomes M. Cycling of W and Mo species in natural sulfidic waters and their sorption mechanisms on MnO₂ and implications for paired W and Mo records as a redox proxy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2021. – V. 295. – P. 24–48.
39. Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – V. 222. – 5022.
40. Concentration level of molybdenum in aquatic systems / J. Pizarro, M.A. Rubio, E. Riós, I. Vila // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2014. – V. 23. – № 1A. – P. 159–168.
41. Солдатова Е.А., Сидкина Е.С., Савичев О.Г. Моделирование изменения геохимической обстановки под влиянием сброса коммунально-бытовых сточных вод на примере Обского болота (Западная Сибирь) // *Геосферные исследования*. – 2022. – № 1. – С. 126–136.
42. Ivanova I. Geochemistry of strontium in fresh underground waters of the Sredneobskoy basin (Tomsk region, Russia) // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 98. – 01024.
43. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review / A.M. Khan, N.K.A. Bakar, A.F.A. Bakar, M.A. Ashraf // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – 24. – P. 22764–22789.
44. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) / Н.А. Харитонов, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // *Тихоокеанская геология*. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68–82.
45. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. P. 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek Area, Coeur d'Alene River Valley, Idaho, USA // *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Water Science and Technology Library*. – Dordrecht: Springer, 2005. – V. 51. – P. 89–110.
46. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.L. Gaskova, S.S. Volynkin, A.V. Edelev, S.P. Grakhova, O.I. Kalnaya, A.Sh. Khusainova, M.P. Gora, A.A. Khvashchevskaya, O.P. Saeva, V.A. Podolynskaya, V.V. Kurovskaya // *Chemical Geology*. – 2021. – V. 586. – № 120623. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120623.
47. Торопов А.С., Солдатова Е.А., Рихванов Л.П. Формы миграции радионуклидов (U и Th) в природных водах в различных геохимических условиях на основе расчетных и экспериментальных данных // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 12. – С. 7–21. DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2935
48. Торопов А.С., Есильканов Г.М. Современные инструменты выявления геохимических зависимостей миграции радионуклидов в природных водах // *Геохимия*. – 2022. – Т. 67. – № 3. – С. 238–252. DOI: 10.31857/S0016752522010113
49. Малов А.И., Сидкина Е.С., Рыженко Б.Н. Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы "водопорода": формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод // *Геохимия*. – 2017. – № 12. – С. 1128–1140.
50. Tracing geochemical sources and health risk assessment of uranium in groundwater of arid zone of India / P. Pandit, A. Saini, S. Chidhambaram, V. Kumar, B. Panda, A.L. Ramanathan, N. Sahu, A.K. Singh, R. Mehra // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. –

2286. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05770-2> (дата обращения 15.11.2022).
51. Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar // *Geochimica et Cosmochimica acta.* – 1989. – V. 53. – P. 197–214.
52. Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек Южного Приморья / Е.А. Вах, Г.Ю. Павлова, Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, П.Ю. Семкин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 39–49.
53. Редкоземельные элементы в подземных водах Томского водозабора / В.К. Попов, Е.Ю. Пасечник, П.И. Проценко, О.Ю. Гончаров // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 97–105.
54. Новые данные по геохимии и условиям образования германий-угольного месторождения Спецугли (Приморский Край) / С.И. Арбузов, И.Ю. Чекрызов, С.С. Ильенко, Б.Р. Соктоев, Е.Е. Соболева // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 17–38.
55. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed / S.M. Ilina, S.A. Lapitskiy, Y.V. Alekhin, J. Viers, M. Benedetti, O.S. Pokrovsky // *Aquatic Geochemistry.* – 2016. – V. 22. – P. 65–95.

Поступила: 21.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 14.12.2022 г.

Информация об авторах

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; ведущий научный сотрудник, Геологический институт РАН.

Торопов А.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; старший научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Кобышев А.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник отдела минерального сырья института геологии Карельского научного центра РАН; старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

UDC 556.314

GEOCHEMICAL FEATURES OF NATURAL WATER OF BUILDING STONE QUARRIES IN PITKÄRANTA AREA (KARELIA)

Evgeniya S. Sidkina^{1,2},
SidkinaES@yandex.ru

Andrey S. Toropov^{3,1},
torop990@gmail.com

Artem A. Konyshov^{4,1},
icelopa@gmail.com

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
19, Kosygin street, Moscow, 119991, Russia.

² Geological Institute RAS,
7, bld. 1, Pyzhevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

³ Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory street, Moscow, 119991, Russia.

⁴ Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS,
11, Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185910, Russia.

The relevance of the research is related to the need for a regional assessment of the impact of the building stone deposits development on the natural waters of the Northern Ladoga region. The study area is part of the Ladoga Lake catchment basin, the preservation of the superior water quality is a crucial issue. Currently, the lake resources are used in household and industrial water supply, as well as in fish farms and agriculture.

The main aim of the research is to investigate the chemical composition and identify the main features of the behavior of chemical elements in the natural waters of building stone quarries.

Objects: natural waters and rocks of building stone quarries in the Pitkäranta area of the Republic of Karelia.

Methods. Water chemistry was analyzed by means of a set of methods: potentiometric titration, ion chromatography, atomic emission spectroscopy and mass spectrometry. The mineral composition of the rocks was determined using an electron microscopy and powder X-ray diffraction. The mobility of chemical elements was assessed by coefficients of water migration (Kx) according to A.I. Perelman. The speciation of chemical elements in natural waters were calculated using the HCh software package.

Results. The considered waters are fresh neutral or slightly alkaline with HCO₃ Ca, SO₄-HCO₃ Na-Ca or HCO₃ Na-Ca types. An analysis of a wide range of chemical elements made it possible to determine that S, Ca, Mg, As, Mo, U, Re have the highest mobility in the studied waters. The sources of easily mobile and mobile metals are sulfide minerals and feldspars. According to the thermodynamic calculations dominating species for Zn, Cd, Ni, Co, Sr, Rb, Ba, and Cs are ionic species, for Cu are carbonate species, and for Pb are carbonate and hydroxyl species. The main species of U are carbonate complexes. The water of Ladoga Lake differs in lower salinity and pH value from quarry waters, lower metal contents, which are more typical of being in ionic species. The coefficients of water migration are similar in the studied samples. However, the Kx elements curve of Ladoga Lake is different from the quarry ones. This is explained by the overlap of a number of factors and processes that form the water chemistry of such a large lake. Quarry waters are characterized by enrichment with some trace elements, especially U, Li, Mo, Re, as interaction time and the rock-water ratio increase.

Key words:

water migration, water chemistry, uranium, rare earth elements, aqueous species, pollution, granite, technogenic impact, stone quarrying, Ladoga Lake.

Part of the analytical studies of natural water samples and primary data processing were carried out with the financial support of the State Assignment GEOKHI RAS. The analysis of geochemical features, including the calculation of the aqueous species and migration of chemical elements, was carried out within the framework of the Russian Science Foundation grant no. 22-77-10011. The behavior of radioactive elements was studied with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project no. 19-33-60030. The study of the features of the mineral composition of the leucogranite dyke was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Geology, Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. The authors also thank Yuri V. Shvarov for the opportunity to use HCh, Irina N. Gromyak and Denis N. Dogadkin for their help in chemical water analysis.

REFERENCES

- Darwish T., Khater C., Jomaa I., Stehouwer R., Shaban A., Hamzé M. Environmental impact of quarries on natural resources in Lebanon. *Land Degradation and Development*, 2011, vol. 22, no. 3, pp. 345–358.
- Sukhorukova A.F. Hydrogeological of development and hydrogeochemistry of drainage water of the Borok granite quarry. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 209–218. In Rus.
- Malov A.I., Sidkina E.S., Mironenko M.V., Tyshov A.S., Cherkasova E.V. Modeling changes in the composition of river water with discharged wastewater: a case study in NW Russia. *Water*, 2022, vol. 14, 165. DOI: 10.3390/w14020165
- Ozcelik M. Comparison of the environmental impact and production cost rates of aggregates produced from stream deposits and

- crushed rock quarries (Boğaçay Basin/Antalya/Turkey). *Geoheritage*, 2022, vol. 14, 18.
5. Konyshov A.A., Sidkina E.S., Soldatova E.A., Dogadkin D.N., Gromyak I.N. Features of chemical element behavior in the water-rock system of the rubble stone quarry in Pitkäranta district (Karelia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 7–19. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2021/3/3098
 6. Eang K.E., Igarashi T., Fujinaga R., Kondo M., Tabelin C.B. Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: groundwater characteristics, evolution and their connections to rock slopes. *Environmental Monitoring Assessment*, 2018, vol. 190, no. 4, 193.
 7. Mayes W.M., Large A.R.G., Younger P.L. The impact of pumped water from a de-watered Magnesian limestone quarry on an adjacent wetland: Thrislington, County Durham, UK. *Environmental Pollution*, 2005, vol. 138, no. 3, pp. 443–454.
 8. Nwovu I.G., Oluka I., Omaka O.N., Oje O.A. Risk assessment of the anthropogenic activities (quarrying) and heavy metal profile in mining environment *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, vol. 193, 417.
 9. Eyankware M.O., Obasi P.N., Omo-Irabor O.O., Akakuru O.C. Hydrochemical characterization of abandoned quarry and mine water for domestic and irrigation uses in Abakaliki, southeast Nigeria. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2020, vol. 6, pp. 2465–2485. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40808-020-00827-5> (accessed 15 November 2022).
 10. Bhatti Z.I., Ishtiaq M., Khan S.A., Nawab J., Ghani J., Ullah Z., Khan S., Baig S.A., Muhammad I., Din Z.U., Khan A. Contamination level, source identification and health risk assessment of potentially toxic elements in drinking water sources of mining and non-mining areas of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Journal of Water and Health*, 2022, vol. 20, no. 9, pp. 1343–1363. Available at: <https://doi.org/10.2166/WH.2022.087> (accessed 15 November 2022).
 11. Li Z., Ma Z., Van der Kuijp T.J., Yuan Z., Huang L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 468–469, pp. 843–853. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.090> (accessed 15 November 2022).
 12. Chen H., Chen Z., Chen Z., Chen H., Ou X. Migration of rare earth elements in the topsoil of abandoned mines under rainfall leaching. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 328, pp. 1189–1198. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07741-9> (accessed 15 November 2022).
 13. Akortia E., Glover E.T., Nyarku M., Dawood A.M.A., Essel P., Sarfo E.O. Geological interactions and radio-chemical risks of primordial radionuclides ⁴⁰K, ²²⁶Ra, and ²³²Th in soil and groundwater from potential radioactive waste disposal site in Ghana. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 328, pp. 577–589. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07675-2> (accessed 15 November 2022).
 14. Sikakwe G.U., Anam G., Ilaumo B.U. Risk assessment of potentially toxic elements in stream sediments around granite quarries, barite mines, and cultivation areas, Southeastern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, vol. 193, no. 709. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10661-021-09496-Y> (accessed 15 November 2022).
 15. Konyshov A.A., Chevychelov V.Yu., Shapovalov Y.B. Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi Batholith, Southern Karelia. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 1, pp. 11–26. DOI: 10.1134/S0016702920010073
 16. Perelman A.I. *Geokhimiya prirodnykh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 152 p.
 17. Soldatova E.A., Toropov A.S., Sidkina E.S., Konyshov A.A., Ivanova I.S. Chemical composition of the small watercourses of the Kugda massif and its margin (Eastern Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 111–125. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3469> (accessed 15 November 2022).
 18. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Elemental composition of natural waters and host sediments of the Kuzbass with an assessment of water migration (on the example of the Naryk-Ostashkin area). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 200–213. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/2/3056> (accessed 15 November 2022).
 19. Novikov D.A., Maximova A.A., Napreev D.V., Kopylova Yu.G., Khvashchevskaya A.A. Geochemical features of natural waters in the basin of the Vitim river (Western regions of Patom upland). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 8, pp. 7–17. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/8/3300> (accessed 15 November 2022).
 20. Avessalomova I.A., Ivanov A.N., Savenko A.V. Water migration of chemical elements in the landscapes of volcanic islands of the central kuriles (case study of the Matua island). *Bulletin of Moscow state university, series 5, Geography*, 2018, no. 1, pp. 73–80. In Rus.
 21. Shvarov Yu.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of Geochemical systems offered by Windows. *Geochemistry international*, 2008, vol. 46, p. 834–839. DOI: 10.1134/S0016702908080089
 22. Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M., Hinde J.C., Tsay A., Yin Y. The solubility of gold and palladium in magmatic brines: Implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 316, pp. 230–252.
 23. Shvartseva O., Skripkina T., Gaskova O., Podgorbunskikh E. Modification of natural peat for removal of copper ions from aqueous solutions. *Water*, 2022, vol. 14, no. 13, 2114. DOI: 10.3390/w14132114
 24. Xing Y., Etschmann B., Liu W., Mei Y., Shvarov Y., Testemale D., Tomkins A., Brugger J. The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits. *Chemical Geology*, 2019, vol. 504, pp. 158–176. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.11.008
 25. Strakhovenko V.D., Gaskova O.L. Thermodynamic model of formation of carbonates and uranium mineral phases in lakes Namshi-Nur and Tsagan-Tyrm (Cisbaikalia). *Russian geology and geophysics*, 2018, vol. 59, no. 4, pp. 467–480. In Rus.
 26. Alekseev I.A., Amantov A.V., Amantova M.G., Babichev A.V., Baltybaev Sh.K., Bugaenko I.V., Warriors A.S., Golubtsova N.S., Zhamaletdinov A.A., Zaitsev S.V., Zolotaya L.A., Ivashchenko V.I., Isanina E.V., Kolesnikov V.E., Korotkova T.G., Kosnyreva M.V., Kotova I.K., Kulakovskiy A.L., Kulikov V.A., Larin A.M., Lekhtilya T., Lviv P.A., Mints M.V., Morozov Yu.A., Myskova T.A., Nilov M.Yu., Pimanova N.N., Polyansky O.P., Pushkarev P.Yu., Rokityansky I.I., Ruchiev A.M., Ryazantsev P.A., Skorokhodov A.A., Smulskaya A.I., Sokolova E.Y., Spiridonov V.A., Sundblad K., Taran Ya.V., Tsvetkova T.A., Cheremisina E.N., Sharov N.V., Shevtsov A.N., Shchiptsov V.V., Yuzhaninova S.I., Yakovlev A.G., Yakubovich O.V. *Ladozhskaya proterozoyskaya struktura (Geologiya, glubinnoe stroenie, metallogeniya)* [Ladoga Proterozoic structure (geology, deep structure, metallogeny)]. Petrozavodsk, KarSC RAS Publ., 2020. 436 p.
 27. Larin A.M. *Granity rapakivi i assotsiiruyushchie porody* [Rapakivi granites and associated rocks]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2011. 402 p.
 28. Ivashchenko V.I., Golubev A.I. New aspects of mineralogy and mineralogy of the Pitkyaranta ore district. *Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, no. 7, pp. 127–148. In Rus. DOI: 10.17076/geo149.
 29. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multi-phase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1997, vol. 127, pp. 353–368. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.1007/s004100050285> (accessed 15 November 2022).
 30. Dukhovskiy A.A., Artamonova N.A., Ivanova E.I., Nikiforov I.O. Obyemnaya model Salminskogo massiva granitov rapakivi i zakononernosti razmeshcheniya orudneniya [Volumetric model of the Salmi rapakivi-granite massif and the regularities of mineralization placement]. *Domestic geology*, 1994, no. 4, pp. 24–32.
 31. Grodnitskiy L.L. *Granitnye pegmatity Baltiyskogo shchita* [Granite pegmatites of the Baltic Shield]. Leningrad, Nauka Leningr. Department Publ., 1982. 295 p.
 32. Konyshov A.A., Anosova M.O., Rusak A.A., Alekseev I.A., Yakushev A.I., Shapovalov Y.B. Dikes of quartz porphyry and their

- role in the formation of the Salmi Batholith (South Karelia). *Doklady Earth Sciences*, 2020, vol. 491, P. 1, pp. 127–130. DOI: 10.1134/S1028334X20030083
33. *Informatsionny byulleten o sostoyanii nedr territorii Severo-Zapadnogo federalnogo okruga Rossiyskoy Federatsii v 2020 g.* [Information bulletin on the state of the subsoil of the territory of the North-Western Federal District of the Russian Federation in 2020]. St. Petersburg, Hydrospeitsgeology Publ., 2021. 369 p.
 34. Lepokurova O.E., Trifonov N.S., Domrocheva E.V. Migration forms of basic ions in groundwater of coal-bearing sediments of Kuzbass with a focus on compounds with humic acids (by simulation results). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 76–89. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3464> (accessed 15 November 2022).
 35. Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, CentrLitNefteGaz Publ., 2012. 672 p.
 36. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water resources*, 2013, vol. 40, no. 4, pp. 407–416. DOI: 10.1134/S009780781304009X
 37. Maltsev A.E., Krivonogov S.K., Vosel Y.S., Bychinsky V.A., Miroshnichenko L.V., Shavekin A.S., Leonova G.A., Solotchin P.A. Geochemistry of early diagenesis in sediments of Russian Arctic glacial lakes (Norilo-Pyasinskaya Water System). *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 4, 468.
 38. Cui M., Luther G.W., Gomes M. Cycling of W and Mo species in natural sulfidic waters and their sorption mechanisms on MnO₂ and implications for paired W and Mo records as a redox proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, vol. 295, pp. 24–48.
 39. Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water. *E3S Web of Conferences*, 2020, vol. 222, 5022. DOI: 10.1051/e3sconf/202022205022
 40. Pizarro J., Rubio M.A., Riós E., Vila I. Concentration level of molybdenum in aquatic systems. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2014, vol. 23, no. 1A, pp. 159–168.
 41. Soldatova E.A., Sidkina E.S., Savichev O.G. Modeling the changes of geochemical conditions under municipal sewage discharge on the example of Obskoye Fen (Western Siberia). *Geosphere research*, 2022, no. 1, pp. 126–136. In Rus. DOI: 10.17223/25421379/22/10
 42. Ivanova I. Geochemistry of strontium in fresh underground waters of the Sredneobskoy basin (Tomsk region, Russia). *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, 01024.
 43. Khan A.M., Bakar N.K.A., Bakar A.F.A., Ashraf M.A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, pp. 22764–22789.
 44. Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Alexandrov I.A., Bragin I.V. REE geochemistry in groundwater of the Sikhote-Alin fold region (Russian Far East). *Russian journal of pacific geology*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 68–82. In Rus. DOI: 10.1134/S1819714016020032
 45. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. P. 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek Area, Coeur d'Alene River Valley, Idaho, USA. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Water Science and Technology Library*. Dordrecht, Springer, 2005. Vol. 51, pp. 89–110.
 46. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Gaskova O.L., Volynkin S.S., Edelev A.V., Grakhova S.P., Kalnaya O.I., Khushainova A.Sh., Gora M.P., Khvashchevskaya A.A., Saeva O.P., Podolynnaya V.A., Kurovskaya V.V. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage. *Chemical Geology*, 2021, vol. 586, 120623. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120623.
 47. Toropov A.S., Soldatova E.A., Rikhvanov L.P. Forms of radionuclides (U and Th) migration in natural waters under different geochemical conditions based on computational and experimental data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 12, pp. 7–21. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2935
 48. Toropov A.S., Yessilkhanov G.M. Advanced instruments for identifying geochemical dependences of radionuclide migration in natural waters. *Geochemistry international*, 2022, vol. 60, no. 3, pp. 266–278. DOI: 10.1134/S0016702922010116
 49. Malov A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. Model of the Lomonosov diamond as a water-rock system: migration species, groundwater saturation with rock-forming and ore minerals, and ecological assessment of water quality. *Geochemistry international*, 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1118–1130. DOI: 10.1134/S0016702917090038
 50. Pandit P., Saini A., Chidhambaram S., Kumar V., Panda B., Ramanathan A.L., Sahu N., Singh A.K., Mehra R. Tracing geochemical sources and health risk assessment of uranium in groundwater of arid zone of India. *Scientific Reports*, 2022, no. 12, 2286. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05770-2> (accessed 15 November 2022).
 51. Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 1989, vol. 53, pp. 197–214.
 52. Vakh E.A., Pavlova G.Yu., Mikhailik T.A., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu. Basic salt composition and rare earth elements as indicators of ecological state of the rivers of southern Primorye. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 39–49. In Rus.
 53. Popov V.K., Pasechnik E.Yu., Protsenko P.I., Goncharov O.Yu. Rare Earth element content in groundwater of Tomsk water intake. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 97–105. In Rus.
 54. Arbuзов S.I., Chekryzhov I.Yu., Ilenok S.S., Soktoev B.R., Soboleva E.E. New data on geochemistry and genesis of the Spetsugli germanium-coal deposit (Primorsky Krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 5, pp. 17–38. In Rus.
 55. Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed. *Aquatic Geochemistry*, 2016, vol. 22, pp. 65–95. DOI: 10.1007/s10498-015-9277-8

Received: 21 November 2022.

Reviewed: 14 December 2022.

Information about the authors

Evgeniya S. Sidkina, Cand. Sc., leading researcher, head of Lab of Modeling Hydrogeochemical and Hydrothermal Processes, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, leading researcher, Geological Institute RAS.

Andrey S. Toropov, Cand. Sc., senior researcher, Lomonosov Moscow State University; senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.

Artem A. Konyshov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS; senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.

УДК 622.3

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ВОДНОГО HUFF AND PUFF НА ОСНОВЕ МИРОВОГО ОПЫТА ПРИМЕНЕНИЯ И ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Цыкунов Олег Игоревич^{1,2},
Tsykunov.OI@gazpromneft-ntc.ru

Каешков Илья Сергеевич¹,
Kaeshkov.IS@gazpromneft-ntc.ru

¹ ООО «Газпромнефть-НТЦ»,
Россия, 190031, г. Санкт-Петербург, Набережная реки Мойки, 75-79 лит Д.

² Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

Актуальность. Сегодня в разработку вводится большое количество нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами, в частности, с низкопроницаемыми коллекторами. При проницаемости менее 1 мД система поддержания пластового давления имеет низкую эффективность, а добывающие скважины имеют высокие темпы падения и низкие дебиты даже при наличии гидроразрыва пласта. Помочь в решении данной проблемы может новая технология – водный Huff and Puff. Данная технология представляет собой циклическую закачку воды, остановку и последующий отбор жидкости на добывающей нефтяной скважине. Она позволяет инициировать процесс капиллярной пропитки в малодебитных безводных скважинах в низкопроницаемом коллекторе и увеличить добычу нефти.

Цель: проанализировать мировой опыт применения и лабораторные исследования технологии Huff and Puff, определить ключевые параметры ее эффективности, сформулировать критерии применимости технологии.

Объекты: процесс капиллярной пропитки в низкопроницаемом нефтенасыщенном коллекторе, результаты лабораторных исследований, отчеты о применении технологии на нефтяных месторождениях.

Методы: оценка и анализ существующих лабораторных исследований технологии на керне, анализ условий и методик проведения экспериментов и их результатов, сравнение с аналогичными исследованиями, выявление общих зависимостей; обзор опыта применения технологии в США, КНР и России, сравнение их результатов с результатами лабораторных исследований.

Результаты. В процессе анализа лабораторных исследований выявлены ключевые параметры эффективности применения технологии – наличие трещин в коллекторе, низкая проницаемость, гидрофильность и маленький характерный размер поровых каналов. Анализ мирового опыта применения водного Huff and Puff показал, что технология успешно применяется в КНР на малопроницаемых гидрофильных пластах на скважинах с многостадийным гидроразрывом пласта, что подтверждает лабораторные исследования. Опыт применения в США не был успешным из-за гидрофобности коллекторов. Опыт в России имеет неоднозначные результаты – из-за гидрофильности и низкой проницаемости пласта эффект капиллярной пропитки присутствует, но из-за конструкции скважин и отсутствия раскрытых трещин гидроразрыва пласта значительного эффекта не было. Результаты опыта применения согласуются с данными лабораторных испытаний. В результате данного анализа были сформированы критерии применимости технологии водного Huff and Puff

Ключевые слова:

Нефть, низкопроницаемый коллектор, Huff and Puff, водный Huff and Puff, циклическая закачка воды, трудноизвлекаемые запасы.

Введение

В настоящее время активно ведется разработка нефтяных месторождений с низкопроницаемым коллектором. Истошение старых месторождений с традиционными коллекторами с хорошими фильтрационно-емкостными свойствами вынуждает переходить к разработке нетрадиционных коллекторов [1]. В частности, к ним относятся низкопроницаемые терригенные и карбонатные коллектора, сланцы. Технология гидроразрыва пласта (ГРП) позволила увеличить продуктивность скважин на таких месторождениях и сделать их рентабельными, но быстрое падение пластового давления и низкая эффективность системы его поддержания остаются нерешенными проблемами.

Существует большое количество технологий, направленных на их решение. Большая их часть направлена на работу с нагнетательным фондом – закачка углекислого газа, азота, поверхностно-активных веществ (ПАВ), увеличение приемистости скважин. Но существуют также методы, предполага-

ющие работу с добывающими скважинами: в случае, если низкая гидропроводность не позволяет влиять на призабойную зону добывающих скважин через нагнетательные скважины, логичным выходом является использование непосредственно добывающей скважины. К таким технологиям относится группа методов под общим названием Huff and Puff.

Huff and Puff представляет собой цикл трех последовательных операций – закачка агента в добывающую скважину, ее остановка и последующий отбор жидкости. Существуют вариации данной технологии, различающиеся как по продолжительности каждой фазы, так и по закачиваемому агенту и, соответственно, по физическому принципу. Закачка попутного нефтяного или углекислого газа уменьшает вязкость нефти. Закачка горячей воды или пара также снижает вязкость за счет нагрева нефти. Данные варианты Huff and Puff труднореализуемы на российских месторождениях, так как не всегда есть источники попутного нефтяного газа, а закачка углекислого газа

крайне дорога. Закачка теплоносителей слабо влияет на дебит скважины в низкопроницаемых коллекторах, так как на таких месторождениях нефти обычно и так маловязкие.

Более простым вариантом является закачка обычной воды или поверхностно-активных веществ. Данная вариация Huff and Puff основывается не на снижении вязкости нефти, а на эффекте капиллярной пропитки, который может внести существенный вклад в увеличение нефтеотдачи в низкопроницаемых коллекторах.

Целью исследования является определение эффективности технологии водного Huff and Puff, а также определение ключевых параметров пласта, конструкции скважины, оптимальных сроков фаз в цикле для успешности применения технологии. Это необходимо, так как экономический эффект может быть достигнут только при правильном подборе скважины-кандидата и при соблюдении оптимальных технологических режимов.

Физический принцип водного Huff and Puff

В низкопроницаемых пластах скважины зачастую имеют высокие темпы падения добычи нефти при почти нулевой обводненности из-за снижения пластового давления в призабойной зоне. Это говорит о том, что влияние системы поддержания пластового давления (ППД) незначительно и закачиваемая вода просто не доходит до добывающей скважины. Если коллектор является гидрофильным, то появление свободной воды в пласте приводит к инициированию самопроизвольной капиллярной пропитки [2]. Технология водного Huff and Puff как раз и предполагает закачку воды в добывающую скважину, что, с одной стороны, приводит к повышению давления и, с другой стороны, использует капиллярные процессы для извлечения нефти за счет пропитки.

Капиллярная пропитка – процесс вытеснения жидкости смачивающей фазой. Она происходит из-за образования мениска и разности давления в фазах – капиллярного давления [3]. Если представить единичную пору в коллекторе в виде вертикального капилляра, то, в случае если стенки капилляра гидрофильные, вода будет самопроизвольно подниматься вверх, пока капиллярное давление не будет уравновешено силой тяжести. Высота подъема будет определяться капиллярным давлением, которое вычисляется по уравнению Лапласа [4]:

$$P_k = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_t}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе, Н·м; θ – угол смачивания, град; r_t – радиус капилляра, м.

Из уравнения Лапласа следует, что величина капиллярного давления обратно пропорциональна радиусу капилляра. Именно поэтому при разработке традиционных высокопроницаемых коллекторов капиллярным давлением пренебрегают – при большом радиусе порового канала капиллярное давление мало. При разработке низкопроницаемых коллекторов (менее 1 мД) капиллярное давление может достигать

больших значений. В работе [5] приводятся результаты капиллярометрии, по которой капиллярное давление при низкой водонасыщенности (например, начальной) может достигать нескольких МПа. В случае гидрофильности коллектора это давление вызывает пропитку воды в небольшие поры и вытеснение нефти. Добавление ПАВ в воду позволяет улучшить смачиваемость коллектора водой и увеличить капиллярное давление, что приведет к повышению эффективности процесса.

Керновые исследования капиллярной пропитки и Huff and Puff

За последние годы проведено большое количество экспериментальных исследований по оценке эффективности технологии с использованием моделей пористых сред и кернавого материала китайских месторождений Changqing [6, 7], Tuga [6], Daqing и других. Все они обладают низкой проницаемостью менее 1 мД [7], и большая часть приурочена к Ordos Basin [9, 10], основными объектами являются пласты группы Chang [5]. Также были проведены исследования водного Huff and Puff на керне американских низкопроницаемых месторождений с пластом Bakken – Eagle Ford [11], Parshall Field и других. Каждое исследование проводилось по собственной методике, но на основе их комплексного анализа можно выявить общие закономерности и ключевые параметры, обеспечивающие эффективность технологии.

Алгоритм всех исследований по анализу капиллярной пропитки начинается с подготовки керна – необходимо создать насыщение аналогичное пластовому. Во всех экспериментах образец насыщается водой и нефтью. Далее все исследователи использовали два метода симуляции Huff and Puff.

Первым методом является погружение образца в воду таким образом, что вода соприкасается с керном со всех сторон. В исследованиях [5, 12] образец просто помещается в емкость с водой и взвешивается в ней же, что позволяет определить массу пропитанной воды и извлеченной нефти. В работе [13] образец также погружается в воду, но объем извлеченной нефти определяется с помощью градуированной трубки, в которую поступает нефть из-за гравитационного расслоения. Исследование [11] проводилось аналогично, но в емкость нагнеталось давление, эквивалентное давлению при закачке в скважину. Данный подход приводит к тому, что пропитка происходит одновременно по всей поверхности керна, а не в одном направлении.

Вторым методом является обжатие керна с боковых сторон в специальных установках и закачка воды в один из торцов. В статьях [7, 14–16] проводится именно такие эксперименты и важной особенностью является использование магнитно-резонансного томографа (МРТ), что позволяет определить объемы воды и нефти в разные моменты времени, локализовать флюиды в порах различного размера. В работе [17] используется не МРТ, а прямое определение объема извлеченной нефти. Данный тип исследований более приближен к пластовым условиям, так как

фильтрация и пропитка происходят только в одном направлении и эти эксперименты можно считать более корректными. Также проводились эксперименты, в которых по периметру обжимаются сразу несколько образцов породы для имитации трещины ГРП [18].

Влияние размера образца на коэффициент извлечения нефти

Разные подходы к лабораторным испытаниям привели к тому, что в различных работах при исследовании на керне с аналогичными свойствами итоговый КИН различался в два и более раза при одинаковом количестве циклов. В работе [6] приводятся результаты исследований с различной фиксацией керна одного размера – контакт с водой по всей поверхности, контакт с одного из торцов, контакт по боковой поверхности, для каждого варианта КИН отличается. Эксперименты показывают линейную зависимость (рис. 1) между площадью пропитки и конечным КИН.

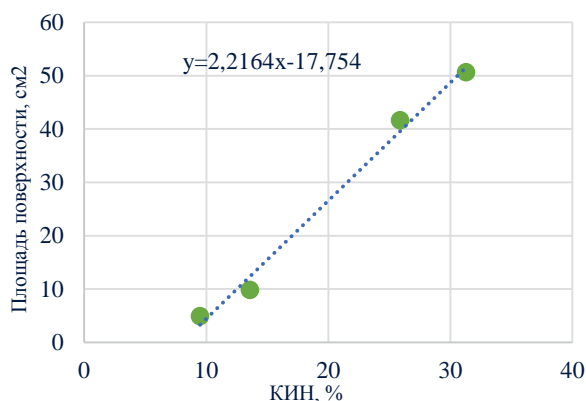


Рис. 1. Зависимость площади контакта керна с водой и коэффициентом извлечения нефти [6]

Fig. 1. Dependence of the core-water contact area and the oil recovery factor

В статье [19] исследуется влияние объема образца на эффективность пропитки, образец полностью погружается в воду. Анализ результатов приводит к обратной зависимости между объемом керна и КИН. Это подтверждает и работа [20], где производилась закачка газа, а не воды.

Обобщая результаты данных исследований, можно сделать вывод о том, что чем выше площадь контакта и чем ниже объем элемента, на который действует капиллярная пропитка, тем выше ее эффективность. В низкопроницаемом коллекторе повысить площадь контакта с породой можно с помощью образования системы трещин при многостадийном гидроразрыве пласта (МГРП), это позволяет увеличить эффект от применения Huff and Huff. Именно поэтому все опытно-промышленные работы по данной технологии проводились только на скважинах с МГРП.

Влияние трещин, давления и объема закачки

Так как наличие ГРП является одним из определяющих факторов эффективности, наличие трещин необходимо учитывать и при исследованиях на керне. В работе [11] проводятся эксперименты на образцах

сланцевых коллекторов месторождения Eagle Ford. Проводилась серия закачек воды и газа при различном давлении, при его повышении в керне образовывались трещины, что значительно увеличивало итоговый коэффициент нефтеизвлечения.

В статье [21] результаты исследования показывают, что более высокое забойное давление приводит к увеличению эффективности капиллярной пропитки. В исследовании [17] проверяется гипотеза о возрастании эффективности Huff and Puff при закачке больших объемов воды. Рассматриваются не только трещины, аналогичные трещинам ГРП, но и микротрещины, создаваемые большим давлением нагнетания (автоГРП). По результатам экспериментов делается вывод о более высокой эффективности большеобъемного Huff and Puff из-за высокого давления нагнетания, образования трещин и, как следствие, большей поверхности контакта воды с породой. Также в работе [6] приводятся исследования с длинами трещин 3, 6 и 10 см, коэффициент извлечения нефти составил соответственно 37, 44 и 47 %, что говорит о значительном влиянии параметров трещины на эффективность. Большой вклад трещин в эффективность Huff and Puff также доказывается результатами математического и гидродинамического моделирования [22–24]. Увеличение количества и длины трещин и, следовательно, увеличение площади контакта и приемистости скважин оказывает большое влияние на закачку других агентов, например, углекислого газа [25].

Влияние проницаемости

В исследовании [6] рассматривается влияние проницаемости на капиллярную пропитку. Исследуются образцы с проницаемостями от 0,5 до 6 мД, но при этом КИН для каждого керна примерно одинаков. В данных экспериментах керн зажимался в кернодержателе, а не погружался в объем воды. При этом не приводятся данные по давлению и объему закачки воды, поэтому сделать однозначный вывод по данным экспериментам нельзя. Можно предположить, что повышение проницаемости приводит к большему объему закачки, но сам процесс пропитки происходит менее интенсивно, и эти два фактора друг друга компенсируют. Эти результаты подтверждает и исследование [26], в нем исследуется как самопроизвольная пропитка при погружении в воду, так и пропитка под давлением на кернах с проницаемостями 0,06, 0,1 и 0,22 мД. При пропитке под давлением, как и в предыдущей работе, конечные КИН сильно не различаются, но при самопроизвольной пропитке наблюдается сильный рост при переходе от 0,06 к 0,1 мД и выполаживание графика к 0,22 мД.

Влияние смачиваемости и времени пропитки

Исходя из физики капиллярной пропитки очевидно, что чем меньше гидрофильность коллектора, тем хуже идет пропитка. Это подтверждается работами [6, 11]. В первой работе проводится сравнение трех образцов – гидрофильного, смешанной смачиваемости и гидрофобного. КИН соответственно составил 31,3, 22,1 и 13,9 %. Во второй работе проводятся исследования

сланцевого керна пластов Bakken, которые обладают смешанной и иногда гидрофобной смачиваемостью. КИН для одного цикла составил всего 4 %.

Чем больше времени порода контактирует с водой, тем большая масса воды пропитывается в керн. В работах [5, 14] в ходе проведения экспериментов объем вытесненной нефти замерялся в реальном времени. В обеих работах зависимость массы нефти от времени нелинейная. В первых часах пропитки идет быстрое вытеснение нефти, но затем скорость снижается, и пропитка останавливается.

Влияние размера пор

Во многих работах по экспериментальному исследованию капиллярной пропитки и технологии Huff and Puff используется МРТ, которая позволяет локализовать нефть и воду в порах различного характерного размера и вычислять вклад каждого из размеров в пропитку. В статье [13] приводятся данные, что поры с характерным размером до 0,1 нм обеспечивают 60–80 % вытеснения пропиткой в зависимости от образца, поры от 0,1 до 1 нм – 20–40 %, поры больше 1 нм – 20–25 %. В работе [26] по аналогичным исследованиям на керне другого месторождения с большей проницаемостью в зависимости от проницаемости исследуемого керна получилось, что при проницаемости керна в 0,06 мД наибольший вклад в пропитку вносят микропоры (до 5,85 нм) – более 50 %, а для кернов с проницаемостями в 0,1 и 0,22 мД мезопоры (5,85–58,5 нм) вносят такой же или немного больший вклад. Но во всех кернах макропоры (>58,5 нм) вносят наименьший вклад – 20 %. Результаты экспериментов в работе [26] согласуются с результатами предыдущих исследований – вклад мезопор и микропор в общий КИН максимален, но также прослеживается зависимость между КИН для каждого типоразмера пор и времени пропитки. Чем больше время пропитки, тем выше вклад микропор. Из этого следует, что большая эффективность капиллярной пропитки связана с меньшим размером поровых каналов, что согласуется с уравнением Лапласа для капиллярного давления (1).

Влияние количества циклов

В исследованиях [6, 11, 14, 15] приводятся результаты проведения нескольких циклов Huff and Puff на кернах. В каждом исследовании используются керны с различными фильтрационно-емкостными свойствами, дизайн экспериментов и оборудование также различаются. Но на основании результатов данных исследований можно сделать вывод о характере зависимости между коэффициентом извлечения нефти и количеством циклов. На рис. 2 приведена сводка по результатам данных исследований. Из-за значительных расхождений в объемах закачки, сроков остановки, свойств породы на графике приводятся не абсолютные значения КИН, а доля каждого цикла от конечного КИН. В некоторых работах приводятся результаты серии экспериментов, эти серии были усреднены. По приведенным данным видно, что зависимость между КИН и порядковым номером цикла является экспоненциальной. Первый, второй и третий

циклы во всех экспериментах суммарно практически полностью обеспечивают КИН, а все последующие циклы вносят наименьший вклад. Можно сделать вывод о том, что технология имеет ограниченный запас циклов для обеспечения эффективности.

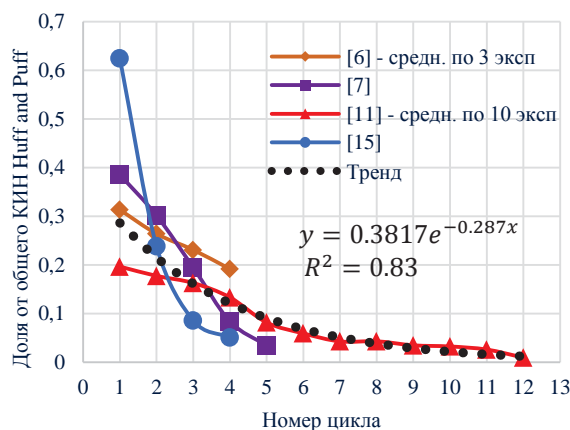


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения нефти от номера соответствующего цикла Huff and Puff

Fig. 2. Dependence of the oil recovery factor on the number of the corresponding Huff and Puff cycle

Выводы по лабораторным исследованиям

В табл. 1 приведены данные по лабораторным исследованиям эффективности технологии водного Huff and Puff на кернах, где были определены коэффициент извлечения нефти. В зависимости от эксперимента и условий коэффициент нефтеизвлечения составляет от 7,67 до 48,6 %. Из этого следует, что эффективность процесса сильно зависит и от условий эксперимента, и от коллекторских свойств керна.

По результатам анализа каждого из экспериментов можно сделать следующие выводы:

- Большое влияние на результат оказывают граничные условия на керне и его размер. Чем больше площадь контакта с водой и меньше объем керна, тем выше конечный КИН.
- Наличие трещин значительно увеличивает эффективность, так как увеличивается площадь пропитки. Чем длиннее трещина, тем выше КИН.
- Проницаемость влияет на эффективность по-разному. Процесс пропитки практически не идет при больших проницаемостях традиционных коллекторов, но для малопроницаемых зависимость нелинейна.
- Чем выше смачиваемость коллектора водой, тем эффективнее процесс.
- Чем больше время пропитки, тем выше эффективность, но зависимость нелинейная и рост КИН со временем сильно замедляется.
- Чем меньше размер пор, тем лучше идет капиллярная пропитка.
- Чем больше количество циклов, тем выше эффективность, но эффект от каждого последующего цикла снижается. Основной эффект приносят первые три цикла.

Таблица 1. Результаты испытаний технологии Huff and Puff на керне

Table 1. Results of testing the Huff and Puff technology on the core

| Описание Description | к, мД mD | Кол-во циклов Number of cycles | Время пропитки Imbibition time | КИН, % Oil recovery, % | Источник Source | |
|--|----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------|---------|
| Гидрофобный керн Hydrophobic core | 1,2 | 1 | 6 сут (d) | 13,9 | [6] | |
| Смешанная смачиваемость Mixed wettability | 1,1 | | 6 сут (d) | 22,1 | | |
| Гидрофильный керн Hydrophilic core | 0,9 | | 6 сут (d) | 31,3 | | |
| Полное погружение в воду Complete immersion in water | 0,9 | | 3,2 сут (d) | 31,3 | | |
| Торцы изолированы Ends are isolated | 1,2 | | 3,7 сут (d) | 25,9 | | |
| Открыт только верхний торец Only the top end is open | 1,1 | | 4,6 сут (d) | 13,6 | | |
| Открыт только нижний торец Only the bottom end is open | 1,1 | | 5,9 сут (d) | 9,5 | | |
| Трещина 3 см 3 cm crack | 1,4 | | 4 | 1,75 сут (d) | | 37 |
| Трещина 6 см 6 cm crack | 1,6 | | | 1,75 сут (d) | | 44,3 |
| Трещина 10 см 10 cm crack | 1,4 | 1,75 сут (d) | | 48,6 | | |
| Обычный НnP Regular НnP | 0,58 | 3 | – | 37,2 | [7] | |
| | 1,85 | | | 42,1 | | |
| | 0,034 | 4 | – | 14,4 | | [15] |
| | 0,05 | | | 5 | | 7 ч (h) |
| Керн большого размера Big size core | 0,075 | 1 | 3 сут (d) | 33,75 | [19] | |
| | | | | 10,78 | | |
| Обычный НnP Regular НnP | 0,054 | 1 | – | 35,82 | [26] | |
| | 0,072 | | | 29,83 | | |
| | 0,046 | | | 32,4 | | |
| | 0,06 | | | 10 | | |
| | 0,1 | 17 | [13] | | | |
| | 0,22 | 19 | | | | |
| | 0,15 | 10 сут (d) | 22,1 | | | |
| | 0,139 | 10 сут (d) | 21,34 | | | |
| | 0,0005 | 12 | 1 ч (h) | 7,67 | [11] | |
| | | | 6 ч (h) | 9,69 | | |
| 12 ч (h) | | | 14,04 | | | |
| 24ч (h) | | | 15,03 | | | |

Применение технологии водного Huff and Puff на скважинах

Опытно-промышленные работы по применению технологии водного Huff and Puff проводились в трех странах: США, КНР и России.

Опыт в США

Технология применялась в основном на сланцевых низкопроницаемых пластах Bakken, характеризующихся смешанной или гидрофобной смачиваемостью [28].

На пласте Bakken в Северной Дакоте испытание было проведено в 2012 г. [29]. Закачка производилась в горизонтальную скважину с МГРП. Срок закачки – 1 месяц с приемистостью в 190 м³/сут, срок остановки – 2 недели. Дебит нефти после операции не изменился. На месторождении Parshall Field технология применялась также в 2012 г. [30]. Испытания проводились также на пласте Bakken в горизонтальной скважине с МГРП. Закачка – 1 месяц с приемистостью 212 м³/сут, остановка на пропитку – 10 дней, прироста дебита нефти не было.

Таким образом, применение водного Huff and Puff в США является неудачным. Это связано в основном с гидрофобной смачиваемостью коллектора, из-за чего процесс капиллярной пропитки невозможен, что и отмечают авторы работ [28–30]. Именно поэтому на нефтяных сланцах применяется Huff and Puff с закачкой CO₂ [31, 32], где используется механизм снижения вязкости нефти, а не капиллярной пропитки, и с закачкой ПАВ [33, 34].

Опыт в КНР

В Китае технология получила наибольшее распространение, она применялась на большом количестве скважин и на различных месторождениях с терригенными низкопроницаемыми коллекторами.

Одно из первых применений было в 2011 г. на SL Basin в горизонтальной скважине с МГРП QJ-2 [17]. В пилотном проекте проверялась гипотеза об эффективности большеобъемного Huff and Puff с авто-ГРП при закачке воды. Закачка проводилась в два этапа – в первом закачка 3000 м³ за 12 часов для создания трещин и закачка 4000 м³ с темпом в 100 м³/сут. Срок пропитки – 10 дней. Дебит нефти вырос с 0,8 до 5,3 т/сут, суммарная дополнительная добыча – 1987 т.

Также проводились опытно-промышленные работы на пласте Chang 7 на месторождении Yangchang [35]. На блоке А технология применялась на 4 ГС с МГРП. Дебит нефти в среднем вырос с 9,9 до 18,2 т/сут. После этого было решено исследовать процесс более подробно на скважинах В8 и А6. На первой срок закачки составил 1 месяц с расходом в 100 м³/сут, остановка – 20 суток, дебит нефти вырос с 5 до 10 т/сут. На скважине А6 срок закачки – 22,5 суток и приемистость 80 м³/сут, срок остановки – 15 дней. Дебит нефти вырос с 4,6 до 12,45 т/сут, через месяц упал до 8,2 т/сут. Массовые ОПР проводились и на пласте Chang 6 на 29 скважинах [28, 36]. На 20 скважинах закачка составляла 50 м³/сут и пропитка на 7 дней, на остальных – 70 м³/сут и 3 дня. При среднем дебите нефти до операции в 0,2 т/сут и минимальном рентабельном в 0,3 т/сут дебит после операции увеличился на 0,1–0,4 т/сут и скважины стали рентабельными.

Применение технологии на нескольких участках месторождения Chang 7 Field также было успешным [28]. На первом участке закачка производилась в четыре горизонтальные скважины с дебитом в 109 м³/сут 20 суток, дополнительная добыча на каждой скважине в среднем составила 419 т, при этом на двух соседних, на которых закачка не производилась, допол-

нительная добыча составила 2358 т нефти за счет увеличения давления в зоне ближайших скважин. На втором участке результаты аналогичны. На третьем закачка производилась уже в восемь скважин – 6 с одним циклом и 2 с двумя. Дополнительная добыча на скважину – 456 и 1127 т от соседних скважин. Скважины, на которых производилось два цикла, показали меньшую дополнительную добычу на втором цикле, чем на первом, что подтверждает выводы по результатам анализа лабораторных исследований.

ОПР на одной скважине месторождении Tuha Field с проницаемостью 0,42–7,84 мД дали дополнительную добычу в 1816 т нефти [28]. Применялось два цикла, а срок пропитки был больше стандартного – 108 дней. На месторождении Duha Field с проницаемостью 0,1–1 мД после Huff and Puff на скважине

MA-55 дебит нефти вырос с 0,9 до 5 т/сут. Закачка воды производилась с дебитом 285 м³/сут 7 дней [28].

На месторождении Dagang было проведено масштабное применение водного Huff and Puff на 38 горизонтальных скважинах [6]. 35 операций были успешны, средняя дополнительная добыча нефти за цикл – 972 т. Скважины, в которых ГРП совмещался с Huff and Puff, показали больший эффект – 1200 т на цикл – из-за создания системы трещин.

В табл. 2 приведен свод всей информации по опыту применения в Китае. Как видно из таблицы, технология применялась только на горизонтальных скважинах с многостадийным гидроразрывом пласта, коллектор везде гидрофильный, а его проницаемость – в интервале от 0,17 до 1,3 мД. Во всех случаях была значительная дополнительная добыча нефти.

Таблица 2. Результаты применения технологии Huff and Puff в КНР

Table 2. Results of application of Huff and Puff technology in China

| M/p Filed | Пласт Layer | Смачиваемость Wettability | k, мД mD | Скв Well | Тип скв Well type | Прирост дебита, т/сут (%) Rate increase, t/d (%) | Дополнительная добыча, т Additional production, t | Источник Source |
|---------------|-------------|---------------------------|----------|-----------------|-------------------------------|--|---|-----------------|
| SL basin | GPI01 | Гидрофильная Hydrophilic | 0,57 | QJ-2 | ГС+МГРП Hor. Well+ fracturing | 4,5 (662 %) | 1987 | [17] |
| Yanchang | Chang 7 | | 0,17 | 4 скв 4 wells | | 8,3 (183 %) | н/д n/a | [35] |
| Yanchang | Chang 6 | | 0,54 | 29 скв 29 wells | | 0,1–0,4 (50–200 %) | н/д n/a | [28] |
| Chang 7 Field | Chang 7 | | 0,03–0,5 | 4 скв 4 wells | | н/д n/a | 419+2358 от соседних скв from neighboring wells | |
| | | | | 8 скв 8 wells | | 2,71 | 456+1127 от соседних скв from neighboring wells | |
| Tuha Field | Niuquanhu | | 0,42 | Niu 15-5 | | н/д/n/a | 1816 | |
| Duha Field | Xingjiang | | 0,1–1 | Ma-55 | | 4,1 (555 %) | 155 | |
| Dagang | н/д n/a | | 1,3 | 38 скв 38 wells | | 8,9 | 972 и 1200 при совмещении ГРП и HnP when combining hydraulic fracturing and HnP | [6] |

Опыт в России

Ранее в России закачки по методу Huff and Puff проводились только с закачкой ПАВ [37, 38], теплоносителей, углеводородных и неуглеводородных газов [39, 40]. Однако в 2020 г. авторами данной статьи были проведены первые опытно-промышленные работы водного Huff and Puff [41]. Технология применялась на низкопроницаемом месторождении с гидрофильным коллектором на участках с проницаемостью в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Предполагалось применение на горизонтальных скважинах с недавним МГРП – по аналогии с Китайским опытом, но по технологическим причинам и для снижения затрат на ОПР были выбраны скважины, недавно переведенные в фонд ППД, 1 ГС и 3 наклонно-направленные скважины (ННС). Из-за особенностей проведения ОПР в ГС срок закачки превысил 3 месяца, остановки – 1,5 месяца, что делает ее непоказательной. Непоказательной также является одна из ННС, в которой после закачки пластовое давление упало в 1,5 раза по неизвестным причинам. Что касается двух оставшихся ННС, в одной дебит нефти после операции не изменился при закачке 1 месяц и остановке на 15 дней, во второй дебит нефти до операции был нестабилен – от 2 до 4,5 т/сут., после за-

качки воды в 1 месяц и остановок и на 1 месяц дебит нефти вырос до 4,7 т/сут.

По результатам данного ОПР нельзя сделать вывод об эффективности технологии, но можно определить работу эффекта капиллярной пропитки, так как в скважинах дебит нефти не уменьшился при снижении фазовой проницаемости нефти в призабойной зоне из-за закачки воды. Также условия проведения ОПР не являются оптимальными – в единственной ГС не были соблюдены режимы, а результаты ОПР на ННС заведомо предполагались отрицательными из-за небольшого охвата пласта закачкой воды.

Так как геолого-физические характеристики месторождения аналогичны таковым на китайских месторождениях с успешными результатами Huff and Puff, планируется проведение повторного ОПР на оптимальных скважинах-кандидатах и с оптимальными технологическими режимами.

Выводы по применению водного Huff and Puff в мире

По результатам применения технологии можно сделать вывод, что в условиях низкопроницаемого гидрофильного коллектора и при применении на горизонтальной скважине с МГРП технология является эффективной и может дать значительный прирост добычи нефти, что доказывает опыт КНР. В случае

применения на гидрофобном коллекторе и на наклонно-направленной скважине технология эффекта не приносит. Это отлично согласуется с результатами лабораторных исследований, где объем охваченной заводнением области и гидрофильность коллектора являются определяющими факторами. Также китайский опыт показывают, что с увеличением числа циклов эффективность каждого следующего цикла снижается, что согласуется с лабораторными данными.

Формирование критерия применимости технологии водного Huff and Puff

Исходя из обобщения результатов лабораторных исследований, а также из обобщения опыта применения технологии, можно сформировать примерные критерии применимости данной технологии:

1. Коллектор должен иметь проницаемость до 1,3 мД. Несмотря на то, что в лабораторных исследованиях КИН для большей проницаемости не сильно меняется, успешные результаты применения есть только на месторождениях с проницаемостью до 1,3 мД.
2. В коллекторе должны преобладать поры размером до 58,5 нм (микро и мезопоры), что следует из исследований по оценке вклада в конечный КИН пор разного размера, в которых поры большего размера вносят наименьший вклад.
3. Коллектор должен быть строго гидрофильным, что доказывалось неуспешными опытно-промышленными работами на гидрофобных коллекторах в США и успешными на гидрофильных в КНР.
4. Скважина-кандидат должна быть горизонтальной с ГРП. Лабораторные эксперименты показывают значительный рост эффективности с увеличением длины трещины, что объясняется повышенной площадью контакта воды с породой. Также на

скважинах без ГРП с проницаемостью 1 мД приемистость будет низкой, что не позволит закачать в пласт достаточный объем воды.

Заключение

По результатам данной работы можно сформулировать следующие ключевые выводы:

1. Технология водного Huff and Puff может увеличить эффективность разработки нефтяных месторождений с низкопроницаемым коллектором, увеличить дебиты и срок рентабельной эксплуатации малодебитных скважин, решить проблему поддержания пластового давления. Это подтверждается результатами рассмотренных выше лабораторных и промысловых исследований.
2. Исходя из лабораторных испытаний определены ключевые параметры для достижения максимального эффекта от применения технологии и критерии ее применимости: гидрофильность коллектора, наличие искусственной системы трещин от ГРП, маленький размер поровых каналов. При этом зависимости эффективности процесса от проницаемости, времени пропитки и количества циклов нелинейны, для каждого месторождения необходимо определять индивидуальные оптимальные параметры.
3. Анализ опыта применения технологии показал, что неудачные реализации были в США по причине гидрофобности коллектора, в России ОПР прошел неудачно из-за конструкции скважин, но была подтверждена работа эффекта капиллярной пропитки. В Китае же технология применяется на многих месторождениях с высокой эффективностью. Исходя из опыта КНР сформированы критерии применимости технологии по проницаемости, конструкции скважины и гидрофильности коллектора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huff-n-Puff technology for enhanced oil recovery in shale/tight oil reservoirs: progress, gaps, and perspectives / M. Milad, R. Junin, A. Sidek, A. Imqam, M. Tarhuni // *Energy & Fuels*. American Chemical Society (ACS). – 2021. – V. 35. – Iss. 21. – P. 17279–17333. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02561> (дата обращения 01.11.2022).
2. Spontaneous imbibition dynamics of liquids in partially-wet nanoporous media: experiment and theory / B. Pan, Ch. Clarkson, M. Atwa, X. Tong, Ch. Debuhr, A. Ghanizadeh, V. Birss // *Transport in Porous Media*. – 2021. – V. 137. – P. 1–20. URL: <https://doi.org/10.1007/s11242-021-01574-6> (дата обращения 01.11.2022).
3. Tuero F., Crotti M., Labayan I. Water imbibition EOR proposal for shale oil scenarios // *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. – Buenos Aires, Argentina, May 2017. – P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.2118/185560-MS>
4. Коротенко В.А., Грачев С.И., Кушакова Н.П., Мулявин С.Ф. Оценка влияния градиентов водонасыщенности и капиллярного давления на формирование размера зоны двухфазной фильтрации в сжимаемом низкопроницаемом коллекторе // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 245. – С. 569–581. URL: <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.5.9> (дата обращения 01.11.2022).
5. Study of water Huff-n-Puff in low-permeability oil reservoirs with horizontal fractures: a case study of Chang 6 reservoir in Yanchang, China / X. Meng, S. Hang, H. Zhang, F. Gao, Y. Gao, X. Li // *Frontiers in Earth Science*. – 2022. – V. 9. URL: <https://doi.org/10.3389/feart.2021.824410> (дата обращения 01.11.2022).
6. Study on the key influential factors on water Huff-n-Puff in ultralow-permeability reservoir / Xiaoyan Wang, Kun Xie, Jie Zhang, Yong Zhang, Yang Zhang, Wei Wang, Xi Yan, Fengxiang Zhao // *Geofluids*. – 2021. – V. 2021. – Article ID 5885366. – P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1155/2021/5885366> (дата обращения 01.11.2022).
7. Waterflooding Huff-n-puff in Tight Oil Cores Using Online Nuclear Magnetic Resonance / T. Chen, Z. Yang, Y. Ding, Y. Luo, D. Qi, W. Lin, X. Zhao // *Energies*. – 2018. – 11. – 1524. URL: <https://doi.org/10.3390/en11061524> (дата обращения 01.11.2022).
8. A modified embedded discrete fracture model to study the water blockage effect on water huff-n-puff process of tight oil reservoirs / X. Rao, L. Cheng, R. Cao, P. Jia, Y. Wu, H. Liu, Y. Zhao, Y. Chen // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 181. – P. 106232. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106232> (дата обращения 01.11.2022).
9. Quasi-continuous hydrocarbon accumulation: a new pattern for large tight sand oilfields in the Ordos basin / J. Zhao, Y. Bai, C. Qing, E. Chuang // *Oil Gas Geol.* – 2012. – V. 33. – P. 811–827. DOI: 10.11743/ogg20120601
10. Impact of diagenesis on the reservoir quality of tight oil sandstones: the case of Upper Triassic Yanchang Formation Chang 7 oil layers in Ordos Basin, China / J. Lai, G. Wang, Y. Ran, Z. Zhou, Y. Cui // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – V. 145. – P. 54–65. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.009> (дата обращения 01.11.2022).

11. Yu Y., Sheng J.J. Experimental investigation of light oil recovery from fractured shale reservoirs by cyclic water injection // All Days. SPE Western Regional Meeting. SPE. – 2016. URL: <https://doi.org/10.2118/180378-ms> (дата обращения 01.11.2022).
12. Low-salinity water and surfactants for hydraulic fracturing and EOR of shales / Tadesse Weldu Teklu, Xiaopeng Li, Zhou Zhou, Najeeb Alharthy, Lei Wang, Hazim Abass // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 162. – P. 367–377. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.057> (дата обращения 01.11.2022).
13. Study of the imbibition behavior of hydrophilic tight sandstone reservoirs based on nuclear magnetic resonance / X. Ren, A. Li, G. Wang, B. He, S. Fu // Energy & Fuels. American Chemical Society (ACS). – 2018. – V. 32. – Iss. 7. – P. 7762–7772. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00768> (дата обращения 01.11.2022).
14. Chen T., Yang Z., Ding Y., Luo Y., Qi D., Lin W., Zhao X. Waterflooding Huff-n-puff in Tight oil cores using online nuclear magnetic resonance // Energies. – 2018. – V. 11. – Iss. 6. – P. 1524. URL: <https://doi.org/10.3390/en11061524> (дата обращения 01.11.2022).
15. Laboratory study on oil recovery characteristics of carbonated water huff-n-puff process in tight cores under reservoir condition / D. Du, Y. Shen, W. Lv, C. Li, N. Jia, X. Song, X. Wang, Y. Li // Arabian Journal of Chemistry. – 2021. – V. 14. – Iss. 6. – P. 103192. URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103192> (дата обращения 01.11.2022).
16. Huff and puff process optimization in micro scale by coupling laboratory experiment and numerical simulation / D. Janiga, R. Czarnota, J. Stopa, P. Wojnarowski // Fuel. – 2018. – V. 224. – P. 289–301. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.085> (дата обращения 01.11.2022).
17. Study of massive water huff-n-puff technology in tight oil field and its field application / G. Qin, X. Dai, M. Wu, Y. Zheng, Y. Qing, W. Li // Journal of Petroleum Science and Engineering – 2020. – P. 1–31. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107514> (дата обращения 01.11.2022).
18. Influence of water injection pressure and method on oil recovery of water injection Huff and Puff in tight volcanic oil reservoirs // S. Li, S. Yang, W. Dong, K. Yang, B. Shen, J. Yu // ACS Omega. American Chemical Society (ACS). – 2022. – V. 7. – Iss. 25. – P. 21595–21607. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01448> (дата обращения 01.11.2022).
19. The law and mechanism of the sample size effect of imbibition oil recovery of tight sedimentary tuff / S. Li, S. Yang, W. Dong, M. Wang, J. Yu // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – Iss. 2. – P. 1956–1974. American Chemical Society (ACS). URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05443> (дата обращения 01.11.2022).
20. Li L., Sheng J.J. Experimental study of core size effect on CH₄ huff-n-puff enhanced oil recovery in liquid-rich shale reservoirs // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2016. – V. 34. – P. 1392–1402. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.028> (дата обращения 01.11.2022).
21. Mechanisms and capacity of high-pressure soaking after hydraulic fracturing in tight/shale oil reservoirs / J. Wang, H.-Q. Liu, G.-B. Qian, Y.-C. Peng // Petroleum Science. – 2020. – V. 18. – Iss. 2. – P. 546–564. URL: <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00524-z> (дата обращения 01.11.2022).
22. The effects of the boundary layer and fracture networks on the water huff-n-puff process of tight oil reservoirs / Deqiang Wang, Linsong Cheng, Renyi Cao, Pin Jia, Sidong Fang, Xiang Rao, Yonghui Wu, Dan Dai // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 176. – P. 466–480. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.065> (дата обращения 01.11.2022).
23. Effect of fracture network on water injection huff-puff for volume stimulation horizontal wells in tight oil reservoir: Field test and numerical simulation study / B. Han, G. Cui, Y. Wang, J. Zhang, Z. Zhai, Y. Shi, F. Yan, W. Li // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – V. 207. – P. 109106. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109106> (дата обращения 01.11.2022).
24. Three-dimensional physical simulation of water huff-n-puff in a tight oil reservoir with stimulated reservoir volume / K. Sun, H. Liu, J. Wang, X. Wei, L. Ma, Z. Kang, Y. Zhang // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – V. 208. – P. 109212. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109212> (дата обращения 01.11.2022).
25. Enhanced oil recovery in Eagle Ford: opportunities using Huff-n-Puff technique in unconventional reservoirs / P. Pankaj, H. Mukisa, I. Solovyeva, H. Xue // SPE Liquids-Rich Basins Conference. – North America, September 5, 2018. URL: <https://doi.org/10.2118/191780-ms> (дата обращения 01.11.2022).
26. Characteristics of oil distributions in forced and spontaneous imbibition of tight oil reservoir / X. Wang, X. Peng, S. Zhang, Z. Du, F. Zeng // Fuel. – 2018. – V. 224. – P. 280–288. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.104> (дата обращения 01.11.2022).
27. Experimental investigation on cyclic Huff-n-Puff with surfactants based on complex fracture networks in water-wet oil reservoirs with extralow permeability / B. Cao, P. Wei, F. Tian, Y. Yan, K. Xie, W. Cao, X. Liu, X. Lu, Y. Li, H. Li // Geofluids. Ed. by W. Shen. 2021. Vol. 2021. – P. 1–10. Hindawi Limited. URL: <https://doi.org/10.1155/2021/6898581> (дата обращения 01.11.2022).
28. Sheng J.J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 159. – P. 654–665. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.022> (дата обращения 01.11.2022).
29. Todd H.B., Evans J.G. Improved oil recovery IOR pilot projects in the Bakken formation // All Days. SPE Low Perm Symposium. – 2016. URL: <https://doi.org/10.2118/180270-ms> (дата обращения 01.11.2022).
30. Sorensen J.A., Hamling J.A. Historical Bakken test data provide critical insights on EOR in tight oil plays. 2016. URL: <https://www.aogr.com/magazine/cover-story/historical-bakken-test-data-provide-critical-insights-on-eor-in-tight-oil-p> (дата обращения: 21.07.2022).
31. Li L., Sheng J.J., Sheng J. Optimization of Huff-n-Puff gas injection to enhance oil recovery in shale reservoirs // All Days. SPE Low Perm Symposium. – 2016. URL: <https://doi.org/10.2118/180219-ms> (дата обращения: 21.07.2022).
32. CO₂, water and N₂ injection for enhanced oil recovery with spatial arrangement of fractures in tight-oil reservoirs using Huff-n-puff / J. Bai, H. Liu, J. Wang, G. Qian, Y. Peng, Y. Gao, L. Yan, F. Chen // Energies. – 2019. – V. 12. – Iss. 5. – P. 823. URL: <https://doi.org/10.3390/en12050823> (дата обращения 01.11.2022).
33. Surfactant Huff-n-Puff application potentials for unconventional reservoirs / P.J. Shuler, Z. Lu, Q. Ma, Y. Tang // All Days. SPE Improved Oil Recovery Conference. – 2016. URL: <https://doi.org/10.2118/179667-ms> (дата обращения 01.11.2022).
34. Alvarez J.O., Tovar F.D., Schechter D.S. Improving oil recovery in the Wolfcamp reservoir by soaking/flowback production schedule with surfactant additives // SPE Res Eval & Eng. – 2018. – V. 21. – P. 1083–1096. DOI: <https://doi.org/10.2118/187483-PA>
35. Development modes of Triassic Yanchang formation Chang 7 member tight oil in Ordos Basin, NW China / Z. Li, X. Qu, W. Liu, Q. Lei, H. Sun, Y. He // Petroleum Exploration and Development. – 2015. – V. 42. – Iss. 2. – P. 241–246. URL: [https://doi.org/10.1016/s1876-3804\(15\)30011-2](https://doi.org/10.1016/s1876-3804(15)30011-2) (дата обращения 01.11.2022).
36. A literature review of CO₂, natural gas, and water-based fluids for enhanced oil recovery in unconventional reservoirs / L.C. Burrows, F. Haeri, P. Cvetic, S. Sanguinito, F. Shi, D. Tapriyal, R.M. Enick // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34 (5). – P. 5331–5380. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03658> (дата обращения 01.11.2022).
37. Screening of surfactants for Huff-N-Puff injection into unconventional reservoirs / A. Scerbacova, A. Ivanova, E. Mukhina, A. Ushakova, M. Bondar, A. Cheremisin // SPE Russian Petroleum Technology Conference. Day 1 Tue, October 12, 2021. URL: <https://doi.org/10.2118/206431-ms> (дата обращения 01.11.2022).
38. Compositions of anionic and non-ionic surfactants within a hybrid EOR technology for unconventional hydrocarbon reservoirs / P. Afanasev, A. Scerbacova, A. Tsyshkova, E. Mukhina, P. Grishin, V. Grishaev, A. Cheremisin, I. Koltsov, E. Dvoretzskaya, A. Kasyanenko, V. Demo, K. Prochukhan, A. Cheremisin // SPE Russian Petroleum Technology Conference. Day 1 Tue, October 22, 2019. URL: <https://doi.org/10.2118/196759-ms> (дата обращения 01.11.2022).
39. Huff-n-Puff experimental studies of CO₂ with heavy oil / E. Shilov, A. Cheremisin, K. Maksakov, S. Kharlanov // Energies. – 2019. –

- V. 12. – Iss. 22. – p. 4308. URL: <https://doi.org/10.3390/en12224308> (дата обращения 01.11.2022).
40. Оптимизация технологической эффективности закачки CO₂ на залежах сверхвязкой нефти при помощи лабораторных исследований и численного моделирования / А.В. Некрасов, К.И. Максаков, Г.А. Усачев и др. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2019. – № 8. – С. 81–86. DOI: 10.30713/2413-5011-2019-8(332)-81-86.
41. Цыкунов О.И., Каешков И.С. Исследование и опыт применения технологии водного Huff and Puff на нефтяном месторождении с низкопроницаемым коллектором // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2021. – Т. 6 (3). – С. 114–120. URL: <https://doi.org/10.51890/2587-7399-2021-6-3-114-120> (дата обращения 01.11.2022).

Поступила: 12.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 20.01.2023 г.

Информация об авторах

Цыкунов О.И., главный специалист ООО «Газпромнефть-НТЦ» аспирант Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого.

Каешков И.С., кандидат технических наук, руководитель по развитию дисциплины Разработка ООО «Газпромнефть-НТЦ».

UDC 622.3

ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF WATER HUFF AND PUFF TECHNOLOGY BASED ON GLOBAL APPLICATION EXPERIENCE AND LABORATORY RESEARCHES

Oleg I. Tsykunov^{1,2},

Tsykunov.OI@gazpromneft-ntc.ru

Ilya S. Kaeshkov¹,

Kaeshkov.IS@gazpromneft-ntc.ru

¹ LLC «Gazpromneft-NTC»,

lit. D, 75-79, Moika Embankment, St. Petersburg, 190031, Russia.

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

29, Politekhnikeskaya street, St. Petersburg, 195251, Russia.

The relevance. Today, a large number of oil fields with hard-to-recover reserves, in particular, with low-permeability reservoirs, are in exploration. With a permeability of less than 1 mD, the formation pressure flow system has low efficiency, and production wells have high decline rates and low flow rates even in the presence of hydraulic fracturing. A new technology, water Huff and Puff, can help solve this problem. This technology is a cyclic water injection, shutdown and subsequent withdrawal of fluid during an oil well production. It allows us to initiate the process of capillary imbibition in marginal waterless wells in a low-permeability reservoir and increase oil production.

The main aim: to analyze the world experience in the application and laboratory studies of the Huff and Puff technology, to determine the key parameters of its effectiveness, to formulate criteria for the applicability of the technology.

Objects: capillary imbibition in a low-permeability oil-saturated reservoir, the results of laboratory studies, reports on the application of the technology in oil fields.

Methods: evaluation and analysis of existing laboratory studies of technology on core, analysis of the conditions and methods for conducting experiments and their results, comparison with similar studies, identification of common dependencies; review of the experience of applying the technology in the USA, China and Russia, comparing their results with the results of laboratory studies.

Results. During the analysis of laboratory studies, the key parameters of the effectiveness of the technology application – the presence of fractures in the reservoir, low permeability, hydrophilicity and small characteristic size of pore channels – were identified. An analysis of the world experience in the use of water Huff and Puff showed that the technology is successfully used in China in low-permeability hydrophilic formations in wells with multi-stage hydraulic fracturing, which is confirmed by laboratory studies. The US experience has not been successful due to the hydrophobicity of the reservoirs. The experience in Russia has mixed results – due to the hydrophilicity and low permeability of the reservoir, the effect of capillary impregnation is present, but due to the design of the wells and the absence of open hydraulic fractures, there was no significant effect. The results of the application experience are consistent with laboratory test data. As a result of this analysis, criteria for the applicability of water Huff and Puff technology were formed.

Key words:

Oil, tight reservoir, Huff and Puff, water Huff and Puff, water cycling, hard-to-recover reserves.

REFERENCES

- Milad M., Junin R., Sidek A., Imqam A., Tarhuni M. Huff-n-Puff technology for enhanced oil recovery in shale/tight oil reservoirs: progress, gaps, and perspectives. *Energy & Fuels American Chemical Society (ACS)*, 2021, vol. 35, Iss. 21, pp. 17279–17333. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02561> (accessed 1 November 2022).
- Pan B., Clarkson C. R., Atwa M., Tong X., Debuhr C., Ghanizadeh A., Birss V. I. Spontaneous imbibition dynamics of liquids in partially-wet nanoporous media: experiment and theory. *Transport in Porous Media*, 2021, vol. 137, Iss. 3, pp. 555–574. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11242-021-01574-6> (accessed 1 November 2022).
- Tuero F., Crotti M., Labayen I. Water imbibition EOR proposal for shale oil scenarios. *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. Buenos Aires, Argentina, May 2017, pp. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.2118/185560-MS>
- Korotenko V.A., Grachev S.I., Kushakova N.P., Mulyavin S.F. Assessment of the influence of water saturation and capillary pressure gradients on size formation of two-phase filtration zone in compressed low-permeable reservoir. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 245, pp. 569–581. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.5.9> (accessed 1 November 2022).
- Meng X., Hang S., Zhang H., Gao F., Gao Y., Li X. Study of water Huff-n-Puff in low-permeability oil reservoirs with horizontal fractures: a case study of Chang 6 reservoir in Yanchang, China. *Frontiers in Earth Science*, 2022, vol. 9. Available at: <https://doi.org/10.3389/feart.2021.824410> (accessed 1 November 2022).
- Xiaoyan Wang, Kun Xie, Jie Zhang, Yong Zhang, Yang Zhang, Wei Wang, Xi Yan, Fengxiang Zhao. Study on the key influential factors on water Huff-n-Puff in ultralow-permeability reservoir. *Geofluids*, 2021, vol. 2021, Article ID 5885366, pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1155/2021/5885366> (accessed 1 November 2022).
- Chen T., Yang Z., Ding Y., Luo Y., Qi D., Lin W., Zhao X. Waterflooding Huff-n-puff in tight oil cores using online nuclear magnetic resonance. *Energies*, 2018, vol. 11, 1524. Available at: <https://doi.org/10.3390/en11061524> (accessed 1 November 2022).
- Rao X., Cheng L., Cao R., Jia P., Wu Y., Liu H., Zhao Y., Chen Y. A modified embedded discrete fracture model to study the water blockage effect on water huff-n-puff process of tight oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 181, p. 106232. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106232> (accessed 1 November 2022).
- Zhao J., Bai Y., Qing C., Chuang E. Quasi-continuous hydrocarbon accumulation: a new pattern for large tight sand oilfields in the Ordos basin. *Oil Gas Geol.*, 2012, vol. 33, pp. 811–827. DOI: 10.11743/ogg20120601
- Lai J., Wang G., Ran Y., Zhou Z., Cui Y. Impact of diagenesis on the reservoir quality of tight oil sandstones: the case of Upper Triassic Yanchang Formation Chang 7 oil layers in Ordos Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, vol. 145, pp. 54–65. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.009> (accessed 1 November 2022).

11. Yu Y., Sheng J.J. Experimental investigation of light oil recovery from fractured shale reservoirs by cyclic water injection. *All Days. SPE Western Regional Meeting*, 2016. Available at: <https://doi.org/10.2118/180378-ms> (accessed 1 November 2022).
12. Tadesse Weldu Teklu, Xiaopeng Li, Zhou Zhou, Najeeb Alharthy, Lei Wang, Hazim Abass. Low-salinity water and surfactants for hydraulic fracturing and EOR of shales. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, vol. 162, pp. 367–377. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.057> (accessed 1 November 2022).
13. Ren X., Li A., Wang G., He B., Fu S. Study of the imbibition behavior of hydrophilic tight sandstone reservoirs based on nuclear magnetic resonance. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, Iss. 7, pp. 7762–7772. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00768> (accessed 1 November 2022).
14. Chen T., Yang Z., Ding Y., Luo Y., Qi D., Lin W., Zhao X. Waterflooding Huff-n-puff in tight oil cores using online nuclear magnetic resonance. *Energies*, 2018, vol. 11, Iss. 6, p. 1524. Available at: <https://doi.org/10.3390/en11061524> (accessed 1 November 2022).
15. Du D., Shen Y., Lv W., Li C., Jia N., Song X., Wang X., Li Y. Laboratory study on oil recovery characteristics of carbonated water huff-n-puff process in tight cores under reservoir condition. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, vol. 14, Iss. 6, p. 103192. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103192> (accessed 1 November 2022).
16. Janiga D., Czarnota R., Stopa J., Wojnarowski P. Huff and puff process optimization in micro scale by coupling laboratory experiment and numerical simulation. *Fuel*, 2018, vol. 224, pp. 289–301. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.085> (accessed 1 November 2022).
17. Qin G., Dai X., Wu M., Zheng Y., Qing Y., Li W. Study of massive water huff-n-puff technology in tight oil field and its field application. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, pp. 1–31. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107514> (accessed 1 November 2022).
18. Li S., Yang S., Dong W., Yang K., Shen B., Yu J. Influence of water injection pressure and method on oil recovery of water injection Huff and Puff in tight volcanic oil reservoirs. *ACS Omega. American Chemical Society (ACS)*, 2022, vol. 7, Iss. 25, pp. 21595–21607. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01448> (accessed 1 November 2022).
19. Li S., Yang S., Dong W., Wang M., Yu J. The law and mechanism of the sample size effect of imbibition oil recovery of tight sedimentary tuff. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, Iss. 2, pp. 1956–1974. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05443> (accessed 1 November 2022).
20. Li L., Sheng J.J. Experimental study of core size effect on CH₄ huff-n-puff enhanced oil recovery in liquid-rich shale reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 34, pp. 1392–1402. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.028> (accessed 1 November 2022).
21. Wang J., Liu H.-Q., Qian G.-B., Peng Y.-C. Mechanisms and capacity of high-pressure soaking after hydraulic fracturing in tight/shale oil reservoirs. *Petroleum Science*, 2020, vol. 18, Iss. 2, pp. 546–564. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00524-z> (accessed 1 November 2022).
22. Deqiang Wang, Linsong Cheng, Renyi Cao, Pin Jia, Sidong Fang, Xiang Rao, Yonghui Wu, Dan Dai. The effects of the boundary layer and fracture networks on the water huff-n-puff process of tight oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 176, pp. 466–480. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.065> (accessed 1 November 2022).
23. Han B., Cui G., Wang Y., Zhang J., Zhai Z., Shi Y., Yan F., Li W. Effect of fracture network on water injection huff-puff for volume stimulation horizontal wells in tight oil reservoir: field test and numerical simulation study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 207, p. 109106. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109106> (accessed 1 November 2022).
24. Sun K., Liu H., Wang J., Wei X., Ma L., Kang Z., Zhang Y. Three-dimensional physical simulation of water huff-n-puff in a tight oil reservoir with stimulated reservoir volume. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, vol. 208, p. 109212. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109212> (accessed 1 November 2022).
25. Pankaj P., Mukisa H., Solovyeva I., Xue H. Enhanced oil recovery in Eagle Ford: opportunities using Huff-n-Puff technique in unconventional reservoirs. *SPE Liquids-Rich Basins Conference*. North America, September 05, 2018. Available at: <https://doi.org/10.2118/191780-ms> (accessed 1 November 2022).
26. Wang X., Peng X., Zhang S., Du Z., Zeng F. Characteristics of oil distributions in forced and spontaneous imbibition of tight oil reservoir. *Fuel*, 2018, vol. 224, pp. 280–288. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.104> (accessed 1 November 2022).
27. Cao B., Wei P., Tian F., Yan Y., Xie K., Cao W., Liu X., Lu X., Li Y., Li H. Experimental investigation on cyclic Huff-n-Puff with surfactants based on complex fracture networks in water-wet oil reservoirs with extralow permeability. *Geofluids*. Ed. W. Shen. Hindawi Limited, 2021. Vol. 2021, pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1155/2021/6898581> (accessed 1 November 2022).
28. Sheng J.J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol. 159, pp. 654–665. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.022> (accessed 1 November 2022).
29. Todd H.B., Evans J.G. Improved oil recovery IOR pilot projects in the Bakken formation. *All Days. SPE Low Perm Symposium*, 2016. Available at: <https://doi.org/10.2118/180270-ms> (accessed 1 November 2022).
30. Sorensen J.A., Hamling J.A. *Historical Bakken test data provide critical insights on EOR in tight oil plays*. 2016. Available at: <https://www.aogr.com/magazine/cover-story/historical-bakken-test-data-provide-critical-insights-on-eor-in-tight-oil-p> (accessed 21 July 2022).
31. Li L., Sheng J.J., Sheng J. Optimization of Huff-n-Puff gas injection to enhance oil recovery in shale reservoirs. *All Days. SPE Low Perm Symposium*, 2016. Available at: <https://doi.org/10.2118/180219-ms> (accessed 21 July 2022).
32. Bai J., Liu H., Wang J., Qian G., Peng Y., Gao Y., Yan L., Chen F. CO₂, Water and N₂ injection for enhanced oil recovery with spatial arrangement of fractures in tight-oil reservoirs using Huff-n-puff. *Energies*, 2019, vol. 12, Iss. 5, p. 823. Available at: <https://doi.org/10.3390/en12050823> (accessed 1 November 2022).
33. Shuler P.J., Lu Z., Ma Q., Tang Y. Surfactant Huff-n-Puff application potentials for unconventional reservoirs. *All Days. SPE Improved Oil Recovery Conference*, 2016. Available at: <https://doi.org/10.2118/179667-ms> (accessed 1 November 2022).
34. Alvarez J.O., Tovar F.D., Schechter D.S. Improving oil recovery in the Wolfcamp reservoir by soaking/flowback production schedule with surfactant additives. *SPE Res Eval & Eng*, 2018, vol. 21, pp. 1083–1096. DOI: <https://doi.org/10.2118/187483-PA>
35. Li Z., Qu X., Liu W., Lei Q., Sun H., He Y. Development modes of Triassic Yanchang Formation Chang 7 Member tight oil in Ordos Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, vol. 42, Iss. 2, pp. 241–246. Available at: [https://doi.org/10.1016/s1876-3804\(15\)30011-2](https://doi.org/10.1016/s1876-3804(15)30011-2) (accessed 1 November 2022).
36. Burrows L.C., Haeri F., Cvetic P., Sanguinito S., Shi F., Tapriyal D., Enick R.M. A literature review of CO₂, natural gas, and water-based fluids for enhanced oil recovery in unconventional reservoirs. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34 (5), pp. 5331–5380. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03658> (accessed 1 November 2022).
37. Scerbacova A., Ivanova A., Mukhina E., Ushakova A., Bondar M., Cheremisin A. Screening of surfactants for Huff-N-Puff injection into unconventional reservoirs. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Day 1 Tue, October 12, 2021. Available at: <https://doi.org/10.2118/206431-ms> (accessed 1 November 2022).
38. Afanasev P., Scerbacova A., Tsyshkova A., Mukhina E., Grishin P., Grishaev V., Cheremisin A., Koltsov I., Dvoretzskaya E., Kasyanenko A., Demo V., Prochukhan K., Cheremisin A. Compositions of anionic and non-ionic surfactants within a hybrid EOR technology for unconventional hydrocarbon reservoirs. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Day 1 Tue, October 22, 2019. Available at: <https://doi.org/10.2118/196759-ms> (accessed 1 November 2022).
39. Shilov E., Cheremisin A., Maksakov K., Kharlanov S. Huff-n-Puff experimental studies of CO₂ with heavy oil. *Energies*, 2019, vol. 12, Iss. 22, p. 4308. Available at: <https://doi.org/10.3390/en1224308> (accessed 1 November 2022).

40. Nekrasov A.V., Maksakov K.I., Usachev G.A., Karpov V.B., Cheremisin A.N. Optimization of the technological efficiency of CO₂ injection in extra-viscous oil deposits using laboratory studies and numerical modeling. *Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Fields*, 2019, Iss. 8, pp. 81–86. In Rus. Available at: [https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-8\(332\)-81-86](https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-8(332)-81-86) (accessed 1 November 2022).
41. Tsykunov O.I., Kaeshkov I.S. Research and application experience of water Huff and Puff technology on low-permeability oil field. *PRoneft'. Professionalno o nefi*, 2021, vol. 6, Iss. 3, pp. 114–120. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.51890/2587-7399-2021-6-3-114-120> (accessed 1 November 2022).

Received: 12 November 2022.

Reviewed: 20 January 2023.

Information about the authors

Oleg I. Tsykunov, chief specialist, LLC «Gazpromneft-NTC»; postgraduate student, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Ilya S. Kaeshkov, Cand. Sc., head of Discipline Development, LLC «Gazpromneft-NTC».

УДК 622.775

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ГИДРОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАНА С ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОМ ПЕСЧАНЫМ РЕПЕРОМ

Бейсекеев Ермак Шортанбаевич^{1,2},
yermek_f-81@mail.ru

Язиков Егор Григорьевич¹,
yazikoveg@tpu.ru

Воронцов Павел Юрьевич³,
pashen007@mail.ru

Дуйсебаева Толкын Сабыржанкызы⁴,
Tolkynsd@yandex.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² АО «НАК Казатомпром»,
Казахстан, 010000, г. Астана, ул. Сыганак, 17/12.

³ Уральский государственный горный университет,
Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.

⁴ Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби,
Казахстан, 050000, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

Актуальность исследования обусловлена наращиванием объемов добычи дешевого урана на месторождениях гидрогенного типа, который наиболее распространен на территории Республики Казахстан, в виду чего складывается постоянная потребность в оптимизации режима выщелачивания для повышения извлечения урана.

Цель: обоснование возможности оптимизации регулирования режима подземного скважинного выщелачивания на месторождениях урана с выдержанным песчаным репером и высокой проницаемостью за счет снижения скорости диффузного массопереноса для повышения извлекаемости и предотвращения вторичного рудогенеза.

Объекты: каротажные диаграммы и данные лабораторных исследований по скважинам блока X месторождения Моинкум Чу-Сарысульской урановорудной провинции.

Методы: физико-математическое моделирование, индукционное каротажное зондирование, гамма-каротаж, кавернометрия, термометрия, корреляция и анализ каротажных данных с использованием Curve Editor, GIK. Аппаратное обеспечение включает: ПИК-50, КСП-43, кавернометр НС, электротермометр ТЭГ, каротажная станция, блок сопряжения и коммутации БСК.

Результаты. Произведена корреляция данных электрокаротажа, гамма-каротажа, термометрии и кавернометрии скважинного фонда блока X месторождения Моинкум, полученных методами каротажа сопротивлений, каротажа потенциала собственной поляризации и индукционного каротажа с последующим анализом. На основании анализа выявлены геолого-технологические условия рудоизвлечения. Проанализированы особенности оруденения и закономерности техногенного воздействия на рудовмещающую породу. Разработаны оптимизационные решения для интенсификации добычи урана и контроля вторичного техногенного рудогенеза на основании факторов проницаемости пород рудовмещающей толщи. Доказана целесообразность контроля скорости диффузии в процессе выщелачивания путем изменения термобарического режима и вязкости раствора на опытных объектах месторождения Моинкум Чу-Сарысульской урановорудной провинции. Предложена методика расчета оптимальных параметров режима выщелачивания на основе особенностей диффузии в породах с различной проницаемостью.

Ключевые слова:

геофизические исследования, режим выщелачивания, добыча урана методом подземного скважинного выщелачивания, подземное скважинное выщелачивание, контроль отработки урана, добыча на гидрогенных месторождениях, оптимизация добычи урана.

Введение

На сегодняшний день наметилась тенденция к усилению роли атомной энергетики в обеспечении всевозрастающих потребностей в электроэнергии, для обеспечения которых традиционных источников определено недостаточно. В связи с этим встает весьма актуальный вопрос о развитии уранодобывающей промышленности, способной обеспечить поступательное развитие атомного энергетического комплекса.

Перспективы уранодобывающей промышленности в Республике Казахстан напрямую зависят от наращивания объемов добычи. В свою очередь, решение данной задачи опирается на совершенствование процесса отработки уже разведанных месторождений, в том числе за счет увеличения коэффициента извлечения урана. Соответственно, возможности и подходы к совершенствованию процесса добычи также весьма различаются.

Большинство урановорудных месторождений в Республике Казахстан относятся к пластово-инфильтрационному типу, существенно различаясь при этом по геолого-технологическим условиям отработки. На месторождениях, характеризующихся песчаным репером с однородными по фильтрационным свойствам рудовмещающими толщами, в сочетании с дисперсным характером оруденения, поддерживаются высокие скорости фильтрации, зачастую с повышенными концентрациями растворов, температуры и давления [1, 2]. Данные условия режима выщелачивания позволяют более эффективно производить добычу урана при дисперсном оруденении. Однако данные параметры способствуют усилению массопереноса в нижележащие прослои, что осложняет контроль процесса выщелачивания и создает предпосылки для техногенного рудообразования, снижающего в конечном счете эффективность отработки участков.

Сравнительно небольшой период отработки месторождений гидрогенного типа, связанный с началом применения метода подземного скважинного выщелачивания в 1970-х гг., предопределил активное развитие и совершенствование процесса добычи по мере накопления практического опыта.

На данном этапе проблема предотвращения вторичного рудогенеза на гидрогенных месторождениях с выдержанным песчаным репером характерна для большинства месторождений подобного типа, особенно находящихся на зрелой стадии отработки. Соответственно, изучение возможностей повышения добычи урана за счет оптимизации режима выщелачивания является на данном этапе весьма перспективным.

Основанием для реализации данного исследования принята идея, сформированная в процессе изучения влияния факторов проницаемости пород и режима выщелачивания на вторичное рудообразование. Идея, выдвинутая нами, предполагает необходимость контроля режима выщелачивания через сокращение скорости диффузного массопереноса в условиях высоких рисков вторичного техногенного рудогенеза на гидрогенных месторождениях урана с высокой проницаемостью пород.

В процессе исследования были решены следующие задачи:

- 1) произведено геофизическое исследование скважин технологического блока X месторождения Моинкум;
- 2) произведена корреляция, обработка и анализ каротажных диаграмм;
- 3) разработана модель оптимизации режима выщелачивания при исходных высоких рисках вторичного техногенного рудогенеза на примере скважин технологического блока месторождения Моинкум.

Методология исследования

Методы исследования включают:

- геофизические методы: индукционное каротажное зондирование, каротаж сопротивлений, каротаж

сопротивления собственной поляризации, кавернометрию, термометрию скважин, данные лабораторного опробования образцов пород;

- методы корреляции каротажных диаграмм;
- методы физико-математического моделирования, опирающиеся на положения о кинетическом диффузном процессе химической реакции в ходе выщелачивания, закон Дарси [3, 4].

Выбор методологии исследования опирается на ключевую проблему повышения эффективности процесса добычи урана при сокращении риска диффузного массопереноса в нижележащие породы при высокой однородности и высокой проницаемости рудовмещающей толщи [5].

Выбор методов исследования скважинного пространства продиктован технологическими особенностями сложившейся в АО «НАК Казатомпром» практики проведения геофизических исследований на месторождении Моинкум. Исследование геоэлектрического и радиационного профиля пород на месторождениях урана является одним из наиболее достоверных способов определения их свойств в силу того, что на большинстве скважин извлечение образцов и их лабораторное исследование производится лишь на этапе разбурки и, как правило, носит выборочный характер [6].

Критерием выбора опытных объектов скважинного фонда послужила достаточность данных по геофизическим исследованиям. Инструментальное обеспечение обработки данных составили программные среды: GIK, Curve Editor, Excel. Проведение геофизических исследований обеспечено приборами ПИК с рабочей частотой 150 кГц и рабочим разрешением в 0–2000 мСим/м, прибором электрокаротажа КСП, кавернометром НС, электротермометром ТЭГ, каротажной станцией с блоком сопряжения и коммутации БСК [6. С. 5–7].

Результаты исследования

Объект исследования расположен на территории наиболее крупной урановорудной провинции Казахстана, простирающейся в пределах Чу-Сарыусуйской впадины на юге республики. Зоны оруденения контролируются контуром артезианского бассейна, представленного водоносными комплексами верхнего мела [7] (рис. 1).

Месторождение Моинкум дислоцировано на территории малоамплитудных поднятий допалеозой-ордовикских геосинклинальных и девонских орогенных комплексов к северо-востоку от хребта Каратау на рубеже Чуйской впадины и Южно-Моинкумского прогиба и простирается на 25 км, достигая ширины 30–60 км. Объекты технологического блока X, представленного в исследовании, расположены в пределах Уюкского рудоносного подгоризонта, мощность которого варьирует от первых метров до 60 м.

Особенностью строения водоносных комплексов месторождения Моинкум является отсутствие гидравлической связи между водоносными горизонтами верхнего палеоценового и нижнего верхнемелового водоносных комплексов. Встречаются как пресные,

так и слабоминерализованные воды, в связи с чем минерализация варьирует от 0,7 до 1,3 г/дм³. Руды месторождения классифицированы как бедные и рядовые, оруденение дисперсного типа [8].

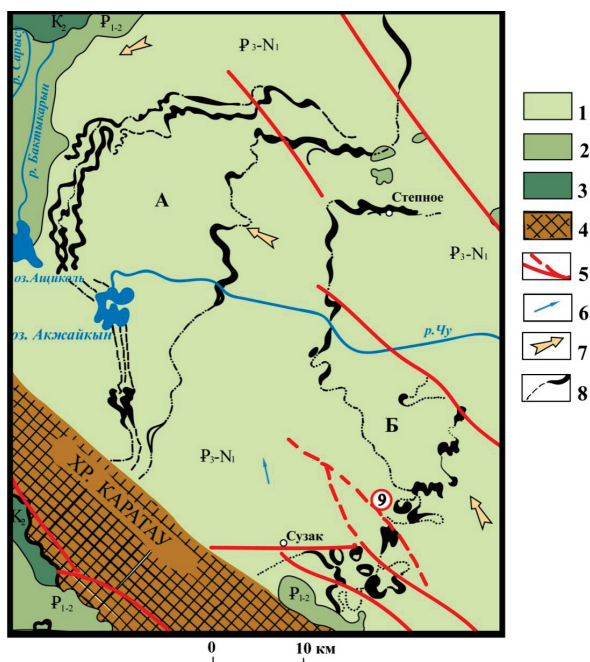


Рис. 1. Геологическая карта Чу-Сарысу́йской урановорудной провинции и местоположение месторождения Моинкум [1. С. 32]. Регионы: А) Инкай-Мынкудукский, Б) Уванас-Канжуганский; отложения: 1) глины, алевриты пески олигоцен-миоцена, 2) глины, пески палеоцен-эоцена, 3) пески, глины, алевриты, гравийники верхнего мела; 4) домезозойский фундамент; 5) разрывные нарушения; направления движения пластовых вод в отложениях: 6) эоцена, 7) верхнего мела; 8) границы выклинивания зон пластового окисления, 9) месторождение Моинкум

Fig. 1. Geological map of the Chu-Sarysu uranium ore province and the location of the Moinkum deposit [1. P. 32]. Regions: A) Inkai-Mynkuduk, B) Uvanas-Kanzhugan; deposits: 1) clays, siltstones, sands of the Oligocene–Miocene; 2) clays, sands of the Paleocene–Eocene; 3) sands, clays, siltstones, Upper Cretaceous gravels; 4) pre-Mesozoic basement; 5) discontinuous violations; directions of formation water movement in sediments: 6) Eocene, 7) Upper Cretaceous; 8) boundaries of outcrop zones of formation oxidation; 9) Moinkum deposit

На объектах исследования (скв. 1–4 технологического блока X) интервалы оруденения прерывистые, парные, расположены на глубинах в 207–239 м и характеризуются прослоями средне- и крупнозернистых гравийных песков, располагающихся над слоями средне- и мелкозернистых серо-зеленых песков, и глин. Рудовмещающие породы водонасыщенные, с хорошей проницаемостью [9].

Специфической особенностью технологического блока X является однородность мощных прослоев выше и ниже зон оруденения и наличие признаков продолжающегося естественного гидродинамическо-

го влияния на рудоносные породы – об этом свидетельствует менее выдержанная структура с прослоями илисто-глинистых пород по направлению движения пластовых вод [10, 11].

Результаты обследования скв. 1–4 методами каротажа потенциала собственной поляризации (ПС), гамма-каротажа (ГК), индукционного каротажа (ИК) и каротажа сопротивлений (КС) позволили выявить изменения зоны оруденения в процессе эксплуатации скважин, что дало возможность предположить наличие миграционных процессов в высокопроницаемых толщах и предпосылки интенсивного вторичного рудогенеза.

Однородные и высокопроницаемые слои в сочетании с дисперсным оруденением на объекте исследования предполагают оптимизацию режима выщелачивания с учетом достижения приемлемых объемов добычи урана, с одной стороны, и предотвращения массопереноса, с другой [12].

На месторождении Моинкум массоперенос преимущественно вертикальный, ярко выраженный, и может дополнительно усиливаться под воздействием высоких температур, повышения концентрации раствора и увеличения (вплоть до 50 м³/ч и выше) скоростей фильтрации [13, 14].

Для нивелирования данной проблемы существуют следующие возможности снижения интенсивности массопереноса за счет регулирования кинетических параметров выщелачивания [14–16].

Нами был предложен метод оптимизации добычи урана в хорошо проницаемых однородных толщах гидрогенных месторождений урана, апробированный на месторождении Моинкум (технологический блок X, скв. 1–4).

В основе предложенного метода лежит представление о кинетическом диффузном характере массопереноса с допущением относительной стационарности давления и температур, которые поддерживаются в соответствии с режимом выщелачивания.

Скорость выщелачивания определяется как диффузным, так и конвективным массопереносом. Взаимосвязь конвективного и диффузного переноса отражена в дифференциальном уравнении конвективной диффузии:

$$\frac{dC}{d\tau} + \omega_x \frac{dC}{dx} = D,$$

где $\frac{dC}{d\tau}$ – изменение концентрации компонента в элементе объема за единицу времени; $\frac{dC}{dx}$ – скорости потока в вертикальном направлении; ω_x – массовая доля растворенного вещества в долях единицы.

Скорость внешней диффузии на единицу объема реагирующей смеси можно определить по первому закону Фика: скорость диффузии пропорциональна коэффициенту молекулярной диффузии, поверхности переноса и градиенту концентрации.

В силу того, что химическое сопротивление при стационарном процессе ничтожно, скорость реакции определяется внешней и внутренней диффузией по формуле:

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{C_* F}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}}, \quad (1)$$

где $\frac{\delta_1}{D_1}$ – диффузное сопротивление (внешнее); $\frac{\delta_2}{D_2}$ – диффузное сопротивление (внутреннее); $\frac{1}{K}$ – химическое сопротивление; K – константа скорости прямой химической реакции; δ – толщина диффузного слоя, м; F – поверхность реагирования, м²; $\frac{dC}{d\tau}$ – скорость выщелачивания; d – толщина диффузионного слоя; C – концентрация выщелачивающего агента в объеме раствора и на внешней границе диффузионного слоя, моль/м³; D_1, D_2 – коэффициенты молекулярной диффузии в порах и твердом продукте соответственно, м²/с [3. С. 123–127].

В свою очередь, коэффициент внутренней диффузии определяется температурным режимом и вязкостью раствора:

$$D = \frac{T}{N_a} * \frac{1}{3\pi\mu d}, \quad (2)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии; T – температура; μ – вязкость раствора; N_a – число Авогадро; d – диффузная пленка Нернста, мм.

На месторождении Моинкум диффузная пленка Нернста составляет порядка 0,003 мм [3. С. 127–129; 17].

Далее мы преобразовали процесс из стационарного в динамический, в соответствии с законом Дарси, введя допущение о том, что скорость выщелачивания в большей степени определяется скоростью диффузии, чем скоростью химической реакции:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DFdC}{dx}, \quad (3)$$

где $\frac{dN}{dt}$ – количество раствора, продифундированного к реагирующей поверхности в единицу времени; D – коэффициент молекулярной диффузии; F – площадь фильтрации, м; d – толщина диффузного слоя, мм; C – концентрация раствора, моль/м³.

Так как скорость выщелачивания прямо пропорциональна температуре и обратно пропорциональна вязкости, а количество раствора численно равно коэффициенту фильтрации, расчет скорости массопереноса может быть произведен по формуле:

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{DFdC}{d}, \quad (4)$$

где $\frac{dC}{d\tau}$ – скорость выщелачивания – скорость массопереноса, м/с; D – коэффициент молекулярной диффузии; F – площадь фильтрации, м²; d – толщина диффузного слоя, мм; C – концентрация раствора, моль/м³ [3. С. 134–135].

Вышеприведенная модель позволяет произвести оптимизацию параметров режима выщелачивания исходя из специфики геолого-геофизических условий месторождения. При расчете принимается допущение, согласно которому при условиях выщелачивания на месторождении pH > 1, соответственно, образуется трисульфатный комплекс анионов уранила, константа которого равна 2500 [18, 19]. Площадь, охваченная диффузными процессами, принята за интервал растекания вниз, поскольку именно вертикальный массо-

перенос способствует риску вторичного рудогенеза в условиях значительной однородности и высокой проницаемости [20–22].

Предложенное нами оптимизационное решение предполагает снижение скорости диффузии за счет повышения вязкости раствора.

Табл. 1 отражает текущие и предлагаемые параметры режима выщелачивания.

Таблица 1. Сопоставление текущих и предлагаемых параметров режима выщелачивания для скважинного фонда месторождения Моинкум

Table 1. Comparison of current and proposed parameters of leaching mode for the boreholes of the Moinkum field

| Наименование показателя Name of indicator | Значения/Values | |
|--|-------------------|------------------------------|
| | Исходные Input | Рекомендуемые Recommended |
| Вязкость раствора, мПа*с Solution viscosity, mPa*s | 19,7...21 | 21–23 |
| Скорость фильтрации, м ³ /с Filtration velocity, m ³ /s | 10,6...54,4 | 10,6...27,5 |
| Концентрация раствора Solution concentration, % | 1,5...1,7 | 1,7 |
| Напорное давление, мПа Head pressure, MPa | 193,9 | 185,5 |

Предложенные параметры вязкости, давления и скорости фильтрации направлены на снижение интенсивности диффузно-инфильтрационного массопереноса в нижележащие интервалы, что способствует повышению эффективности процесса выщелачивания в условиях дисперсного оруденения [21].

Разработанная модель оптимизации режима выщелачивания была использована для оптимизационных решений на скв. 1–4 технологического блока X месторождения Моинкум. При расчете оптимизированных параметров, наряду с ранее упомянутыми исходными условиями и допущениями, в учет также принимались такие характеристики, как глинистость, показатели проницаемости и пористости породы, характеристики раствора (табл. 2).

Таблица 2. Дополнительные показатели для расчета оптимизированного режима выщелачивания на опытных скв. 1–4

Table 2. Additional indicators for calculating the optimized leaching regime for pilot boreholes 1–4

| Наименование показателя Name of indicator | Значение Value |
|---|-------------------|
| Дебит раствора, м ³ /ч/Solution debit, m ³ /h | 8,5...14,2 |
| Проницаемость рудовмещающей породы, мкм Ore-bearing rock permeability, μm | 0,1...0,5 |
| Пористость/Porosity, % | 26–28 |
| Глинистость/Clay content, % | 19,4...20 |
| Плотность раствора, кг/м ³ /Solution density, kg/m ³ | 1007 |
| Молярная концентрация раствора, моль/м ³ Solution molar concentration, mol/m ³ | 7000 |

На основании разработанной модели (уравнения (1)–(4)) были установлены оптимальные скорости диффузии на опытных скважинах месторождения (табл. 3).

Таблица 3. Оптимальные значения коэффициента внешней диффузии и скорости диффузного массопереноса

Table 3. Found values of the coefficient of external diffusion and the rate of diffuse mass transfer

| № скважины Borehole no | Коэффициент внешней диффузии, D External diffusion coefficient, D | | Скорость диффузии, νD Diffusion velocity, νD | |
|---------------------------|--|---|---|---|
| | Исходное значение Input value | Значение, рассчитанное исходя из рекомендаций Value calculated according the recommendations | Исходное значение Input value | Значение, рассчитанное исходя из рекомендаций Value calculated according the recommendations |
| | 1 | $8,46^{(-10)}$ | $7,72^{(-10)}$ | $6,82^{(-17)}$ |
| 2 | $3,309^{(-10)}$ | $7,72^{(-10)}$ | $2,67^{(-18)}$ | $6,23^{(-17)}$ |
| 3 | $9,014^{(-10)}$ | $8,45^{(-10)}$ | $8,52^{(-17)}$ | $7,99^{(-17)}$ |
| 4 | $9,01^{(-10)}$ | $8,45^{(-10)}$ | $7,27^{(-17)}$ | $6,82^{(-17)}$ |

Вышеприведенные расчеты демонстрируют снижение скорости диффузии, что нивелирует скорость массопереноса на 8,6–10 %. Это позволяет снизить интенсивность техногенного рудогенеза, что препятствует увеличению площади вторичного оруденения на интервалах ниже границы закисления.

На графике (рис. 2) отражена зависимость изменения скорости массопереноса от скорости фильтрации и концентрации раствора по результатам апробации модели с учетом особенностей выбранных объектов скважинного фонда технологического блока X № 1–4.

Область оптимальных скоростей фильтрации, исходя из данных графика, находится в диапазоне 10–27 м³/сут, что коррелирует с рекомендуемыми значениями.

Далее представлена зависимость скорости массопереноса от вязкости технологического раствора в процессе выщелачивания в результате оптимизационного моделирования (рис. 3).

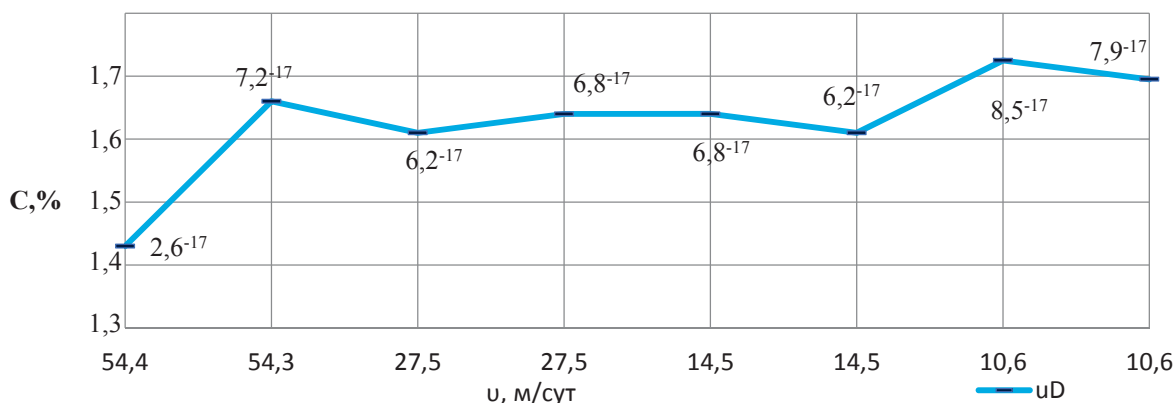


Рис. 2. Зависимость скорости массопереноса от скорости фильтрации и концентрации раствора

Fig. 2. Dependence of mass transfer rate on filtration rate and solution concentration

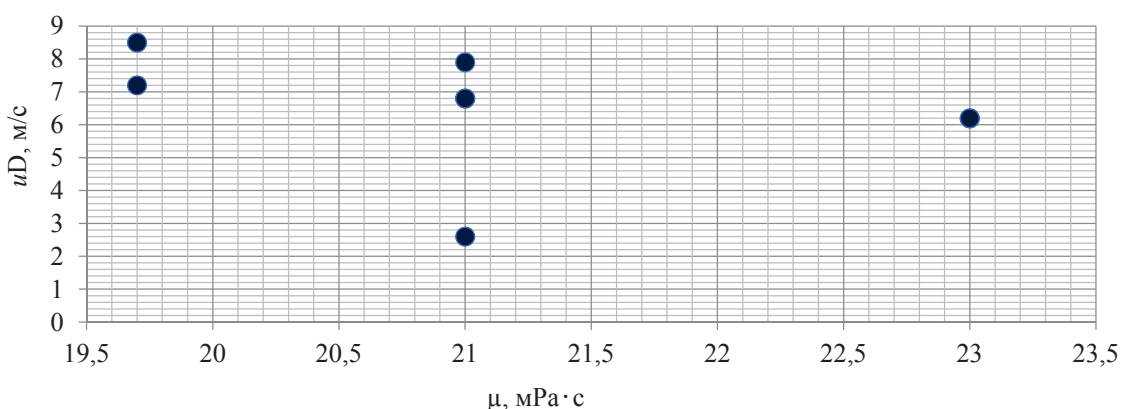


Рис. 3. Изменение скорости массопереноса в зависимости от динамической вязкости раствора на месторождении Моинкум

Fig. 3. Change in the rate of mass transfer depending on the dynamic viscosity of the solution at the Moinkum deposit

Область оптимальной вязкости по скв. 1–4 определяется диапазоном 19,5–21 мПа·с.

Результаты оптимизационного моделирования указывают на снижение скорости массопереноса по скважинам в среднем на 28 %. Некоторое сокращение скорости диффузного процесса обуславливает также повышение времени контакта руды с выщелачивающим

раствором и, соответственно, способствует увеличению извлекаемости на выходе с 58–63 до 61–68 %.

Полученные в ходе оптимизационного моделирования данные численно практически идентичны параметрам, предложенным для оптимизации режима выщелачивания, что подтверждает целесообразность предложенного метод.

Заключение

Предложенная модель оптимизации режима выщелачивания сформирована с учетом геолого-физической обстановки месторождения Моинкум, характеризующейся выдержанным песчаным репером. В условиях однородности и в целом высокой проницаемости рудовмещающих пород наибольший риск снижения продуктивности выщелачивания несет в себе процесс техногенного рудогенеза на нижележащих интервалах, который протекает достаточно интенсивно в связи с высокими скоростями фильтрации, используемыми в условиях дисперсного и бедного оруденения. Однако данное явление одновременно несет в себе и определенный потенциал для повышения добычи урана на месторождении при условии оптимизации процесса выщелачивания.

В сочетании с высокой в целом и однородной проницаемостью хорошо отсортированных песчаников высокие скорости создают благоприятные условия для непродуктивного массопереноса в нижележащие слои. Существенное повышение скорости фильтрации может привести к сокращению площади диффузии раствором и падению концентрации урана на дебете, либо вовсе сформировать невыщелаченные участки. Поэтому в данных условиях нами рекомендовано незначительное уменьшение скорости фильтрации в пределах оптимальных диапазонов в сочетании с увеличением вязкости раствора для снижения скорости диффузного массопереноса. Предложенная оптимизационная модель показала свою эффективность на объектах скважинного фонда месторождения Моинкум за счет возможности снизить скорости диффузного массопереноса в нижележащие слои и увеличить площадь охвата руды диффузными процессами, тем самым увеличив извлекаемость руды на 3–5 %.

Предложенная оптимизационная модель соизмерима с техническими и производственными возможностями, не требует существенных дополнительных затрат и не влечет усиления экологических и финансовых рисков, что крайне важно в современных реалиях отработки месторождений.

Тем не менее предложенная оптимизационная модель имеет и ограничения. В первую очередь, при не-

однородности рудовмещающих пород по фильтрационным свойствам, а также при морфолитологической сложности применение модели и предложенных оптимизационных решений неэффективно и технически трудноосуществимо [23]. Кроме того, ограничениями применения на месторождениях, удовлетворяющих критериям по однородности и выдержанности пород, служат выявленные особые условия:

- выраженные кольматационные процессы;
- высокая кавернозность;
- высокая карбонатность;
- глинистость свыше 40 %;
- присутствие петрохимических факторов осложненности.

При выявлении данных условий снижение скорости диффузного массопереноса и повышение вязкости раствора будет способствовать:

- усилению кольматационных процессов;
- перегрузке откачного оборудования;
- увеличению площади неотработанных пород [24].

Тем не менее оптимизационные решения могут быть использованы в качестве алгоритма для разработки и детализации подходов к интенсификации добычи урана на месторождениях, геолого-технологические условия которых отличны от объектов скважинного фонда месторождения Моинкум.

Предложенные оптимизационные решения не претендуют на всеохватывающий и инновационный характер, поскольку область их применения ограничена геолого-технологическими условиями добычи урана на гидрогенных месторождениях с высокопроницаемым песчаным репером. Результаты моделирования на опытных объектах месторождения Моинкум показали, что предложенный оптимизированный режим выщелачивания на основании регулирования скорости диффузного массопереноса эффективен на месторождениях с выдержанными и высокопроницаемыми рудовмещающими породами, предотвращает риски вторичного рудогенеза и повышает эффективность добычи урана за счет увеличения времени воздействия на рудоносную толщу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковцев Г.А. Геолого-промышленные типы урановых месторождений стран СНГ. – М.: Изд-во ВИМС, 2008. – 72 с.
2. Носков М.Д. Добыча урана методом скважинного подземного выщелачивания. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2010. – 83 с.
3. Ушева Н.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 135 с.
4. Bassiouni Z. Geophysics and geosequestration. Part II. C. 11: Well Logging. – Cambridge: Cambridge University Press, 2019. – 14 p.
5. Прогноз литологического состава баженовской свиты на основе комплексной интерпретации геологических и геофизических материалов / М.А. Фомин, Е.А. Костырева, С.В. Рыжкова, Р.М. Сайтов, И.С. Сотнич, В.Г. Эдер // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 154–167.
6. Технологический регламент проведения геофизических исследований. – Нур-Султан: АО «НАК Казатомпром», 2021. – 21 с.
7. Отчет по глубинному геологическому картированию мезозойско-кайнозойского чехла Чу-Сарысуйской депрессии. – Алматы: Волковгеология, 2012. – 160 с.
8. Данные по комплексному геофизическому исследованию скважинного фонда месторождения Моинкум. – Нур-Султан: АО НАК Казатомпром, 2019. – 76 с.
9. Сводный отчет по опробованию и испытанию ядерных проб месторождении Моинкум. – Нур-Султан: Изд-во АО НАК Казатомпром, 2014. – 58 с.
10. Геологические колонки по скважинам в масштабе 1:500. – Нур-Султан: АО НАК Казатомпром, 2018. – 18 с.
11. Анализ параметра пористости с привлечением элементов региональной петрофизики (электрофации) и типа глинистости / И.Б. Ратников, Р.С. Шулга, Е.А. Романов, С.Н. Бастриков // Свойства горных пород. Геомеханика и геофизика. Горные науки и технологии. – 2016. – № 2. – С. 50–62
12. Increasing of filtration characteristics of ore bodies in borehole uranium mining / B. Rakishev, Zh. Kenzhetayev, A. Shampikova, B. Toktaruly // Materials of II International Conference Essays of Mining Science and Practice. EDP Sciences. 2020. URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016800014> (дата обращения 02.07.2022).
13. Full-scale pore size distribution features of uranium-bearing sandstone in the northwest of Xinjiang, China / S. Zeng, H. Li, N. Zhang, B. Sun, J. Li, Y. Liu // Royal Society Publishing. –

2021. – № 5. – P. 2–14. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.202036> (дата обращения 01.07.2022).
14. Edwards C. Underground milling of high-grade uranium ore // Proceedings of an International Symposium Organized by the International Atomic Energy Agency. – Vienna, 2009. – P. 151–160.
15. Bai H. Geological characteristics and control mechanism of uranium enrichment in coal-bearing strata in the Yili Basin, Northwest China – implications for resource development and environmental protection // American Chemical Society: ACS Omega. – 2022. – № 7. – P. 5453–5479
16. Fractal kinetic characteristics of hard-rock uranium leaching with sulfuric acid / S. Zeng, J. Li, K. Tan, S. Zhang // Royal Society Publishing. – 2018. – № 5. – P. 2–13. URL: <https://doi.org/10.1098/rsos.180403> (accessed 02.07.2022).
17. Алибаева К.А. Численное исследование путей повышения выработки месторождения при добыче минералов методом подземного выщелачивания: дис. PhD. – Алматы, 2013. – 79 с.
18. Sandstone-hosted uranium deposits as a possible source for critical elements: the Eureka mine case, Castell-Estado, Catalonia / M. Castillo-Oliver, J.C. Melgarejo, L. Torró, C. Villanova-de-Benavent, M. Campeny, Y. Diaz-Acha, S. Amores-Casals, J. Xu, J. Proenza, E. Tauler // Minerals. Mineral Geochemistry and Geochronology Mineral Deposits of Critical Elements. – 2020. – № 1. – P. 2–34.
19. Дутова Е.М., Кузеванов К.И., Кузеванов К.К. Гидродинамическое обоснование изменений гидрогеохимических условий Стрежевского месторождения подземных вод (Томская область) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 9. – С. 204–220.
20. Подрезов Д.Р. Разработка и идентификация моделей оценки запасов рудника подземного скважинного выщелачивания урана: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2021. – 175 с.
21. Characteristics of sandstone-type uranium mineralization in the Hangjinqi region of the northeastern Ordos Basin: clues from clay mineral studies / Q. Zhu, J. Li, G. Li, S. Wen, R. Yu, C. Tang, X. Feng, X. Liu // Ore Geology Reviews. – 2022. – № 11. – P. 215–277.
22. Математическое моделирование пластовых систем: методическое указание/ под ред. М.М. Максимова. – Тюмень: Изд-во ОАО СургутНИПИнефть, 2016. – 211 с.
23. Физика пласта / Т.Б. Кочина, В.Н. Спиридонова, Н.Н. Родионцев, И.А. Круглов. – Нижневартовск: Изд-во Нижневартовского государственного университета, 2017. – 214 с.
24. Борхович С.У., Пчелников И.В., Колесова С.Б. Подземная гидромеханика. – Ижевск: Изд-во Удмуртского Университета, 2017. – 176 с.

Поступила: 02.12.2022 г.

Прошла рецензирование: 03.02.2023 г.

Информация об авторах

Бейсекеев Е.Ш., аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; главный менеджер, АО «НАК Казатомпром».

Язиков Е.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Воронцов П.Ю., аспирант кафедры геологии, поисков и разведки месторождений полезных ископаемых Уральского государственного горного университета.

Дуйсебаева Т.С., докторант факультета химии и химической технологии Казахского Национального Университета имени Аль-Фараби.

UDC 622.775

OPTIMIZATION OF LEACHING MODE IN HYDROGENIC URANIUM DEPOSITS WITH HIGH PERMEABILITY SAND BENCHMARK

Yermek Sh. Beisekeyev^{1,2},
yermek_f-81@mail.ru

Egor G. Yazikov¹,
yazikoveg@tpu.ru

Pavel Yu. Vorontsov³,
pashen007@mail.ru

Tolkyn S. Duysebayeva⁴,
Tolkynsd@yandex.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² NAC Kazatomprom JSC,
17/12, Syganak street, Astana, 010000, Kazakhstan.

³ Ural State Mining University,
30, Kuibyshev street, Yekaterinburg, 620144, Russia.

⁴ Kazakh National University named after Al-Farabi,
71, al-Farabi avenue, Almaty, 050000, Kazakhstan.

The relevance of the study is caused by the increase in the volume of uranium production at the deposits of the hydrogen type, the most common type on the territory of both the Republic of Kazakhstan. At the present stage there is a need to optimize the in-situ leaching to increase uranium ore extraction.

The goal of the research is to substantiate the possibility of optimizing the regulation of the in-situ leaching mode at uranium deposits with a mature sandy benchmark and high permeability by reducing the rate of diffuse mass transfer to increase recoverability and prevent secondary ore genesis.

Objects: boreholes logs and laboratory data of boreholes of block X of the Moinkum deposit of the Chu-Sarysu uranium ore province.

Methods: physical and mathematical modeling, induction logging, gamma ray logging, caliper logging, temperature logging, correlation and analysis of log data using Curve Editor, GIK. The hardware includes PIK-50, KSP-43 instruments, NS caliper, TEG electro thermometer, logging station, BSK interface and switching unit.

Results. Data of electric logging, gamma ray logging, and thermometry and caliper log data of the boreholes of block X of the Moinkum deposit, obtained by resistivity logging, intrinsic polarization potential logging and induction logging methods were correlated with subsequent analysis. The geological and technological conditions of ore extraction are revealed on the basis of the analysis. The features of mineralization and patterns of technogenic impact on the ore-bearing rock are analyzed. Optimization solutions were developed for intensification of ore extraction and control of secondary technogenic ore genesis based on the permeability factors of the rocks of the ore-bearing strata. The feasibility of controlling the diffusion rate in leaching by changing the thermo baric regime and the viscosity of the solution at the experimental boreholes of the Moinkum deposit of the Chu-Sarysu uranium ore province was proved. The paper introduces the method for calculating the optimal parameters of the leaching mode based on the characteristics of diffusion in rocks with different permeability.

Key words:

geophysical surveys, leaching mode, uranium mining by in-situ leaching, in-situ leaching, control of uranium mining, mining at hydrogenous deposits, uranium mining optimization.

REFERENCES

- Mashkovcev G.A. *Geologo-promyshlennye tipy uranovykh mestorozhdeniy stran SNG* [Geological and industrial types of uranium deposits of the CIS countries]. Moscow, VIMS Publ., 2008. 72 p.
- Noskov M.D. *Dobycha urana metodom skvazhinnogo podzemnogo vyshhelachivaniya* [Extraction of uranium by the method of borehole underground leaching]. Seversk, National Research Nuclear University MEPhI Publ., 2010. 83 p.
- Usheva N.V. *Matematicheskoe modelirovanie khimiko-tekhnologicheskikh protsessov* [Mathematical modeling of chemical-technological processes]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2014. 135 p.
- Bassiouni Z. *Geophysics and geosequestration. Part II. C. 11: Well Logging*. Cambridge, Cambridge University Press, 2019. 14 p.
- Fomin M.A., Kostyreva E.A., Ryzhkova S.V., Saitov R.M., Sotnich I.S., Eder V.G. Prediction of the lithological composition of the Bazhenov Formation based on the integrated interpretation of geological and geophysical materials. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, no. 1, pp. 154–167. In Rus.
- Tekhnologicheskii reglament provedeniya geofizicheskikh issledovaniy* [Technological regulations for geophysical research]. Nur-Sultan, NAC Kazatomprom JSC Publ., 2021. 21 p.
- Otchet po glubinnomu geologicheskomu kartirovaniyu mezozoysko-kaynozoykskogo chekhla Chu-Sarysuyskoy depressii* [Report on deep geological mapping of the Mesozoic-Cenozoic cover of the Chu-Sarysu depression]. Almaty, Volkovgeology Publ., 2012. 160 p.
- Daniye po kompleksnomu geofizicheskomu issledovaniyu skvazhinnogo fonda mestorozhdeniya Moinkum* [Data on a comprehensive geophysical survey of the borehole's stock of field]. Nur-Sultan, JSC NAC Kazatomprom Publ., 2019. 76 p.

9. *Svodnyy otchet po oprobovaniyu i ispytaniyu kernovykh prob mestorozhdeniya Moinkum* [Consolidated report on sampling and testing of core samples of Moinkum field]. Nur-Sultan, JSC NAC Kazatomprom Publ., 2014, 58 p.
10. *Geologicheskie kolonki po skvazhinam v masshtabe 1:200* [Geological columns for boreholes on a scale of 1:200]. Nur-Sultan, JSC NAC Kazatomprom Publ., 2018. 18 p.
11. Ratnikov I.B., Shulga R.S., Romanov E.A., Bastrikov S.N. Analysis of the porosity parameter with the involvement of elements of regional petrophysics (electrofacies) and clay type. *Properties of rocks. Geomechanics and geophysics. Mining sciences and technologies*, 2016, no. 2, pp. 50–62. In Rus.
12. Rakishev B., Kenzhetayev Zh., Shampikova A., Toktaruly B. Increasing of filtration characteristics of ore bodies in borehole uranium mining. *Materials of II International Conference Essays of Mining Science and Practice. EDP Sciences*, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016800014> (accessed 2 July 2022).
13. Zeng S., Li H., Zhang N., Sun B., Li J., Liu Y. Full-scale pore size distribution features of uranium-bearing sandstone in the northwest of Xinjiang, China. *Royal Society Publishing*, 2021, no. 5, pp. 2–14. Available at: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.202036> (accessed 1 July 2022).
14. Edwards C. Underground milling of high-grade uranium ore. *Proceedings of an International Symposium Organized by the International Atomic Energy Agency*. Vienna, 2009. pp. 151–160.
15. Bai H. Geological characteristics and control mechanism of uranium enrichment in coal-bearing strata in the Yili Basin, Northwest China – implications for resource development and environmental protection. *American Chemical Society, ACS Omega*, 2022, no. 7, pp. 5453–5479.
16. Zeng S., Li J., Tan K., Zhang S. Fractal kinetic characteristics of hard-rock uranium leaching with sulfuric acid. *Royal Society Publishing*, 2018, no. 5, pp. 2–13. Available at: <https://doi.org/10.1098/rsos.180403> (accessed 2 July 2022).
17. Alibaeva K.A. *Chislennoe issledovanie putey povysheniya vyrabotki mestorozhdeniya pri dobyche mineralov metodom podzemnogo vyshchelachivaniya*. PhD [Numerical study of ways to increase the production of a deposit during the extraction of minerals by the method of underground leaching. PhD]. Almaty, 2013. 79 p.
18. Castillo-Oliver M., Melgarejo J.C., Torró L., Villanova-de-Benavent C., Campeny M., Díaz-Acha Y., Amores-Casals S., Xu J., Proenza J., Tauler E. Sandstone-hosted uranium deposits as a possible source for critical elements: the Eureka mine case, Castell-Estao, Catalonia. *Minerals. Mineral Geochemistry and Geochronology Mineral Deposits of Critical Elements*, 2020, no. 1, pp. 2–34.
19. Dutova E.M., Kuzevanov K.I., Kuzevanov K.K. Hydrodynamic substantiation of changes in the hydrogeochemical conditions of the Strezhevsky groundwater deposit (Tomsk region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 9, pp. 204–220. In Rus.
20. Podrezov D.R. *Razrabotka i identifikatsiya modeley otsenki zapasov rudnika podzemnogo skvazhinnogo vyshchelachivaniya urana*. Dis. Kand. nauk [Development and identification of models for assessing the reserves of a mine of underground borehole leaching of uranium. Cand. Diss.]. Moscow, 2021. 175 p.
21. Zhu Q., Li J., Li G., Wen S., Yu R., Tang C., Feng X., Liu X. Characteristics of sandstone-type uranium mineralization in the Hangjinqi region of the northeastern Ordos Basin: clues from clay mineral studies. *Ore Geology Reviews*, 2022, no. 11, pp. 215–277.
22. *Matematicheskoe modelirovanie plastovykh sistem* [Mathematical modeling of reservoir systems]. Tyumen, OJSC SurgutNIPIneft Publ., 2016. 211 p.
23. Kochina T.B., Spiridonova V.N., Rodiontsev N.N., Kruglov I.A. *Fizika plasta* [Reservoir physics]. Nizhnevartovsk, Nizhnevartovsk State University Publ., 2017. 214 p.
24. Borkhovich S.U., Pchelnikov I.V., Kolesova S.B. *Podzemnaya gidromekhanika* [Underground hydromechanics]. Izhevsk, Udmurt University Publ., 2017. 176 p.

Received: 2 December 2022.

Reviewed: 3 February 2023.

Information about the authors

Yermek Sh. Beisekeyev, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University; manager, NAC Kazatomprom JSC.

Egor G. Yazikov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Pavel Yu. Vorontsov, postgraduate student, Ural State Mining University.

Tolkyn S. Dusebayeva, doctoral student, Kazakh National University named after Al-Farabi.

УДК 553.04:553.463:622.013

ОБЗОР МИРОВОГО РЫНКА ВОЛЬФРАМА. ЧАСТЬ 1. МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА И ДОБЫЧА

Боярко Григорий Юрьевич¹,
gub@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения проблем весьма изменчивого мирового рынка вольфрамового сырья.

Цель: изучение состояния мировой минерально-сырьевой базы вольфрама и его добычи, оценка критичности мирового предложения вольфрамового сырья.

Методы: контент-анализ информации по динамике добычи вольфрамового сырья, а также по сведениям о его запасах и ресурсах, собранных из открытых источников.

Результаты. За период с 1913 по 2020 гг. в мире было добыто 3,9 млн т вольфрама. Объемы мировой добычи увеличились с 4–7 тыс. т/год в 1913–1915 гг. до 75–90 тыс. т/год в 2011–2020 гг. Лидирует в производстве вольфрамовой продукции Китай, поставивший до 1980-х годов 25–35 % от мирового производства вольфрамового сырья, а с 1983 г. занявший главенствующее положение в предложении вольфрамовых продуктов (75–85 %). Россия поставляет 5–10 % мирового предложения вольфрамовых концентратов. Появились новые страны-поставщики вольфрамового сырья: Вьетнам (до 6,5 % от мирового предложения), Монголия, Руанда, Зимбабве. В XXI в. в условиях высоких цен на вольфрамовые продукты наметилась тенденция реанимации старых производств добычи вольфрама в Британии, Испании, Боливии, Австралии, Канаде, Мьянме, рассматривается проект возобновления работы Тырнаузского ГОКа в России. Имеющихся в мире подготовленных запасов (3,66 млн т W) и прогнозных ресурсов (10,92 млн т W) вольфрамового сырья хватит более чем на 70 лет при текущем уровне потребления. Из них 32,7 % запасов и 57,5 % потенциальных ресурсов приходятся на Китай. В нем находятся пять из десяти крупнейших в мире месторождений вольфрама. Значительными запасами и прогнозными ресурсами вольфрама обладают Россия, Казахстан, Канада и Боливия. Возможны открытия новых месторождений на малоизученных территориях Мьянмы, Монголии и Индии в Азии, Конго, Руанды, Бурунди и Зимбабве в Африке. Ввиду значительной доли мирового производства вольфрамового сырья и весьма высокой доли мировой торговли вольфрамовыми продуктами от их производства в одной стране – Китае, и вольфрамовое сырье, и другие товарные продукты вольфрама в обозримом будущем будут продолжать оставаться критическими товарами в промышленно развитых странах.

Ключевые слова:

Вольфрам, минерально-сырьевая база, запасы, прогнозные ресурсы, добыча из месторождений, вторичное сырье, Китай.

Введение

Мировое производство вольфрамового сырья, несмотря на достаточно большие объемы производства (до 90 тыс. т/год первичного предложения и до 20 тыс. т/год вторичного выпуска при переработке отходов), отличается сложностью рыночных отношений, обусловленным доминированием предложения сырья из одной страны (Китая) и значительными динамическими изменениями объемов спроса и предложения вольфрамовых продуктов в последние 50 лет. В 1990-е гг. произошло резкое сокращение спроса на вольфрамовые продукты в военной сфере, сменились приоритеты товаров в торговле вольфрамовым сырьем, сократилась роль России на вольфрамовом рынке на фоне стагнации российской экономики. В 2000-е и 2010-е гг. произошел бурный рост спроса и предложения вольфрамовых товарных продуктов ввиду экспоненциального наращивания возможностей китайской промышленности, и это сопровождалось динамическими изменениями мирового рынка вольфрамовых продуктов. Требуется оценить состояние мировой минерально-сырьевой базы вольфрама, произвести анализ динамики мирового рынка множественности товарных вольфрамовых продуктов (вольфрамовых руд и концентратов, паравольфрамата аммония, ферровольфрама, вольфрама металлического, карбида вольфра-

ма, вольфрамовых отходов и скрапа) и определить уровень критичности вольфрамовых товаров с позиции их спроса и предложения.

Методы исследования

С целью изучения мирового рынка вольфрамовых продуктов были обработаны данные по мировой добыче вольфрамового сырья за период 1913–2020 гг., по динамике мировых цен на вольфрамовые продукты. Для показателей объемов добычи за базовый вариант брались данные Британской геологической службы (British Geological Survey, BGS) [1], имеющиеся для всего изучаемого периода. Они сравнивались с данными Геологической службы США (U.S. Geological Survey, USGS) за 1930–2020 гг. [2], информационной службы ООН (UN) за 1988–2019 гг. [3], а также другими национальными источниками, включая доклады Федерального агентства недропользования России [4]. При наличии различий с данными BGS в сводке данных выставлялись сведения национальных источников или данные, присутствующие сразу в двух источниках (USGS и UN). Ввиду различий представления информации по единицам измерений производства вольфрамовых продуктов (метрических и коротких тонн, 1000 фунтов, пересчетов объемов продуктов на 100 % W) объемы их товарных

потоков приведены к метрическим тоннам, а для оценки запасов и исторического производства вольфрамовых концентратов и руд по странам – в тоннах 100 % W. Данные по объемам запасов и прогнозных ресурсов отдельных стран оценивались по величинам наиболее поздних данных Информационно-аналитического центра «Минерал» [5], Исследовательской группы «ИнфоМайн» [6] и Геологической службы США [2], скорректированных на объемы добычи (погашения запасов) и объявленных приростов запасов в результате национальных геологоразведочных работ, вплоть до состояния на 2020 г. Запасы и ресурсы вольфрама по отдельным месторождениям приводятся на основе данных бюллетеней и обзоров Геологической службы США [2], а также из национальных источников информации, в т. ч. по России – по докладом Федерального агентства недропользования России [4] с пересчетом на 100 % W.

Обзор мировой добычи вольфрамового сырья

За период с 1913 по 2020 гг. в мире было добыто 3,9 млн т вольфрамовых концентратов в пересчете на содержащийся в них W (рис. 1). От уровня добычи 4–7 тыс. т/год в 1913–1915 гг. поставки вольфрамово-

го сырья выросли до 75–90 тыс. т/год в 2011–2020 гг. (рис. 2, а) с темпом прироста +2,9 %/год.

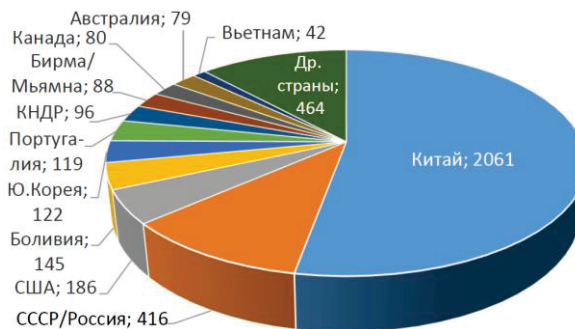


Рис. 1. Накопленная за 1913–2020 гг. добыча вольфрама по странам мира, тыс. т, в пересчете на 100 % W. Составлено по данным Геологических служб Британии [1] и США [2], информационной службы ООН [3]

Fig. 1. Accumulated for 1913–2020 tungsten production by countries of the world, thousand tons, in terms of 100 % W. Compiled according to the Geological Services of Britain [1] and the USA [2], the UN Information Service [3]

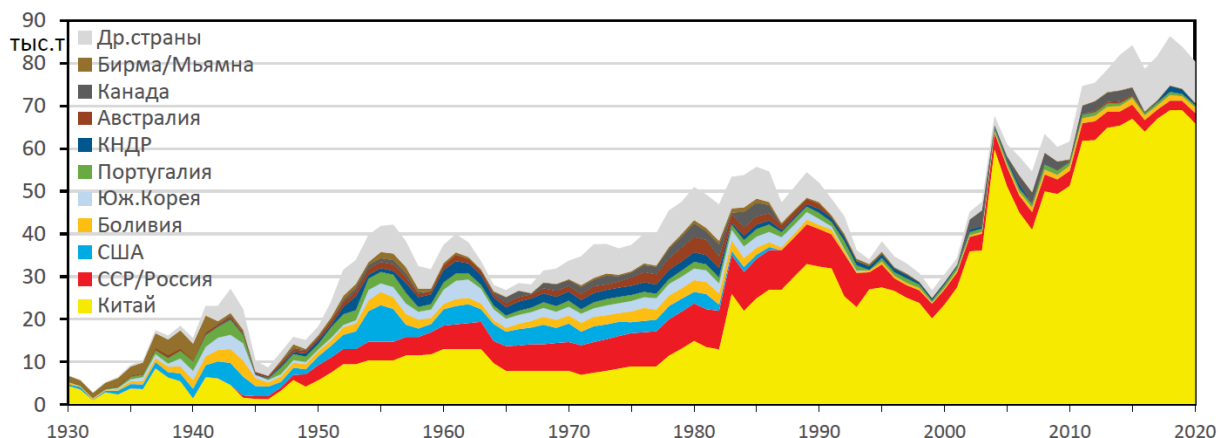


Рис. 2. Динамика мирового объемов производства вольфрамовых концентратов по странам-лидерам накопленной добычи за 1930–2020 гг. (в пересчете на тонны содержащегося в концентратах вольфрама). Составлено по данным Геологических служб Британии [1] и США [2], информационной службы ООН [3]

Fig. 2. Dynamics of global production volumes of tungsten concentrates by the leading countries of accumulated production for 1930–2020 (in terms of tons of tungsten contained in concentrates). Compiled according to the Geological Services of Britain [1] and the USA [2], the UN Information Service [3]

В настоящее время динамика изменений объемов производства вольфрамового сырья зависит в первую очередь от его добычи в Китае, но в 1930–1940 гг. имела место значимая доля производства вольфрамовых руд в Бирме (ныне – Мьянме), в 1940–1985 гг. – в США, а в 1949–2004 гг. – в СССР/России. К 1960-м гг. в связи с выработкой богатых руд произошло значительное сокращение поставок вольфрамовых концентратов из Бирмы (Мьянмы). В конце 1980-х гг. ввиду роста предложения вольфрамового сырья из Китая было сокращено производство (вплоть до полного

прекращения) в США, Южной Корее, Таиланде, Канаде, Франции, Аргентине, Бразилии. Из новых участников поставок вольфрамового сырья следует отметить Австрию (с 1975 г.), Монголию (с 1980 г.), Руанду (с 2006 г.), Вьетнам (с 2012 г.) и Британию (с 2015 г.) [7–10]. Увеличивается роль вторичной переработки вольфрамовой продукции из скрапа и лома металлического вольфрама и карбида вольфрама. По оценке Геологической службы США, из вторичных источников получается от 15 до 25 % мирового потребления вольфрамовых продуктов [11].

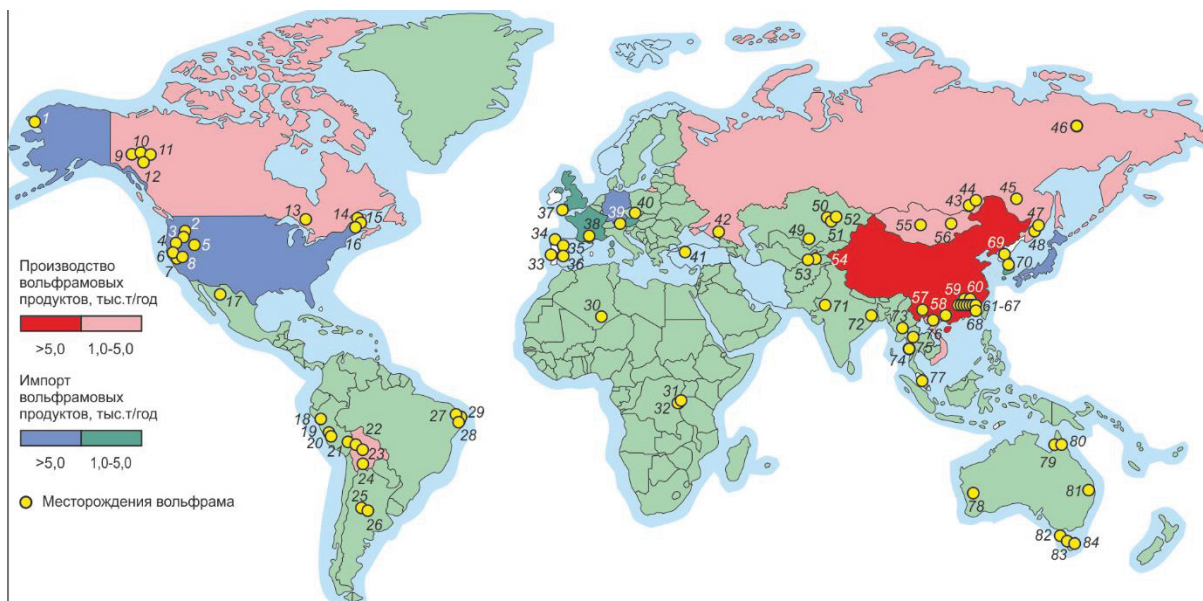


Рис. 3. Карта мира с локализацией вольфрамовых месторождений и стран-лидеров производства вольфрамового сырья и импорта вольфрамовых продуктов. Месторождения вольфрама: 1–8 – США (1 – Лост Ривер, 2 – Браунс Лэйк, 3 – Индиан Спингс, 4 – Милл Сити, 5 – Клаймакс, 6 – Стрейбери, 7 – Паин Крик, 8 – Сearлес Лэйк); 9–16 – Канада (9 – Мар, 10 – Мактунг, 11 – Кантунг, 12 – Логтунг, 13 – Фостунг, 14 – Сиссион Брук, 15 – Барнт Хилл, 16 – Моунт Плезант); 17 – Мексика, Найка; 18–21 – Перу (18 – Пасто Буено, 19 – Морокоча, 20 – Сан Кристобал, 21 – Палка Уанс); 22–24 – Боливия (22 – Болса-Негра, 23 – Чикоте Гранде, 24 – Чойлла); 25–27 – Бразилия (25 – Бодо, 26 – Барра Верде, 27 – Бреджуи); 28, 29 – Аргентина (28 – Лос Авеструз, 29 – Лос Кондорес); 30 – Алжир, Лауни; 31, 32 – Руанда (31 – Ньякабинго, 32 – Гифурве); 33 – Португалия, Панаскуиера; 34–36 – Испания (34 – Санта Комба, 35 – Ла Парилла, 36 – Бармекопардо); 37 – Британия, Хемердон; 38 – Франция, Фумаде; 39 – Австрия, Миттерзилль; 40 – Чехия, Красно; 41 – Турция, Улудаг; 42–48 – Россия (42 – Тырнауз, 43 – Инкурское, 44 – Барун-Нарыньское, 45 – Гетканчик, 46 – Агылкит, 47 – Спокойнинское, 48 – Восток-2); 49–52 – Казахстан (49 – Богуты, 50 – Северный Катпар, 51 – Верхние Кайракты, 52 – Акчатау); 53, 54 – Таджикистан (53 – Чарух-Дайрон, 54 – Майхура); 55, 56 – Монголия (55 – Онгон-Хайрхан, 56 – Югодзир); 57–68 – Китай (57 – Бай Ша По, 58 – Дамингшан, 59 – Янчжулинг, 60 – Хинглуокенг, 62 – Шижуань, 63 – Зюйден Джангхи Регион, 64 – Баошань, 65 – Хуангша, 66 – Шангпинг, 67 – Пангуашань, 68 – Лианхуашань); 69 – КНДР, Маннён; 70 – Южная Корея, Сангдонг; 71, 72 – Индия (71 – Дегана, 72 – Банкура); 73, 74 – Мьяма (73 – Мавчи, 74 – Бассейн Геинца); 75 – Таиланд, Мае Лама; 76 – Вьетнам, Нуи Пхао; 77 – Малайзия, Пулаи; 78–84 – Австралия (78 – Маунт Мулгине, 79 – Вольфрам Камп, 80 – Моунт Карбине, 81 – Торрингтон, 82 – Кинг Айлэнд, 83 – Кара, 84 – Мойна)

Fig. 3. World map with localization of tungsten deposits and leading countries in the production of tungsten raw materials and imports of tungsten products. Tungsten deposits: 1–8 – USA (1 – Lost River, 2 – Browns Lake, 3 – Indian Spings, 4 – Mill City, 5 – Climax, 6 – Strawberry, 7 – Pine Creek, 8 – Searles Lake); 9–16 – Canada (9 – Mar, 10 – Mactung, 11 – Cantung, 12 – Logtung, 13 – Fostung, 14 – Sisson Brook, 15 – Burnt Hill, 16 – Mount Pleasant); 17 – Mexico; 18–21 – Peru (18 – Pasto Bueno, 19 – Morococha, 20 – San Cristobal, 21 – Palca Once); 22–24 – Bolivia (22 – Bolsa Negra, 23 – Chicote Grande, 24 – Tasna); 25–27 – Brazil (25 – Bodo, 26 – Barra Verde, 27 – Brejui); 28, 29 – Argentina (28 – Los Avestruces, 29 – Los Condores); 30 – Algeria, Laouini; 31, 32 – Rwanda (31 – Nyakabingo, 32 – Gifurwe); 33 – Portugal, Panasqueira; 34–36 – Spain (34 – Santa Comba, 35 – La Parilla, 36 – Barmecopardo); 37 – Britain, Hemerdon; 38 – France, Fumade; 39 – Austria, Mittersill; 40 – Czech Republic, Krasno; 41 – Turkey, Uludag; 42–48 – Russia (42 – Tyrnauz, 43 – Inkurskoe, 44 – Barun-Narynskoe, 45 – Getkanchik, 46 – Agylkit, 47 – Spokoyinskoe, 48 – Vostok-2); 49–52 – Kazakhstan (49 – Boguty, 50 – Severny-Katpar, 51 – Verkhnie-Kayraky, 52 – Akchatau); 53, 54 – Tajikistan (53 – Charuh-Dajron, 54 – Maykhura); 55, 56 – Mongolia (55 – Ongon-Khayrkhan, 56 – Yugodzyr); 57–68 – China (57 – Bai Sha Po, 58 – Damingshan, 59 – Yangchuling, 60 – Xingluokeng, 61 – Shizhuyuan, 62 – Southern Jiangxi Region, 63 – Zuiden Janghi Region, 64 – Baoshan, 65 – Huangsha, 66 – Shangping, 67 – Pangushan, 68 – Lianhuashan); 69 – DPRK, Gogsan Mannjon; 70 – Republic of Korea, Sangdong; 71, 72 – India (71 – Degana, 72 – Bankura); 73, 74 – Myamna (73 – Mawchi, 74 – Heinze Basin); 75 – Thailand, Mae Lama; 76 – Vietnam, Nui Phao; 77 – Malaysia, Pulai; 78–84 – Australia (78 – Mount Mulgine, 79 – Wolfram Camp, 80 – Mount Carbine, 81 – Torrington, 82 – King Island, 83 – Kara, 84 – Moina)

На *Китае* приходится 50 % накопленной добычи мирового вольфрамового сырья (2061 тыс. т W). На территории в разработке находятся пять из десяти крупнейших в мире месторождений вольфрама – Шижуань (запасы 502 тыс. т W), Янчжулинг (160 тыс. т W), Хинглуокенг (144 тыс. т W), Даминьшань (116 тыс. т W)

и Тайевгоу (102 тыс. т W), а также более 20 других крупных месторождений (Бай Ша По, Шижуанг, Ляньхуашань, Баошань, Хуангша, Шангпинг и Пангуашань и др.) (рис. 3). Большинство месторождений вольфрама в Китае включают руды высокого качества (со средним содержанием 1–2 % W). Следует отме-

тить, что ресурсная база имеет высокий потенциал открытия новых месторождений вольфрама [12, 13]. В период 1920–1940 гг. Китай был главным мировым источником вольфрама при уровне добычи до 4 тыс. т W (34–57 % от мирового производства) [7]. Практически всё вольфрамовое сырье шло на экспорт. С 1940 по 1951 гг. (период Второй мировой и последующей гражданской войны) производство вольфрамового сырья в Китае было неупорядоченно с колебаниями годовых поставок от 1,2 до 6,4 тыс. т W. В связи с интенсификацией добычи вольфрама в других странах (в первую очередь, в США и СССР) доля Китая в мировом вольфрамовом производстве упала до 7–26 % [7]. В 1950-е гг. объемы добычи вольфрамового сырья возросли до 10–13 тыс. т/год, но начиная с 1963 г. упали до 7–8 тыс. т/год в связи с прекращением экспорта в СССР. Новый рост объемов производства наметился в 1980-е гг. – с 8 тыс. т W (22 % от мирового производства) в 1977 г. до 30 тыс. т W (81 % мировой добычи) в 1998 г., и серьезно ускорился в условиях бурного роста цен на вольфрамовые продукты в первые годы XXI в., достигнув максимума в 90,4 тыс. т W (91 % от мирового производства) в 2004 г. (рис. 3). В 1992 г. экспорт вольфрамового концентрата из Китая практически прекратился, а начиная с 1995 г. начал расти его импорт, вплоть до 12 тыс. т W в 2006 г. Рост цен на вольфрамовые продукты начиная с 2005 г. привел также к запуску многочисленных проектов добычи вольфрама в других странах, и государственные органы Китая начали программу регулирования национального вольфрамового производства с установлением квот на добычу и экспорт, запрета на участие иностранных компаний в национальных проектах и рекомендации по представлению на экспорт вольфрамовых продуктов с большей прибавочной стоимостью (вольфрам металлический, карбид вольфрама и др.) [13, 14]. Объемы добычи снизились до 41 тыс. т W (76 % от мирового производства) в 2007 г., но с 2008 г. рост производства вольфрамового сырья возобновился, достигнув 69 тыс. т W (86 %) в 2018 г. [8–10]. В условиях избытка мирового предложения вольфрамового сырья и падения цен на вольфрамовые продукты в 2015–2017 гг. руководство Китая начало административно ограничивать экспорт вольфрамового сырья. В 2020 г. вольфрамовые концентраты из Китая не вывозились, но на экспорт было отправлено 2,6 тыс. т паравольфрамата аммония, 0,4 тыс. т вольфрамовых отходов и скрапа, 1,5 тыс. т ферровольфрама, 4,4 тыс. т вольфрама металлического и 12,0 тыс. т карбида вольфрама. Таким образом, на национальное потребление направляется 66,7 % производимых вольфрамовых продуктов. Увеличилась доля рециклинга вольфрама из скрапа вольфрамовых материалов. Если в 2005 г. из вторсырья в Китае было произведено 1,1 тыс. т вольфрамовых продуктов в пересчете на W (2,0 % от суммарного производства), то в 2013 г. – 17,5 тыс. т (19,7 %) [11], а в 2021 г. китайским правительством была установлена квота утилизации вольфрамовых отходов в 24,8 тыс. т [15]. Несмотря на начавшийся государственный контроль китайского рынка вольфрамовых продуктов, наблюда-

ется их перепроизводство (~13–15 тыс. т), и часть продукции направляется в запасы.

СССР начал создавать базу добычи вольфрамового сырья в 1930-е гг. с освоением рядовых месторождений на Урале, в Забайкалье и в Средней Азии. Знаковым событием было введение в эксплуатацию в 1940 г. Тырнаузского месторождения молибденит-шеелитовых руд на Северном Кавказе (остаточные запасы 244 тыс. т W), а в 1965 г. – месторождения Восток-2 в Приморском крае (102 тыс. т W) – оба входят в десятку крупнейших в мире (рис. 3). С расширением производства вольфрамовой продукции доля СССР от мирового производства составляла 5,7 % в 1940-е гг., 12 % в 1950-е гг., 18–20 % в 1960–1980-е гг. Максимальная добыча вольфрамового сырья в 32 тыс. т W была достигнута в 1990 г., преимущественно с месторождений на территории РСФСР (поставки из Казахстана составляли до 0,35 тыс. т/год, из Узбекистана – до 0,25 тыс. т/год, из Таджикистана – до 0,2 тыс. т/год). В 1990-е гг. производство вольфрама в среднеазиатских республиках было прекращено, а в России добыча вольфрамового сырья испытывала и подъемы (до 5,6 тыс. т W, или 8 % от мирового производства в 2003 г.) и спады (до 2,6 тыс. т W, или 3 % от мировой добычи в 2015 г.) [16]. Всего в СССР/России за весь анализируемый период было представлено к реализации 416 тыс. т W (1,2 % от накопленной мировой добычи). В результате перестройки экономики в 1990-е гг. в последнее время наметился системный спад российского производства вольфрамового сырья, обусловленный изменением структуры и географии его потребления, усугубленный транспортной логистикой, когда основные добывающие предприятия находятся на Дальнем Востоке, а потребители вольфрамовых продуктов – в Европейской части России. В настоящее время в разработке находятся вольфрамовые месторождения Восток-2 и Спокойнинское в Приморском крае, из подготавливаемых геологоразведочными работами – Агылкитское в Республике Саха-Якутия и Гетканчик в Амурской области [17].

США, поставивший на рынок 186 тыс. т W (5,2 % накопленной мировой добычи) вольфрамового сырья (рис. 1), являются одним из главных мировых потребителей вольфрамовых продуктов, но активная добыча на собственной территории (месторождения Сирлс-Лейк, Браунс-Лейк, Стрейбери) здесь начата лишь в 1937 г. [7] (рис. 3). Если при добыче в 1930 г. в США было импортировано 316 т W вольфрамового сырья, содержащего 1,2 тыс. т W, то уже к 1943 г. эти показатели возросли до 5 тыс. т W. В динамике добычи в США имеются локальные максимумы в 4–5 тыс. т W в 1942–1944 гг. и 7–9 тыс. т W в 1953–1956 гг., а также спады производства до 1–2 тыс. т W в 1945–1950 гг. и в 1958–1959 гг. В 1960-е и 1970-е гг. уровень добычи вольфрамового сырья в США составлял 2,5–4,5 тыс. т/год. Доля США от мирового производства вольфрамового сырья составляла в 1940-е гг. 15,4 %, а к 1970-м гг. упала до 2 %. В 1988 г. на фоне падения цен и роста предложения вольфрамового сырья из Китая системная добыча вольфрама в США полностью прекратилась, и в последствии на

рынок поступают лишь мелкие партии добытого попутно вольфрамового концентрата. Импорт вольфрамового сырья в США составляет ~6 тыс. т/год вольфрамовых концентратов, паравольфрамата аммония и вольфрамового скрапа, годовое производство вольфрамовых продуктов из собственного и импортированного первичного и вторичного сырья – ~7 тыс. т, на экспорт отправляется ~35 % от производства. Таким образом, в балансе США импорт вольфрамовых товаров составляет ~75 % от национального потребления. В то же время вольфрам не включен в перечень критических минеральных продуктов США [18], очевидно, ввиду наличия собственных гранично-рентабельных вольфрамовых месторождений.

Боливия, традиционный поставщик минерального сырья, по объемам накопленной добычи в 145 тыс. т W (3,9 % от мировой) находится на 4-м месте после главных мировых производителей и потребителей вольфрамовой продукции [7]. Здесь еще с XIX в. разрабатывались вольфрам-оловянные месторождения Энрамада-Лилиана и Вилоке, а также собственно вольфрамовые: Чикоте Гранде, Больша-Негра и Чойлла (рис. 3). С 1938 г. по настоящее время уровень добычи вольфрамового сырья составлял 1–3 тыс. т W с локальным максимумом в 3,0 тыс. т W в 1976 г. и просадками объемов производства менее 1 тыс. т W в 1987–1988 и 1992–2007 гг. В настоящее время продолжается добыча вольфрама на известных месторождениях, а также рассматриваются варианты добычи попутного вольфрамового концентрата на месторождениях других полезных ископаемых [19, 20].

На 5-м месте по накопленной добыче (122 тыс. т W, или 3,4 % от мировой) находится *Южная Корея*. Наиболее крупные месторождения вольфрама – Сангдонг (рис. 3), Дал Сунг и Окбанг, менее известные – Бу Дак, Веолаг, Дае Хва, Саннае и Тальсон. С начала добычи в 1933 г. выпуск вольфрамового сырья только увеличивался, достигнув первого максимума в 4,0 тыс. т W в 1944 г. После сворачивания добычи в условиях войны до 0,4–0,7 тыс. т/год рост вольфрамового производства возобновился только в 1954 г. до второго максимума – 4,3 тыс. т W в 1962 г. В дальнейшем до 1989 г. сохранялся уровень добычи 2,0–2,7 тыс. т/год, после чего он начал сокращаться, вплоть до полного прекращения в 1994 г. [2].

Другим традиционным поставщиком вольфрамового сырья является *Португалия*, реализовавшая к настоящему времени 119 тыс. т W (3,4 % от накопленной мировой добычи). Самое известное крупное месторождение – Панаскуиера (рис. 3), периодически ведется эксплуатация месторождений Ароака, Брага, Борралья, Баралейра, Валпасуш и Ковас. Наиболее интенсивная добыча приходится на 1939–1944 гг. – 1,9–3,6 тыс. т W (с максимумом в 1943 г.) и 2,4–2,9 тыс. т W в 1955–1957 гг. До 1993 г. сохранялся уровень добычи 1,0–1,8 тыс. т/год, после чего он упал до 0,5–0,8 тыс. т/год [2].

КНДР также входит в группу лидеров по накопленной добыче вольфрамового сырья (96 тыс. т W, или 2,6 %, от мировой) Наиболее крупное месторождение – Маннён (рис. 3), где добыта большая часть

вольфрамовых концентратов, а также разрабатывались месторождения Кёнсу, Кумганг, Санг-Нонг, Тахунг, Чончхан, Шинхунг и Янгдок. Добыча вольфрамового сырья на территории КНДР была начата в 1940 г., но ее интенсификация началась лишь с 1949 г. с достижением максимума 3,2 тыс. т W в 1953 г. Высокий уровень добычи – 1,9–2,2 тыс. т/год – сохранялся до 1982 г., после чего она стала снижаться до 0,5–1,0 тыс. т/год вплоть до 2006 г. и находится сейчас на уровне 0,1–0,2 тыс. т/год [2].

Мьянма (до 1989 г. именовалось как Бирма) до 1941 г. занимала второе в мире место по уровню добычи вольфрамового сырья, поставляя ежегодно на рынок 1,2–4,4 тыс. т W (16–24 % от мировой добычи) с максимумом в 1939 г. Разрабатывались олововольфрамовое месторождение Мавчи и россыпи Basin бассейна Гейнца (Камбау, Мьей, Хамьянджи, Хьензе и Ядамабон) (рис. 3). В 1950-х гг. добыча упала до 0,8–1,5 тыс. т/год, а в последующих составляла первые сотни кг W в год [2]. Тем не менее на территории Мьянмы добыто 2,4 % накопленной мировой добычи вольфрамового сырья (88 тыс. т W) и на старых объектах возможно восстановление производства. Кроме этого, геологические комплексы на территории Мьянмы имеют высокий потенциал открытия новых месторождений вольфрама [21, 22].

В *Канаде* (80 тыс. т W накопленной добычи) находятся два из десяти крупнейших в мире вольфрамовых месторождений – Мактунг (запасы + ресурсы 617 тыс. т W) и Кантанг (запасы + ресурсы 168 тыс. т W) (рис. 3). Добыча с этих богатых (1,0–1,5 % W), но сложных в эксплуатации (подземная добыча) месторождений была начата в 1960-х гг., поставляя на рынок свыше 1,0 тыс. тW/год в 1965–1986 гг., достигнув максимума 3,7 тыс. т W в 1984 г. В 1987 г. добыча вольфрамового сырья была прекращена и возобновилась только в 2002 г., после повышения цен на вольфрамовую продукцию, с поставками до 2,1 тыс. т/год. Впрочем, после падения цен на вольфрамовое сырье в 2016 г. его добыча также легко была остановлена. Начаты исследования и на новых перспективных вольфрамовых объектах (месторождения Мар, Логтунг, Фостунг, Барнт Хилл, Флэт-Ривер, Маунт-Плезант и Сайсион) [2].

Австралия также имеет достаточно большой объем накопленной добычи вольфрамового сырья (78 тыс. т W, или 2,2 % от мировой). Поставки на рынок свыше 1,0 тыс. т W осуществлялись в 1952–1957, 1960–1963 и 1966–1990 гг. с максимумом 3,6 тыс. т W в 1980 г. Разрабатывались месторождения Кинг-Исленд, Монт-Карбин, Монт-Малгин, Кара и другие (рис. 3). В 1994 г. добыча вольфрамового сырья в Австралии была прекращена, но с 2012 г. начались поставки с реанимированных рудников до 0,5 тыс. т/год [2].

Из других стран-производителей вольфрамового сырья следует отметить высокий ресурсный потенциал Казахстана, новых (Монголия, Руанда, Вьетнам) и старых (Австрия, Британия) «игроков» на рынке вольфрамовых продуктов.

В *Казахстане* находится крупнейшее в мире (ресурсы 872 тыс. т W), но относительно бедное по каче-

ству руд (0,128 % WO_3 и 0,004 Мо) вольфрам-молибденовое месторождение Верхние Кайракты (рис. 3). Аналогично и другие прогнозно оцениваемые вольфрамовые объекты являются проблемными для освоения – Северный Катпар (90 тыс. т W при содержании WO_3 – 0,239 %, Мо – 0,038 %), Акчатау (65 тыс. т W при содержании WO_3 – 0,2 %, Мо – 0,05 %), Коктенколь (62 тыс. т W при содержании WO_3 – 0,042 %, Мо – 0,071 %). Тем не менее суммарные ресурсы вольфрамового сырья Казахстана составляют 2,2 млн т W (второе место в мире), и в случае высоких цен на вольфрам и молибден эти комплексы месторождения представляют определенный интерес [23, 24].

Австрия в 1975 г. начала работы по добыче средних по качеству вольфрамовых руд на месторождении Миттерзилль (первоначально богатых руд с 0,7–1,0 % WO_3 , в настоящее время средние по качеству – ~0,5 % WO_3) [25] (рис. 3). Уровень добычи составляет 0,8–2,5 тыс. т/год, максимум поставок приходится на 1980 г. Известны также месторождения Ароака, Борралха, Ковас и Санта-Леокадия. По накопленной добыче за последние 15 лет Австрия находится на четвертом месте среди стран-поставщиков вольфрамового сырья [2].

С 1980 г. *Монголия* осуществляет добычу на вольфрам-молибденовых месторождениях Онгон-Хайрхан, Югодзыр и Бурэндогт [26] (рис. 3), осуществляя поставки 1,0–2,0 тыс. т/год в 1981–1990 гг. В 1991 г. добыча вольфрамовых концентратов была значительно сокращена – до 0,1–0,5 тыс. т/год [2]. Существуют также проекты разработки вольфрамовых месторождений Кховд-Гол и Цаган-Даба. Территория Монголии изучена довольно слабо и здесь возможны новые открытия.

В колониальный период добыча вольфрамового сырья на территории *Руанды* учитывалась в статистике производств Бельгийского Конго (с 1971 г. – Заир, ныне Демократическая Республика Конго) и лишь с 1959 г. – как собственная национальная продукция. Разрабатывались месторождения Гифурве, Луциро, Нуокабинго. Уровень добычи вольфрамового сырья в 1959–1985 гг. составлял 0,1–0,4 тыс. т/год, а с 1987 г. их эксплуатация прекратилась. Но с 2006 г. на реанимированном руднике Нуокабинго возобновлена добыча на уровне 0,5–1,0 тыс. т/год [2].

Во *Вьетнаме* разработка вольфрамовых месторождений (Нуи Пхао, Да Триа и др.) начата только в 2010 г. и уже к 2017 г. достигла уровня 7,2 тыс. т/год, выведя эту страну на второе место по уровню добычи вольфрамового сырья, оттеснив на третье место Россию. Следует отметить, что большая часть добытого сырья перерабатывается на вьетнамских заводах на паравольфраматы и ферровольфрам [2].

Бурный рост цен на вольфрамовые продукты в начале XXI в. вызвал интерес к закрытым еще в XIX в. оловянным рудникам в *Британии*, где попутный вольфрам не считался товарным продуктом [27, 28]. В последнее время были активизированы геологоразведочные работы, выведшие Британию на 10-е место в мире по запасам вольфрамового сырья, и запускаются проекты исследований Ваймет, Мирекс и Хе-

мердон, а в 2015 г. появились первые поставки вольфрамового концентрата с месторождения Хемердон (рис. 3), достигнув в 2017 г. 1,1 тыс. т W.

Кроме выше рассмотренных стран добыча вольфрамового сырья осуществляется в настоящее время в Бразилии (месторождения Бодо, Барра-Верде, Бреджуи, Боса-де-Ладж, Педро Плата), Перу (Морокоча, Палца Онце, Пасто Буэно, Сан-Кристоваль), Таиланде (Кхао Сон, Дои Тхан Тгуам), Испании (Санта-Комба, Ла-Парита, Баркомпадро), Конго (Бишаша), Уганде (Наямолило) и Бурунди (район Кирандо). Из других стран следует отметить Японию (месторождения Канеучи, Куга), Францию (Фумаде, Монтредон-Лабессонниэ) и Аргентину (Лос Авеструсес, Лос Кондорес), где в отдельные периоды осуществлялась добыча вольфрамового сырья (свыше 1 тыс. т/год), но к настоящему времени на большинстве этих объектов она прекращена [2, 7].

Ожидается увеличение добычи вольфрамовых продуктов в Австралии (Кинг-Исленд, Дракенлендс, проект Килба), Испании (Бармекопардо, Санта Комба и Ла Парилла), Южной Корее (Сангдонг), Руанде (Нуокабинго), Бурунди (район Кирандо) Зимбабве (проект Камативи), а также организация производства вольфрамовых концентратов из хвостов отработанных месторождений, где они ранее не извлекались [27, 28]. В технологических схемах новых проектов отмечается наличие организации передела вольфрамовых концентратов в паравольфрамат аммония непосредственно на месте их обогащения [29, 30].

Подготовленные запасы и выявленные прогнозные ресурсы. Имеющихся в мире подготовленных (доказанных) запасов вольфрамового сырья (3,66 млн т W) хватит на 35 лет текущего уровня потребления с приращением +2,5 %/год (рис. 4). Из них 1,9 млн т W, или 57,8 %, традиционно приходится на Китай с его гигантской базой крупных и уникальных месторождений с высоким качеством руд. На втором месте по запасам находится Россия с двумя вольфрамовыми месторождениями (Тырнауз и Восток-2), на балансе которой (по категориям A+B+C₁) находится 743 тыс. т в пересчете на 100 % W, или 22,6 % от мировых, но на разрабатываемые и подготавливаемые месторождения приходится, соответственно, всего 24 и 279 тыс. т в пересчете на 100 % W [3]. Конечно, большая часть учтенных запасов приходится на относительно бедные вольфрамовые руды Тырнаузского (0,44 % WO_3) и Кти-Тебердинского (0,36 % WO_3) месторождений, но вероятность реанимации Тырнаузского ГОК проглядывается [17]. На третьем месте находится Канада, также располагающая двумя уникальными вольфрамовыми месторождениями (Мактунг и Кантанг), с национальными запасами в 260 тыс. т W, или 7,9 % от мировых. В США добыча вольфрама в настоящее время не ведется, но на момент прекращения разработок в 1988 г. были подготовлены запасы в 160 тыс. т W, или 4,5 % (4-е место в мире). В десятку стран-лидеров по подготовленным (доказанным) запасам вольфрамового сырья входят также: Вьетнам (3,0 % мировых запасов), Австралия (2,3 %), Монголия (2,0 %), Испания (1,6 %), Боливия (1,5 %) и Британия (1,4 %).

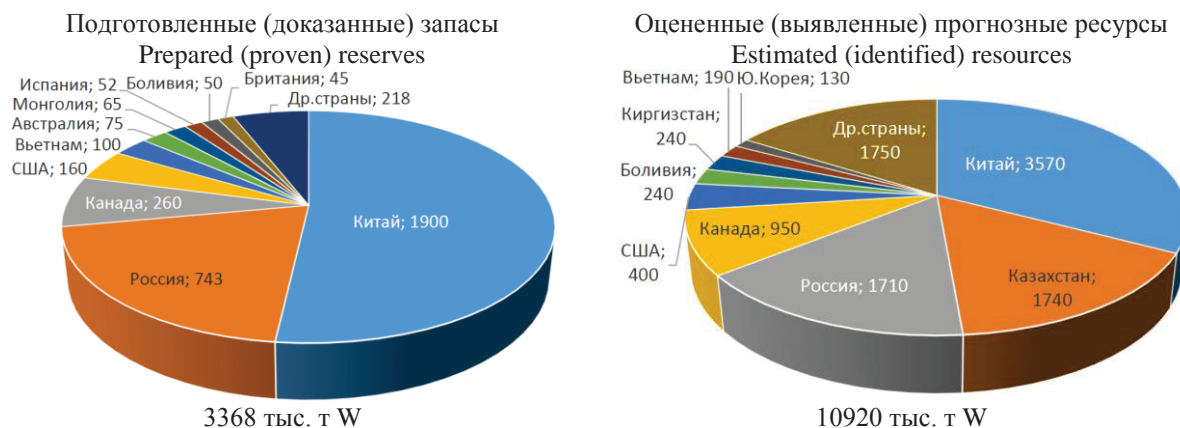


Рис. 4. Мировые подготовленные (доказанные) запасы и оцененные (выявленные) прогнозные ресурсы вольфрамового сырья в пересчете на вольфрам по состоянию на 2021 г. Составлено с уточнениями по данным Геологической службы США [2], Информационно-аналитического центра «Минерал» [5] и Исследовательской группы «ИнфоМайн» [6]

Fig. 4. World prepared (proven) reserves and estimated (identified) resources of tungsten raw materials in terms of tungsten as of 2021. Compiled with clarifications according to the US Geological Survey [1], Mineral-Info [5] and InfoMain [6]

В ресурсной базе вольфрамового сырья (10,92 млн т W) имеются отличия в рейтинге от рейтинга стран-лидеров подготовленных запасов (рис. 4). При неизменном лидерстве Китая с его ресурсами в 3,57 млн т W, или 32,7 % от мировых, на втором месте находится Казахстан (не осуществляющий значительную по объемам добычу вольфрама) – 1,74 млн т W, или 15,9 %, на территории которого находятся крупные месторождения (включая уникальное месторождение Верхние Кайракты) с бедными вольфрам-молибденовыми рудами, которые могут стать предметом разработки при увеличении цены на вольфрамовую продукцию. На третьем и четвертом месте – добывающие вольфрам страны – Россия (1,71 млн т W, или 15,7 % от мировых ресурсов) и Канада (0,95 млн т W, или 8,7 %). На пятом – США, ранее интенсивно эксплуатирующие национальные месторождения, но к настоящему времени прекратившие добычу, ресурсы оцениваются в 0,4 млн т W, или 3,7 % от мировых). В десятку стран-лидеров по ресурсам вольфрамового сырья входят также: Боливия (2,2 %), Киргизия (2,2 %), Вьетнам (1,7 %), Южная Корея (1,2 %) и Испания (0,9 %). Ресурсы многих стран остаются недооцененными из-за слабой геологической изученности одних и политических проблем других. Поэтому на территории Мьянмы, Монголии и Индии в Азии, Конго, Руанды, Бурунди и Зимбабве в Африке возможны открытия новых месторождений.

Обсуждение результатов и выводы

За период с 1913 по 2020 гг. в мире было добыто 3,9 млн т вольфрама. Объемы мировой добычи увеличились с 4–7 тыс. т/год в 1913–1915 гг. до 75–90 тыс. т/год в 2011–2020 гг. Лидирует в производстве вольфрамовой продукции Китай, поставлявший до 1980-х гг. 25–35 % от мирового производства вольфрамового сырья, а с 1983 г. занявший главенствующее положение в предложении вольфрамовых продуктов (75–85 %). СССР с 1950-х гг. занимал 2-е место в мировом рейтинге по добыче вольфрамового сырья (15–20 % от мирового производства), как

и Россия (на 2-м месте до 2014 г.) с объемами 5–10 % мирового предложения. США, занимавшие в 1940–1950-е гг. 2-е место в мире по добыче вольфрама (до 25 % от мирового предложения), к 1970-м гг. уменьшили долю до 5–10 %, а в 1987 г. его национальная добыча была полностью прекращена.

Появились новые страны-поставщики вольфрамового сырья: Вьетнам, Монголия, Руанда, Зимбабве. Вьетнам, начавший добычу вольфрама в 2010 г., уже к 2014 г. вышел на 2-е место в мире (до 6,5 % от мирового предложения).

В XXI в. в условиях высоких цен на вольфрамовые продукты наметилась тенденция реанимации старых производств добычи вольфрама в Британии, Испании, Боливии, Австралии, Канаде, Мьянме, рассматривается проект возобновления работы Тырнаузского ГОК в России.

Имеющихся в мире подготовленных запасов (3,66 млн т W) и прогнозных ресурсов (10,92 млн т W) вольфрамового сырья хватит более чем на 70 лет при текущем уровне потребления. Из них 32,7 % запасов и 57,5 % потенциальных ресурсов приходится на Китай. В нем находятся пять из десяти крупнейших в мире месторождений вольфрама. Значительными запасами и прогнозными ресурсами вольфрама обладают Россия, Казахстан, Канада и Боливия. Возможно открытие новых месторождений на малоизученных территориях Мьянмы, Монголии и Индии в Азии, Конго, Руанды, Бурунди и Зимбабве в Африке.

Добыча первичного вольфрамового сырья выросла с 4–7 тыс. т/год в 1913–1915 гг. поставки до 75–90 тыс. т/год в 2011–2020 гг. с темпом прироста +2,9 %/год.

Ввиду значительной доли мирового производства вольфрамового сырья в одной стране – Китае (свыше 80 %) – и весьма высокой доли мировой торговли вольфрамовыми продуктами от их производства (свыше 50 %) сырье и конечные товарные продукты вольфрама в обозримом будущем будут продолжать оставаться критическими товарами в промышленно развитых странах.

Политические противостояния в мире накладывают свое влияние и на будущее состояние рынка вольфрамового сырья. Для стран БРИКС, ШОС и ЕАЭС сырьевая база вольфрама доступна и обеспечена действующими добывающими производствами Китая, Вьетнама и России, а также потенциалом развития его добычи в Казахстане, Монголии, Индии и Мьянме. Для промышленно развитых стран Запада (США, страны Европейского Союза и Японии) ситуация с вольфрамовым сырьем весьма критична – его потребности большей частью удовлетворяются по импорту. Наиболее надежный импорт для стран Запада возможен только из Канады и Австралии. Возможно в ограниченных масштабах

возобновление собственной добычи вольфрамового сырья путем реанимации старых производств в США, Англии, Франции, Австрии, Португалии и Южной Кореи. Риски обеспечения поставок вольфрамового сырья в мировой торговле возрастают в результате политических санкций и ответов на них, приводящих к расстройству логистики мирового рынка вольфрамовых продуктов.

Статья написана в рамках выполнения гранта Российского научного фонда на 2022–2023 гг. по теме «Критические минеральные продукты в российском и мировом хозяйстве» (проект № 22-28-01742).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологическая служба Британии (BGS). URL: World mineral statistics archive | MineralsUK (bgs.ac.uk) (дата обращения 20.03.2023).
2. Геологическая служба США (U.S. Geological Survey). URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/index.html#mcs> (дата обращения 20.03.2023).
3. Tungsten. A world of information. UNdata. URL: UNdata | search results (дата обращения 20.03.2023)
4. Государственные доклады «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации». 2000–2020 гг. URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resurso_v_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения 20.03.2023).
5. Вольфрам. Информационно-аналитический центр «Минерал». URL: <https://mineral.ru/Facts/stat/124/204/index.html> (дата обращения 20.03.2023).
6. Обзор рынка вольфрама в СНГ. 12 издание. – М.: ИГ «Информайн». 2017. 274 с.
7. Werner A.B.T., Sinclair W.D., Amey E.B. International strategic mineral issues summary report. Tungsten. U.S. Geological Survey. – 2014. – 86 p. URL: https://www.researchgate.net/publication/337702593_International_Strategic_Mineral_Issues_Summary_Report_-_Tungsten (дата обращения 20.03.2023).
8. Zafirov B. The strategic challenges on world tungsten market // International journal on Information technologies and security. – 2010. – № 3. – P. 69–80.
9. Shedd K.B. Tungsten [Advance Release] 2017. Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. – 2020. – 24 p. URL: https://ibm.gov.in/writereaddata/files/03072018100602Tungsten_2017.pdf (дата обращения 20.03.2023).
10. Global tungsten demand and supply forecast / J. Dvořáček, R. Sousedíková, T. Vrátný, Z. Jureková // Archives of Mining Sciences. – 2017. – V. 62. – № 1. – P. 3–12.
11. Shedd K.B. Tungsten recycling in the United States in 2000. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. – 2011. – 26 p. URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/cir1196R> (дата обращения 20.03.2023).
12. Geology, geochemistry, and genesis of tungsten-tin deposits in the Baiganhu District, Northern Kunlun Belt, Northwestern China / Y. Gao, W. Li, Z. Li, J. Wang, K. Hattori, Z. Zhang, J. Geng // Economic Geology. – 2014. – V. 109. – № 6. – P. 1787–1799.
13. Deposit density of tungsten polymetallic deposits in the eastern Nanling metallogenic belt, China / T. Li, Q. Xia, L. Chang, X. Wang, Z. Liu, S. Wang // Ore geology reviews. – 2018. – V. 94. – P. 73–92.
14. Joint application of fractal analysis and weights-of-evidence method for revealing the geological controls on regional-scale tungsten-mineralization in southern Jiangxi province, China / T. Sun, K. Wu, L. Chen, W. Liu, Y. Wang, C. Zhang // Minerals. – 2017. – V. 7. – № 12. – Article number 243.
15. Xi-Jie C., Li-Qiong J. China raised the first batch production quota over rare-earths and tungsten in 2021 // China geology. – 2021. – V. 4. – № 1. – P. 193–194. DOI: 10.31035/cg2021031.
16. Лаптева А.М. Ситуация на мировом вольфрамовом рынке и возможности российской сырьевой базы вольфрама // Отечественная геология. – 2018. – № 1. – С. 29–39.
17. Хатьков В.Ю., Боярко Г.Ю. Современное состояние вольфрамовой промышленности России // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 124–137. DOI: 10.18799/24131830/2019/2/114.
18. Critical mineral resources of the United States – economic and environmental geology and prospects for future supply / K.J. Schulz, J.H. De Young, R.R. Seal, D.C. Bradley // U.S. Geological Survey. – Reston, Virginia, 2017. – 862 p. URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802> (дата обращения 20.03.2023).
19. Comprehensive utilization of copper, tungsten and tin polymetallic tailings in Bolivia / J.-H. Xiao, Q.-M. Feng, S.-P. Fan, L.-H. Xu, Z. Wang // Chinese journal of nonferrous metals [Zhongguo youse jinshu xuebao]. – 2013. – V. 23. – № 10. – P. 2949–2961.
20. Main ore deposit types and resource potential analysis of gold copper tin iron deposits in Bolivia / J. Du, D. Mao, Z. Yao, C. Zhang, F. Zu, C. Lian, Y. Jing // Geological bulletin of China. – 2017. – V. 36. – № 12. – P. 2308–2321.
21. Gardiner N.J., Robb L.J., Searle M.P. The metallogenic provinces of Myanmar // Transactions of the institutions of mining and metallurgy. Section B: Applied Earth science. – 2014. – V. 123. – № 1. – P. 25–38.
22. Htun T., Htay T., Zaw K. Tin-tungsten deposits of Myanmar // Geological society memoir. – 2017. – V. 48. – № 1. – P. 625–647.
23. Burmistrov A.A., Ivanov V.N., Frolov A.A. Structural and mineralogical types of molybdenum-tungsten deposits of central Kazakhstan // International geology review. – 1990. – V. 32. – № 1. – P. 92–99.
24. Прогнозирование ресурсов редкометаллических месторождений на основе анализа рудоконтролирующих факторов / М.Ш. Омисериков, А. Душмал-Черничкевич, Л.Д. Исаева, С.К. Асубаева, К.С. Тогизов // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. – 2017. – № 3. – С. 35–43.
25. Thalhammer O.A.R., Stumpf E.F., Jahoda R. The Mittersill scheelite deposit, Austria // Economic geology. – 1989. – V. 84. – № 5. – P. 1153–1171.
26. Koval P.V., Yakimov V.M. Tungsten and tin mineralization of Mongolia and its relationship to igneous activity // International geology review. – 1984. – V. 26. – № 2. – P. 227–237.
27. Investment in new tungsten mining projects / A. Suarez Sanchez, A. Krzemien, P. Riesgo Fernandez, F.J. Iglesias Rodriguez, F. Sanchez Lasheras, F.J. de Cos Juez // Resources policy. – 2015. – V. 46. – P. 177–190.
28. Beyond the pan-european standard for reporting of exploration results, mineral resources and reserves / A. Krzemien, P. Riesgo Fernandez, A. Suárez Sánchez, I. Diego Álvarez // Resources policy. – 2016. – V. 49. – P. 81–91.
29. Singh Gaur R.P. Modern hydrometallurgical production methods for tungsten // JOM. – 2006. – V. 58. – № 9. – P. 45–49.
30. Gaur R.P.S. Modern methods of hydrometallurgical production of ammonium paratungstate (APT) // Proceedings of the 8th International Conference on Tungsten, Refractory and Hardmaterials 2011. – San Francisco, CA, United States, 18–21 May 2011. – Code 98754. – P. 21–26.

Поступила: 31.10.2022 г.

Прошла рецензирование: 06.03.2023 г.

Информация об авторе

Боярко Г.Ю., доктор экономических наук, кандидат геолого-минералогических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 553.04:553.463:622.013

OVERVIEW OF THE GLOBAL TUNGSTEN MARKET. PART 1. MINERAL RESOURCE BASE AND MINING

Grigory Yu. Boyarko¹,
gub@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to study the problems of quite volatile world market of tungsten raw materials.

Objective: to study the state of the world mineral resource base of tungsten and its extraction, to assess the criticality of the tungsten raw material world supply.

Methods: content analysis of information collected from open sources on the dynamics of mining tungsten raw materials, as well as information on its reserves and resources.

Results. 3,9 million tons of tungsten were mined in the world from 1913 to 2020. World production volumes increased from 4 to 7 thousand tons/year in 1913–1915 to 75 to 90 thousand tons/year in 2011–2020. China is the leader in the production of tungsten products, which supplied 25–35 % of the world production of tungsten raw materials until the 1980s, and since 1983 has occupied a dominant position in the supply of tungsten products (75–85 %). Russia supplies 5–10 % of the world supply of tungsten concentrates. New countries-suppliers of tungsten raw materials: Vietnam (up to 6,5 % of the world supply), Mongolia, Rwanda, Zimbabwe, have emerged. In the XXI century, in the conditions of high prices for tungsten products, there has been a tendency to revive old tungsten production facilities in Britain, Spain, Bolivia, Australia, Canada, Myanmar. A project of resumption of operation of the Tirmauz Mining in Russia is under consideration. The world's existing reserves (3,66 million tons W) and resources (10,92 million tons W) of tungsten raw materials are enough for more than 70 years at the current level of consumption. 32,7 % of these reserves and 57,5 % of potential resources fall on China. Five of ten largest tungsten deposits in the world are located in China. Russia, Kazakhstan, Canada and Bolivia have significant reserves and forecast resources of tungsten. New deposits may be discovered in the little-explored territories of Myanmar, Mongolia and India in Asia, Congo, Rwanda, Burundi and Zimbabwe in Africa. Due to the significant share of tungsten raw material world production and a very high share of world trade in tungsten products from their production in one country – China, both tungsten raw materials and other commercial tungsten products will continue to be critical goods in industrialized countries in the foreseeable future.

Key words:

Tungsten, mineral resource base, reserves, resources, extraction from deposits, secondary raw materials, China.

The article was written as part of the grant from the Russian Science Foundation for 2022–2023 on the topic «Critical Mineral Products in the Russian and World Economy» (project no. 22-28-01742).

REFERENCES

1. *British Geological Survey*. Available at: World mineral statistics archive | MineralsUK (bgs.ac.uk) (accessed 20 March 2023).
2. *U.S. Geological Survey*. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/index.html#mcs> (accessed 20 March 2023).
3. *Tungsten. A world of information*. UNdata. Available at: UNdata | search results (accessed 20 March 2023).
4. *Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syrevykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2000–2020 godu»* [State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2000–2020»]. Available at: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (accessed 20 March 2023).
5. *Volfram. Informatsionno-analiticheskiy tsentr «Mineral»* [Tungsten. Information and analytical center “Mineral”]. Available at: <https://mineral.ru/Facts/stat/124/204/index.html> (accessed 20 March 2023).
6. *Obzor rynka volframa v SNG* [Overview of the tungsten market in the CIS]. Moscow, Infomayn, 2017. 274 p.
7. Werner A.B.T., Sinclair W.D., Amey E.B. *International strategic mineral issues summary report. Tungsten*. U.S. Geological Survey, 2014, 86 p. Available at: International strategic mineral issues summary report– Tungsten (usgs.gov) (accessed 20 March 2023).
8. Zafirov B. The strategic challenges on world tungsten market. *International journal on Information technologies and security*, 2010, no 3, pp. 69–80.
9. Shedd K.B. *Tungsten* [Advance release]. 2017. Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey. Reston, Virginia, 2020, 24 p. Available at: <commodity> 2017 (amazonaws.com) (accessed 20 March 2023).
10. Dvořáček J., Sousedíková R., Vrátný T., Jureková Z. Global tungsten demand and supply forecast. *Archives of mining sciences*, 2017, vol. 62, no. 1, pp. 3–12.
11. Shedd K.B. *Tungsten recycling in the United States in 2000*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2011. 26 p. Available at: circular_1196-R.pdf (usgs.gov) (accessed 20 March 2023).
12. Gao Y., Li W., Li Z., Wang J., Hattori K., Zhang Z., Geng J. Geological, geochemistry, and genesis of tungsten-tin deposits in the Baiganhu District, Northern Kunlun Belt, Northwestern China. *Economic geology*, 2014, vol. 109, no. 6, pp. 1787–1799.
13. Li T., Xia Q., Chang L., Wang X., Liu Z., Wang S. Deposit density of tungsten polymetallic deposits in the eastern Nanling metallogenic belt, China. *Ore geology reviews*, 2018, vol. 94, pp. 73–92.
14. Sun T., Wu K., Chen L., Liu W., Wang Y., Zhang C. Joint application of fractal analysis and weights-of-evidence method for revealing the geological controls on regional-scale tungsten-mineralization in southern Jiangxi province, China. *Minerals*, 2017, vol. 7, no. 12, article no. 243.
15. Xi-Jie C., Li-Qiong J. China raised the first batch production quota over rare-earths and tungsten in 2021. *China geology*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 193–194. DOI: 10.31035/cg2021031.
16. Lapteva A.M. The situation on the global tungsten market and the possibilities of the Russian raw material base of tungsten. *Russian domestic geology*, 2018, no. 1, pp. 29–39. In Rus.
17. Khatkov V.Yu., Boyarko G.Yu. Current state of tungsten industry in Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 2, pp. 124–137. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2019/2/114.
18. Schulz K.J., De Young J.H., Seal R.R., Bradley D.C. *Critical mineral resources of the United States – economic and environmental geology and prospects for future supply*. Reston, Virginia, U.S.

- Geological Survey, 2017. 862 p. Available at: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802> (accessed 20 March 2023).
19. Xiao J.-H., Feng Q.-M., Fan S.-P., Xu L.-H., Wang Z. Comprehensive utilization of copper, tungsten and tin polymetallic tailings in Bolivia. *Chinese journal of nonferrous metals [Zhongguo youse jinshu xuebao]*, 2013, vol. 23, no. 10, pp. 2949–2961.
 20. Du J., Mao D., Yao Z., Zhang C., Zu F., Lian C., Jing Y. Main ore deposit types and resource potential analysis of gold copper tin iron deposits in Bolivia. *Geological bulletin of China*, 2017, vol. 36, no. 12, pp. 2308–2321.
 21. Gardiner N.J., Robb L.J., Searle M.P. The metallogenic provinces of Myanmar. *Transactions of the Institutions of mining and metallurgy. Section B: Applied Earth science*, 2014, vol. 123, no. 1, pp. 25–38.
 22. Htun T., Htay T., Zaw K. Tin-tungsten deposits of Myanmar. *Geological society memoir*, 2017, vol. 48, no. 1, pp. 625–647.
 23. Burmistrov A.A., Ivanov V.N., Frolov A.A. Structural and mineralogical types of molybdenum-tungsten deposits of central Kazakhstan. *International geology review*, 1990, vol. 32, no. 1, pp. 92–99.
 24. Omirserikov M.Sh., Dushmal-Chernichkevich A., Isaeva L.D., Asubaeva S.K., Togizov K.S. Forecasting the resources of rare metal deposits based on the analysis of ore-controlling factors. *Proceedings of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences*, 2017, no. 3, pp. 35–43. In Rus.
 25. Thalhammer O.A.R., Stumpf E.F., Jahoda R. The Mittersill scheelite deposit, Austria. *Economic Geology*, 1989, vol. 84, no. 5, pp. 1153–1171.
 26. Koval P.V., Yakimov V.M. Tungsten and tin mineralization of Mongolia and its relationship to igneous activity. *International geology review*, 1984, vol. 26, no 2, pp. 227–237.
 27. Suarez Sanchez A., Krzemien A., Riesgo Fernandez P., Iglesias Rodriguez F.J., Sanchez Lasheras F., de Cos Juez F.J. Investment in new tungsten mining projects. *Resources policy*, 2015, vol. 46, pp. 177–190.
 28. Krzemien A., Riesgo Fernandez P., Suárez Sánchez A., Diego Álvarez I. Beyond the pan-european standard for reporting of exploration results, mineral resources and reserves. *Resources policy*, 2016, vol. 49, pp. 81–91.
 29. Singh Gaur R.P. Modern hydrometallurgical production methods for tungsten. *Journal of metals*, 2006, vol. 58, no. 9, pp. 45–49.
 30. Gaur R.P.S. Modern methods of hydrometallurgical production of ammonium paratungstate (APT). *Proceedings of the 8th International Conference on Tungsten, Refractory and Hardmaterials 2011*. San Francisco, CA, United States, 18–21 May 2011. Code 98754, pp. 21–216.

Received: 31 October 2022.

Reviewed: 6 March 2023.

Information about the author

Grigory Yu. Boyarko, Dr. Sc., Cand. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 544.576:546.62:544.038:54-145.15:546.62'226.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДИК ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ

Новиков Александр Станиславович¹,
truegraf1995@gmail.com

Мостовщиков Андрей Владимирович^{1,2,3},
avmost@tpu.ru

Сударев Евгений Александрович¹,
sudarev@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

³ Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых методик по утилизации металлических отходов. Данное направление, при участии различных интенсифицирующих воздействий, относится к ресурсосберегающим, технологическим, минимизирующим объемы капитальных затрат на сырьё, производство и последующую реализацию.

Цель: изучить физико-химические методики по щелочной и кислотной переработке алюминиевых отходов в поле ультразвука, рассмотреть механизмы этих процессов, сравнить кинетические характеристики, выявить плюсы и минусы методик и на основании сравнительного анализа сделать вывод о том, какая из методик наиболее эффективна.

Объекты: образцы алюминиевых отходов в виде пластинок и стружки.

Методы: волюмометрия, сонохимический синтез, оценка и анализ кинетических кривых процесса при разных температурах, рентгенофазовый анализ.

Результаты. Проведен анализ кинетических кривых, констант скоростей процессов при различных температурах, порядков химических реакций. Были сравнены между собой значения энергий активации целевых химических реакций, характеристики кинетических областей процессов. Несмотря на длительный индукционный период, кинетический потенциал кислотной переработки алюминиевых отходов оказался в 2 раза выше, чем у щелочной при температурах 313–323 К. Ультразвуковое излучение на эту характеристику существенно не влияло, хотя и снижало индукционный эффект в 2 раза. Механизмы протекающих сонохимических процессов в данных методиках оказались очень схожими между собой, принципиальных различий не наблюдалось. Полученные в ходе химической переработки продукты в виде водорода, гидроксида, хлорида и ортофосфата алюминия на данный момент крайне востребованы в энергетической, химической и силикатной промышленности, а также в медицине.

Ключевые слова:

Сонохимия, утилизация отходов, получение водорода, получение гидроксида алюминия, получение фосфата алюминия, волюмометрия, изучение кинетики, рентгенофазовый анализ.

Введение

Алюминий является самым распространенным металлом на нашей планете (от 7,45 до 8,14 %), а также одним из самых активных ($\varphi = -1,67$ В), из-за чего в чистом виде он не встречается [1].

Производство металла делится на три основных этапа: добыча бокситов – алюминийсодержащей руды, их переработка в глинозем – оксид алюминия, и, наконец, получение чистого металла с использованием процесса электролиза – распада оксида алюминия на составные части под воздействием электрического тока. Из 4–5 т бокситов получается 2 т глинозема, из которого производят 1 т алюминия [2].

На сегодняшний день из-за наложенных санкций решением властей Австралии были прекращены поставки глинозема в Россию, что, в свою очередь, стало оказывать давление на российский холдинг «Русал», которому пришлось остановить работу Николаевского глиноземного завода, второго по объему производства

в составе холдинга. Данный холдинг в основном занимается продажей глинозема, но часть закупает. В 2021 г. у зарубежных компаний холдинг закупил 836 тыс. т глинозема, а продал 1700 тыс. т. Сокращение поставок глинозема ограничивает возможности роста производства, так как большинство глиноземных заводов работают, как правило, на полной мощности [3].

Одной из альтернатив получения глинозема, а именно оксида алюминия, является химическая переработка алюминиевых отходов. Следствием повышенного спроса на алюминиевую продукцию является образование больших объемов его отходов. Согласно расчётам [2], 1 кг собранных и сданных в переработку алюминиевых банок позволяет сэкономить около 8 кг бокситной руды, примерно 4 кг различных фторидов, используемых в электролизе расплавов [4].

Переработка алюминия имеет ряд ключевых экологических и экономических преимуществ. Однако накопленные примеси в образцах рециркулируемых

материалов могут создавать значительный композиционный барьер для достижения поставленных целей. Алюминиевая стружка, в отличие от других типов алюминиевых отходов, содержит в себе алюминий, оксид алюминия, а также около 40 % различных примесей металлургических производств [5, 6], в том числе и следы машинного масла, что не позволяет переработать её классическим способом – переплавкой.

Наиболее простыми в реализации являются физико-химические методики по щелочной [5] и кислотной [6] утилизации алюминиевых отходов – они не требуют сложного оборудования, дорогих химических реактивов и большого объема электроэнергии для нагрева, поскольку целевые химические реакции обладают невысокими значениями энергий активаций и при этом являются экзотермическими.

Данные методики в качестве интенсифицирующего агента используют ультразвуковое излучение, которое способствует увеличению их эффективности на 25–90 %. Ультразвук, согласно последним исследованиям, применяют для множества технологических процессов и сонохимических исследований [7–15]. Сонохимия – раздел химии, который изучает влияние ультразвуковой энергии на химические реакции, а также проявляющиеся при этом физические, химические, а также физико-химические эффекты [16–21].

С помощью данных методик возможно получение различных химических соединений алюминия, в том числе и оксида алюминия из алюминиевых отходов, даже с высоким содержанием примесей. Благодаря этому из непригодных для переплавки отходов можно получить альтернативное сырье для алюминиевых производств на стадии электролиза глинозема. В условиях сегодняшней мировой обстановки крайне актуален вопрос импортозамещения, поэтому разработка Российских методик по утилизации отходов алюминиевых производств является крайне актуальной задачей.

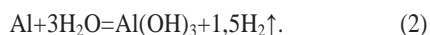
Цель данной работы заключалась в том, чтобы сравнить между собой физико-химические методики по щелочной и кислотной переработки алюминиевых отходов в поле ультразвука, рассмотреть механизмы этих процессов, сравнить кинетические характеристики, выявить плюсы и минусы методик и на основании сравнительного анализа сделать вывод о том, какая из методик наиболее эффективна, экономически оправдана, а также продукты какой из методик обладают наибольшим потенциалом для внедрения в производство алюминия.

Физико-химические основы и описание методик

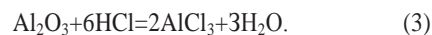
Алюминий, являясь крайне активным металлом, способен вытеснить водород из растворов соляной кислоты в ходе химической реакции, продуктами которой являются газообразный хлорид алюминия и водород:



А также он способен вытеснить водород из воды в ходе химической реакции, продуктами которой являются газообразный водород и гидроксид алюминия:



Помимо этого, из-за высокой активности на воздухе он быстро покрывается оксидной пленкой. В связи с этим для осуществления химической реакции (1) необходимо учитывать дополнительную стадию – химическое растворение оксида алюминия с внешней поверхности образца раствором кислоты или щелочи [22]. Химическая реакция на примере взаимодействия с соляной кислотой выглядит следующим образом (3):



Химическая реакция на примере взаимодействия с гидроксидом натрия выглядит следующим образом (4) [19]:

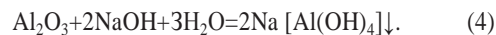


Схема установки, применяемой в методиках, подробно описанных в [5, 6], представлена на рис. 1.

В качестве основного оборудования использовались: рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), синхронный термический анализ (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter), электронномикроскопический анализ (JEOL JCM 6000) с увеличением от 200 до 1000.

Сравнительный анализ кинетических характеристик

На рис. 2 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при различных температурах без интенсификации ультразвуковым излучением. Реакции обладают нулевым порядком и проводились в одинаковых условиях.

Согласно данным [5, 6], при 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~25 %) процесса химической переработки несколько выше скорости реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 15 %.

При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~33 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 128 %.

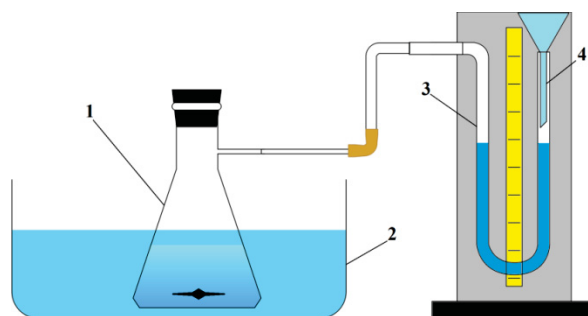


Рис. 1. Схема волуметрической установки: 1 – круглодонная колба с анализируемым образцом; 2 – ультразвуковая ванна; 3 – градуированная бюретка; 4 – воронка

Fig. 1. Scheme of the volumetric installation: 1 – round-bottom flask with the analyzed sample; 2 – ultrasonic bath; 3 – graduated burette; 4 – funnel

При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~67 % и в сторо-

ну реакции (2) после степени превращения ~67 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 100 %.

Как видно из табл. 1, целевая реакция (2) кислотной методики по переработке алюминиевых отходов из-за длительного индукционного периода вначале процесса имеет более низкие значения скорости реакции, чем целевая реакция (1) щелочной методики в диапазоне температур 303–323 К. Стоит отметить,

что повышение температуры, хоть и оказывает интенсифицирующее воздействие на химические реакции обеих методик, оказывает его неравномерно. С ростом температуры увеличивается продолжительность превалирования скорости реакции (1) над скоростью реакции (2) со степени превращения 25 до 67 %. Тем не менее итоговое значение константы скорости всегда оказывалось выше у реакции (2), максимум в 128 % достигался при 313 К.

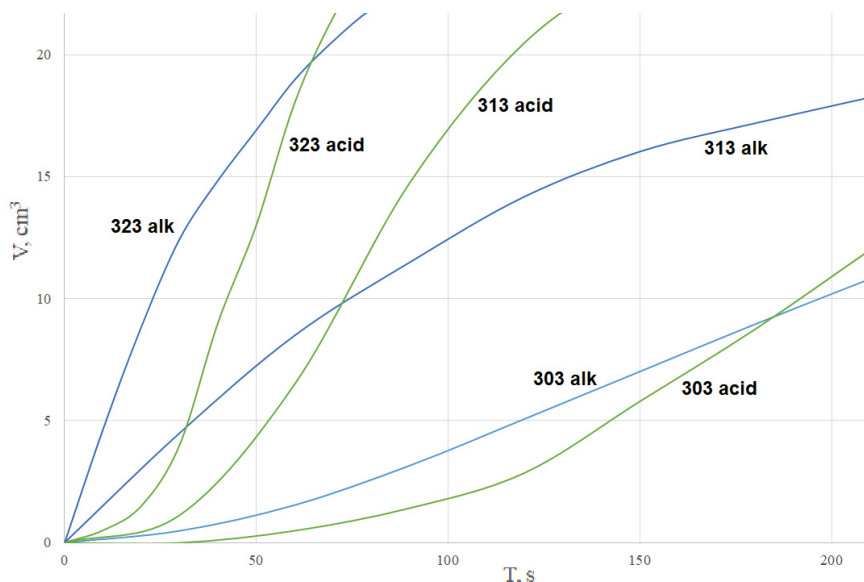


Рис. 2. Кинетические кривые без УЗ

Fig. 2. Kinetic curves without US

Таблица 1. Экспериментальные результаты

Table 1. Experimental results

| Характеристика Characteristic | Щелочная без УЗ Alkaline without US | Кислотная без УЗ Acid without US | Измене- ния, % Changes, % |
|--|--|---|------------------------------------|
| Константа скорости при 303 К, с ⁻¹ Rate constant at 303 K, s ⁻¹ | 0,059 | 0,0677 | 15 |
| Константа скорости при 313 К, с ⁻¹ Rate constant at 313 K, s ⁻¹ | 0,075 | 0,1707 | 128 |
| Константа скорости при 323 К, с ⁻¹ Rate constant at 323 K, s ⁻¹ | 0,171 | 0,3414 | 100 |
| Индукционный период, с Induction period, s | 2...6 | 20...40 | 650 |

На рис. 3 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при различных температурах с интенсификацией ультразвуковым излучением. Реакции обладают нулевым порядком и проводились в одинаковых условиях.

Согласно данным [5, 6], при 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~20 %) процесса химической переработки несколько выше скорости реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 51 %.

При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~40 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 91 %.

При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~50 % и в сторону реакции (2) после степени превращения ~50 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше скорости реакции (1) на 100 %.

Как видно из табл. 2, целевая реакция (2) кислотной методики по переработке алюминиевых отходов из-за длительного индукционного периода вначале процесса имеет более низкие значения скорости реакции, чем целевая реакция (1) щелочной методики в диапазоне температур 303–323 К. Стоит отметить, что повышение температуры, хоть и оказывает интенсифицирующее воздействие на химические реакции обеих методик, оказывает его неравномерно. С ростом температуры увеличивается продолжительность превалирования скорости реакции (1) над скоростью реакции (2) со степени превращения 20 до 50 %. Тем не менее итоговое значение константы скорости всегда оказывалось выше у реакции (2), максимум в 100 % достигался при 323 К.

Ультразвуковое излучение оказывало существенное влияние на обе реакции. Максимальные приросты скоростей реакций наблюдались при 303 К при обеих методиках. При 313 К ультразвук существенно увеличивал скорость реакции (1), данного эффекта не наблюдалось со скоростью реакции (2). При 323 К ультразвук не оказывал никакого эффекта на скорость обеих реакций.

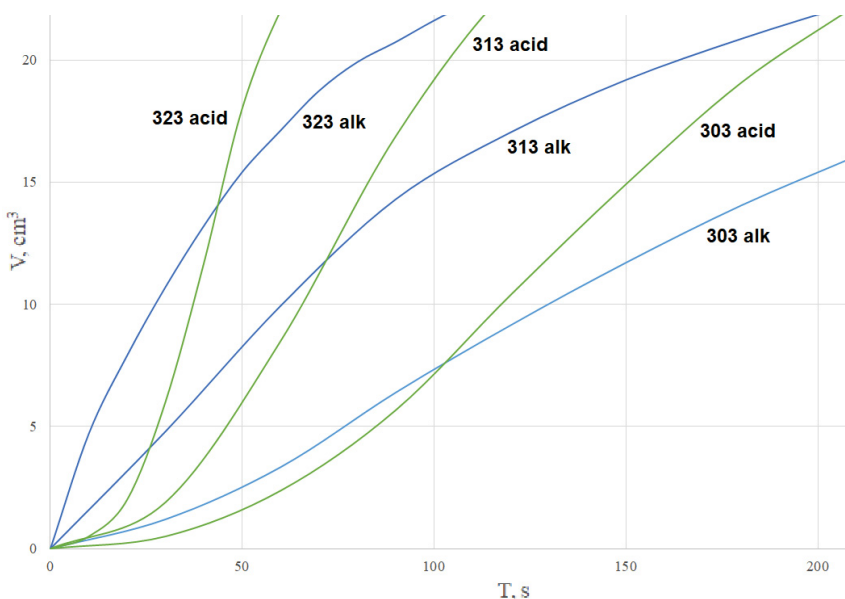


Рис. 3. Кинетические кривые с УЗ
Fig. 3. Kinetic curves with US

Стоит отметить, что ультразвуковое излучение оказывало влияние и на индукционный период, а именно уменьшило его вдвое для обеих реакций, что наглядно демонстрирует рис. 3. Благодаря этому превалирование скорости реакции (2) при 303 К началось после степени превращения 20 %, вместо 25 %; при 313 К после степени превращения 40 %, вместо 33 %; при 323 К после степени превращения 50 %, вместо 67 %. Увеличение продолжительности превалирования скорости реакции (1) при 313 К объясняется тем, что ультразвук одновременно оказывал влияние как на константу скорости реакции (1), так и на её индукционный период, а в случае с реакцией (2) он оказывал влияние лишь на её индукционный период.

Таблица 2. Экспериментальные результаты
Table 2. Experimental results

| Характеристика Characteristic | Щелочная с УЗ Alkaline with US | Кислотная с УЗ Acid with US | Изменения, % Changes, % |
|--|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Константа скорости при 303 К, с ⁻¹ Rate constant at 303 K, s ⁻¹ | 0,085 | 0,1285 | 51 |
| Константа скорости при 313 К, с ⁻¹ Rate constant at 313 K, s ⁻¹ | 0,094 | 0,1792 | 91 |
| Константа скорости при 323 К, с ⁻¹ Rate constant at 323 K, s ⁻¹ | 0,172 | 0,3431 | 100 |
| Индукционный период, с Induction period, s | 1...3 | 10...20 | 650 |

По уравнению Вант-Гоффа (5) рассчитывали температурные коэффициенты для данного диапазона температур:

$$K_{T_2} = K_{T_1} * \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (5)$$

где K_{T_2} , K_{T_1} – константы скоростей при соответствующих температурах; γ – температурный коэффициент химической реакции.

Преобразованное уравнение (6) позволяет рассчитать температурный коэффициент химической реакции:

$$\gamma = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}. \quad (6)$$

Температурный коэффициент в данном диапазоне температур составил 1,7 для реакции (1), для реакции (2) – 2,25.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса (7):

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} * \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (7)$$

для реакции (1) составила $43,3 \pm 1$ кДж/моль, для реакции (2) – $66,1 \pm 1$ кДж/моль.

Данные значения энергий активации, а также дробные значения температурного коэффициента, находящегося между границ значений диффузионной и кинетической области: $1,2 < 1,7$; $2,25 < 3-4$, показывают, что реакции протекают в переходной внешнедиффузионно-кинетической области. Согласно особенностям данной кинетической области, скорость химической реакции и скорость диффузии соизмеримы, соответственно и интенсифицирующие воздействия для диффузионной среды (акустическое перемешивание) и для кинетической (повышение температуры) будут практически в равной степени ускорять данный химический процесс [23]. Стоит отметить, что температурный коэффициент реакции (2) всё же несколько выше, поэтому влияние, оказанное температурой, будет больше. В свою очередь энергия активации у реакции (1) ниже, что несколько снижает требования к условиям её проведения, относительно реакции (2). Сонохимические процессы, представленные на рис. 4, в рассматриваемых методиках обладают схожим механизмом, подробно описанным в [5, 6].

Согласно методике [5], продуктами реакции являются водород и гидроксид алюминия, который в дальнейшем можно перевести в мелкодисперсную оксидную форму с размерами частиц от 5 до 100 мкм (рис. 5). Гидроксид алюминия определяли по результатам рентгенофазового анализа полученного осадка (рис. 6).

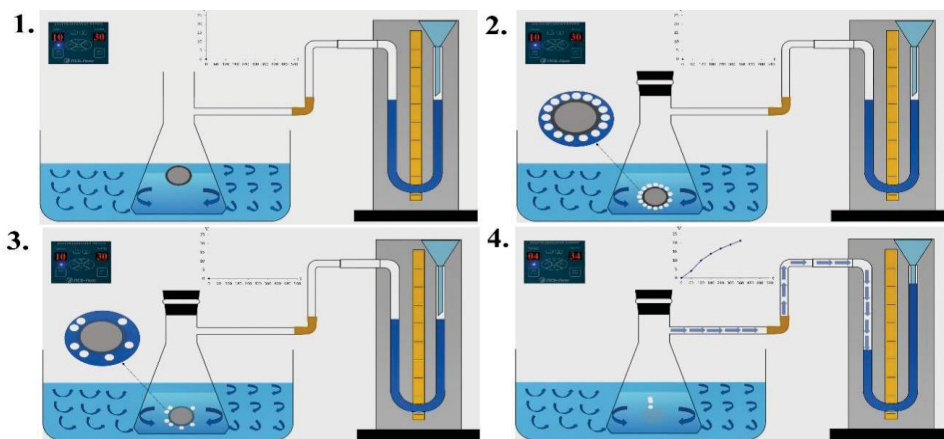


Рис. 4. 1–4 – стадии протекания сонохимического процесса

Fig. 4. 1–4 – stages of the sonochemical process

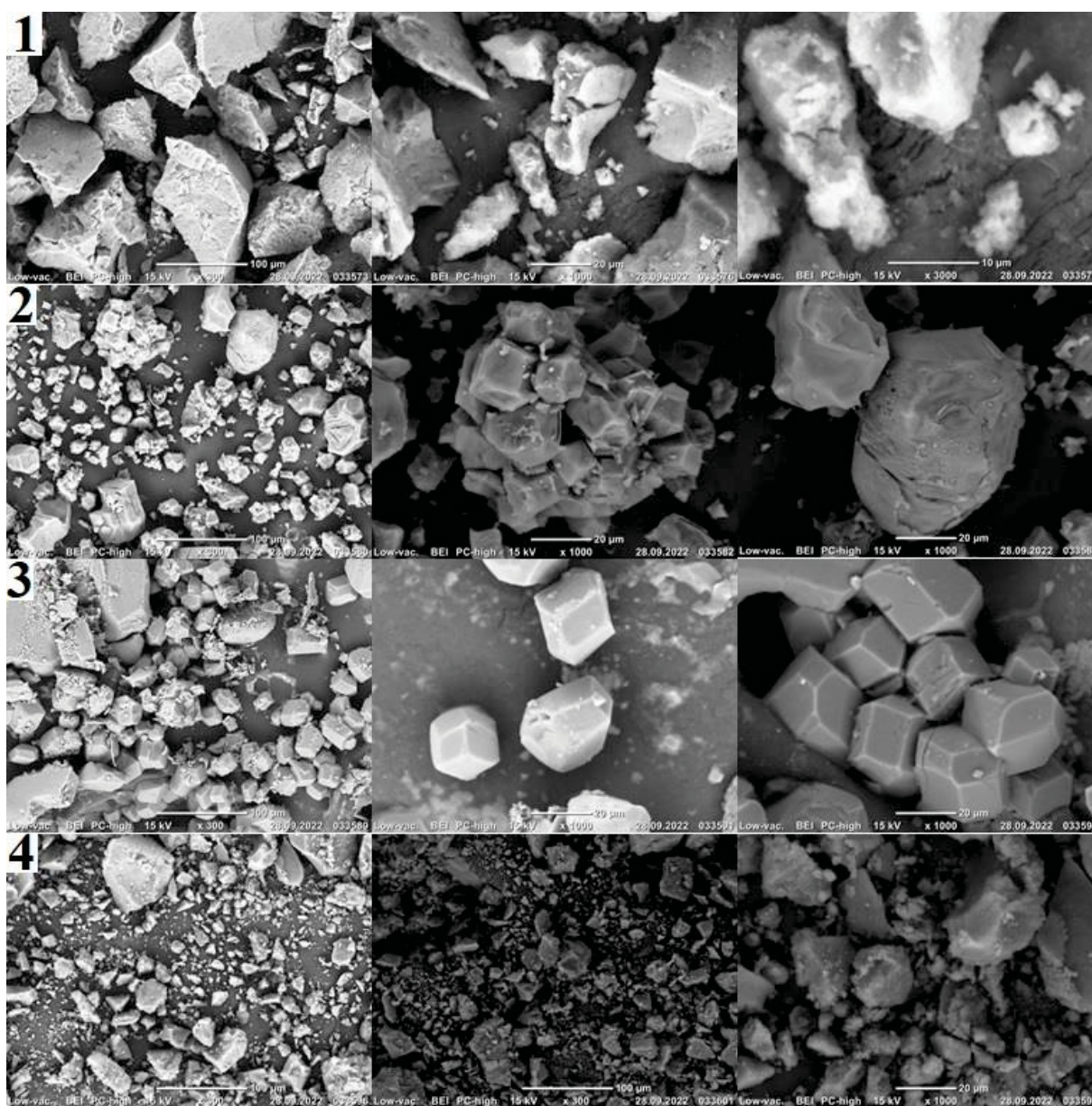


Рис. 5. Микрофотографии частиц: 1 – Al_2O_3 , полученного по щелочной методике; 2 – Al_2O_3 , полученного по кислотной методике; 3 – $AlCl_3$, полученного по кислотной методике; 4 – $AlPO_4$, полученного по кислотной методике

Fig. 5. Micrographs of particles: 1 – Al_2O_3 obtained by the alkaline method; 2 – Al_2O_3 obtained by the acid method; 3 – $AlCl_3$ obtained by the acid method; 4 – $AlPO_4$ obtained by the acid method

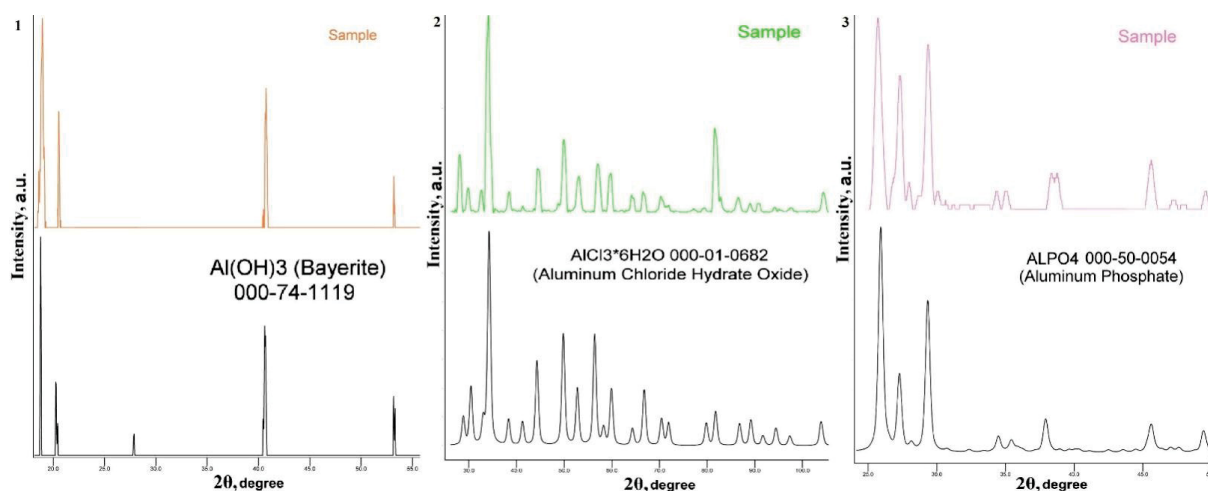


Рис. 6. Рентгенограммы полученных образцов и стандартов из базы данных PDF-2: 1 – гидроксида алюминия; 2 – хлорида алюминия; 3 – фосфата алюминия

Fig. 6. X-ray patterns of obtained samples and standards from the PDF-2 database: 1 – aluminum hydroxide; 2 – aluminum chloride; 3 – aluminum phosphate

Согласно методике [6], продуктами реакции являются водород и хлорид алюминия, который в зависимости от концентрации кислоты можно получать как в виде раствора, так и в виде твердого кристаллического вещества с размером частиц от 1 до 50 μm (рис. 5). В дальнейшем его можно перевести в ортофосфат алюминия (рис. 5) с размерами частиц от 0,7 до 50 μm . После получения кристаллов хлорида алюминия их прокачиваливание при температуре 723–773 К в течение часа позволяет получить мелкодисперсный оксид алюминия с размерами частиц от 1 до 70 μm (рис. 5). Рентгенограммы полученного шестиводного хлорида алюминия и ортофосфата алюминия приведены на рис. 6.

Заключение

Несмотря на длительный индукционный период, константа скорости кислотной переработки алюминиевых отходов оказалась в 2 раза выше, чем у щелочной

при температурах 313–323 К. Ультразвуковое излучение на эту характеристику существенно не влияло, хотя и снижало индукционный период в 2 раза. Механизмы протекающих сонохимических процессов в данных методиках оказались очень схожими между собой, принципиальных различий не наблюдалось.

Продукты реакций, получаемые по щелочной методике, а именно водород, гидроксид и оксид алюминия, крайне востребованы в энергетике, медицине и силикатной промышленности. Хлорид и фосфат алюминия – продукты кислотной переработки алюминиевых отходов – широко используются в деревообрабатывающей промышленности, бытовой химии, высокотемпературной керамике и в фармацевтической отрасли. Таким образом, выбор конкретной методики будет определяться нуждами потребителя в той или иной отрасли промышленности нашей страны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooke J. A circularity case for aluminium compared with glass and plastic // *International Aluminium*. – 2022. – V. 2. – P. 1–4.
2. Aljanabi Z., Carrere J., Cruz C. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy // *International Aluminium*. – 2022. – V. 3. – P. 1–8.
3. Зайнуллин Е. «Русал» отрезают от сырья // *Коммерсантъ*. – 2022. – № 47. – С. 9–10.
4. Митина Н.Н., Гнетов В.М. Утилизация промышленных отходов в России и в мире: проблемы и решения // *Neftegaz.RU*. – 2020. – № 3. – С. 1–20.
5. Новиков А.С., Мостовщиков А. В. Влияние ультразвукового излучения на кинетику процесса щелочной переработки алюминиевых отходов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 49–56.
6. Новиков А.С., Мостовщиков А. В. Разработка методики синтеза фосфата алюминия и водорода из алюминиевого лома // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 11. – С. 24–31.
7. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Изд-во «Химия», 1990. – 208 с.

8. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomena – during cavitation sono-process / A. Dehane, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105498.
9. Assessment of the olive oil extraction plant layout implementing a high-power ultrasound machine / A. Tamborrino, A. Taticchi, R. Romaniello, C. Perone, S. Esposto, A. Leone, M. Servili // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105505.
10. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents / H. Laajimi, M. Mattia, R.S. Stein, C.L. Bianchi, D.C. Boffito // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105544.
11. Jonnalagadda U.S., Su X., Kwan J.J. Nanostructured TiO_2 cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105530.
12. Self-cleaning of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coating: effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films / A. Rosales, L. Ortiz-Frade, I.E. Medina-Ramirez, L.A. Godinez, K. Esquivel // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105483.
13. Ruiz-Baltazar A.J. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105530.
14. Synergistic inactivation of bacteria based on a combination of low frequency, low intensity ultrasound and a food grade antioxidant /

- C.N. Huua, R. Raia, X. Yanga, R. Tikekarb, N. Nitina // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 74. – 105567.
15. Sonochemical effect and pore structure tuning of silica xerogel by ultrasonic irradiation of semi-solid hydrogel / Y. Maeda, Y. Hayashi, J. Fukushima, H. Takizawa // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105476.
 16. Pradhan S.R., Colmenares-Quintero R.F., Quintero J.C. Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: a systematic review article // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – 3315.
 17. A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel refining via ultrasound process intensification / U.K. Zore, S.G. Yedire, N. Pandi, S. Manickam, S.H. Sonawane // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105536.
 18. Kerboua K., Hamdaoui O., Alghyamah A. Energy balance of high-energy stable acoustic cavitation within dual-frequency sonochemical reactor // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105471.
 19. Suslick K.S. *Sonochemistry* // *Science*. – 1990. – V. 247. – P. 1493–1445.
 20. Margulis M.A. Sonochemistry as a new promising area of high energy chemistry // *High Energy Chemistry*. – 2004. – V. 38. – P. 135–142.
 21. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 102–104.
 22. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / А.В. Коршунов, Е.Б. Голушкова, Д.О. Перевезенцева, А.П. Ильин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 5–10.
 23. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 280 с.

Поступила: 20.12.2022 г.

Прошла рецензирование: 13.01.2023 г.

Информация об авторах

Новиков А.С., аспирант отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мостовщиков А.В., доктор технических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор кафедры физической электроники Факультета электронной техники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники; директор Научно-исследовательского института Строительных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Сударев Е.А., кандидат технических наук, старший преподаватель научно-образовательного центра имени Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 544.576:546.62: 544.038:54-145.15:546.62'226

COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR PROCESSING ALUMINUM WASTE

Alexander S. Novikov¹,
truegraf1995@gmail.com

Andrey V. Mostovshchikov^{1,2,3},
avmost@tpu.ru

Evgeniy A. Sudarev¹,
sudarev@tpu.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.

³ Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya square, Tomsk, 634003, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to develop new methods for the disposal of metal waste. This direction, with the participation of various intensifying influences, refers to resource-saving, technological, minimizing the volume of capital costs for raw materials, production and subsequent sales.

Purpose: to study physical and chemical methods for alkaline and acid processing of aluminum waste in the field of ultrasound, consider the mechanisms of these processes, compare kinetic characteristics, identify the pros and cons of the methods, and, based on a comparative analysis, conclude which of the methods is the most effective.

Objects: samples of aluminum waste in the form of plates and shavings.

Methods: volumetry, sonochemical synthesis, evaluation and analysis of the kinetic curves of the process at different temperatures, X-ray phase analysis.

Results. The analysis of kinetic curves, rate constants of processes at different temperatures, and orders of chemical reactions has been carried out. The values of the activation energies of the target chemical reactions and the characteristics of the kinetic regions of the processes were compared with each other. Despite the long induction period, the kinetic potential of acid processing of aluminum waste turned out to be 2 times higher than that of alkaline processing at temperatures of 313–323 K. Ultrasonic radiation did not significantly affect this characteristic, although it reduced the induction effect by 2 times. The mechanisms of the ongoing sonochemical processes in these methods turned out to be very similar to each other, no fundamental differences were observed. The products obtained during chemical processing in the form of hydrogen, hydroxide, chloride and aluminum orthophosphate are currently in high demand in the energy, chemical and silicate industries, as well as in medicine.

Key words:

Sonochemistry, waste disposal, hydrogen production, aluminum hydroxide production, aluminum phosphate production, volumetry, kinetics study, X-ray phase analysis.

REFERENCES

- Brooke J. A circularity case for aluminium compared with glass and plastic. *International Aluminium*, 2022, vol. 2, pp. 1–4.
- Aljanabi Z., Carrere J., Cruz C. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy. *International Aluminium*, 2022, vol. 3, pp. 1–8.
- Zajnullin E. «Rusal» otrezayut ot syrya [«Rusal» is cut off from raw materials]. *Kommersant*, 2022, no. 47, pp. 9–10.
- Mitina N.N., Gnetov V.M. Utilizatsiya promyshlennykh otkhodov v Rossii i v mire: problemy i resheniya [Utilization of industrial waste in Russia and in the world: problems and solutions]. *Neftegaz.RU*, 2020, no. 2, pp. 1–20.
- Novikov A.S., Mostovshchikov A.V. Influence of ultrasonic radiation on the kinetics of the process of alkaline processing of aluminum waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 49–56. In Rus.
- Novikov A.S., Mostovshchikov A.V. Development of a method for synthesis of aluminum phosphate and hydrogen from aluminum production wastes. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 11, pp. 24–31. In Rus.
- Kardashev G.A. *Fizicheskie metody intensivatsii protsessov khimicheskoy tekhnologii* [Physical methods of intensification of chemical technology processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 208 p.
- Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Alghyama A. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomena during cavitation sono-process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105498.
- Tamborrino A., Taticchi A., Romaniello R., Perone C., Esposto S., Leone A., Servili M. Assessment of the olive oil extraction plant layout implementing a high-power ultrasound machine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105505.
- Laajimi H., Mattia M., Stein R.S., Bianchi C.L., Boffito D.C. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105544.
- Jonnalagadda U.S., Su X., Kwan J.J. Nanostructured TiO₂ cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105530.
- Rosales A., Ortiz-Frade L., Medina-Ramirez I. E., Godínez L. A., Esquivel K. Self-cleaning of SiO₂-TiO₂ coating: effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105483.
- Ruiz-Baltazar A.J. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe₃O₄ nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105530.

14. Huua C.N., Raia R., Yanga X., Tikekarb R., Nitina N. Synergistic inactivation of bacteria based on a combination of low frequency, lowintensity ultrasound and a food grade antioxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 74, 105567.
15. Maeda Y., Hayashi Y., Fukushima J., Takizawa H. Sonochemical effect and pore structure tuning of silica xerogel by ultrasonic irradiation of semi-solid hydrogel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105476.
16. Pradhan S.R., Colmenares-Quintero R.F., Quintero J.C. Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: a systematic review article. *Molecules*, 2019, vol. 24, 3315.
17. Zore U.K., Yedire S.G., Pandi N., Manickam S., Sonawane S.H. A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel refining via ultrasound process intensification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105536.
18. Kerboua K., Hamdaoui O., Alghyamah A. Energy balance of high-energy stable acoustic cavitation within dual-frequency sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105471.
19. Suslick K.S. Sonochemistry. *Science*, 1990, vol. 247, pp. 1493–1445.
20. Margulis M.A. Sonochemistry as a new promising area of high energy chemistry. *High Energy Chemistry*, 2004, vol. 38, pp. 135–142.
21. Godymchuk A.Yu., Ilin A.P., Astankova A.P. Oxidation of aluminum nanopowder in liquid water during heating. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 310, no. 1, pp. 102–104.
22. Korshunov A.V., Golushkova E.B., Perevezenceva D.O., Ilin A.P. Macrokinetics of interaction of electroexplosive aluminum nanopowders with water and aqueous solutions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 312, no. 3, pp. 5–10.
23. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. *Sbornik zadach po khimicheskoy kinetike* [Collection of problems in chemical kinetics]. Tomsk, TPU Publ. house, 2009. 280 p.

Received: 20 December 2022.

Reviewed: 13 January 2023.

Information about the authors

Alexander S. Novikov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Andrey V. Mostovshchikov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics; Tomsk State University of Architecture and Building.

Evgeniy A. Sudarev, Cand. Sc., senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.279

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОГРУЖНОМ ДВИГАТЕЛЕ ЭЛЕКТРОЦЕНТРОБЕЖНОГО НАСОСА, РАБОТАЮЩЕГО В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Уразаков Камил Рахматуллович¹,
urazakk@mail.ru

Рукин Михаил Валерьевич²,
rukinmv@rambler.ru

Борисов Александр Олегович¹,
WOT_BAX_BAX@mail.ru

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

² Нижневартковский государственный университет,
Россия, 628605, г. Нижневартковск, ул. Ленина, 56.

Актуальность. На сегодняшний день одной из важных тенденций нефтегазовой отрасли России является увеличение фонда низкодебитных скважин, в этой связи актуальной задачей является совершенствование технологий механизированной добычи низкодебитного фонда. Широкое распространение при механизированной добыче нефти получили установки электроцентробежных насосов, однако эксплуатация низкодебитных скважин электроцентробежными установками сопровождается рядом осложнений, в частности недостаточным отводом тепла от погружного двигателя потоком в скважине. Перспективным методом повышения эффективности электроцентробежных установок в низкодебитных скважинах является реализация периодического кратковременного режима откачки.

Объект: тепловые процессы в системе «погружной двигатель – скважинный флюид» установки электроцентробежного насоса, работающей в периодическом кратковременном режиме.

Цель: исследование формирования температурного поля в погружном электродвигателе и обтекающей его жидкости при эксплуатации электроцентробежного насоса в периодическом кратковременном режиме.

Методы: моделирование тепловых процессов в скважине на основе численного решения системы уравнений теплопереноса в системе «погружной двигатель – скважинный флюид».

Результаты. На основании результатов моделирования показано, что температура погружного электродвигателя и жидкости достигает максимальных значений на начальном этапе в процессе вывода скважины на режим, при дальнейшей эксплуатации скважины в периодическом кратковременном режиме температура погружного электродвигателя и скважинного флюида существенно снижается (нагрев погружного электродвигателя и жидкости относительно максимальной температуры в процессе вывода на режим снижается более чем в 2 раза). Исследовано влияние мощности тепловыделения в погружном электродвигателе (после вывода скважины на периодический кратковременный режим) на тепловое поле в скважине и установлено, что нагрев погружного электродвигателя и обтекающей его жидкости возрастает пропорционально степени возрастания мощности тепловыделения в погружном двигателе. Изучено влияние длительности периодов откачки и накопления на температуру погружного электродвигателя и жидкости (после вывода скважины на периодический кратковременный режим). Установлено, что с увеличением длительности периода откачки температура погружного электродвигателя и жидкости возрастает, в результате с точки зрения снижения амплитудной температуры узлов установки электроцентробежного насоса при периодическом кратковременном режиме необходимо устанавливать максимально короткие периоды циклов откачки и накопления. Проведено сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными и показано, что предложенная модель может быть использована для расчета теплового режима погружного двигателя при работе электроцентробежной установки в режиме периодическом кратковременном режиме.

Ключевые слова:

установка электроцентробежного насоса, погружной электродвигатель, температура, моделирование, периодический кратковременный режим, мощность погружного электродвигателя.

Введение

Снижение объемов добычи нефти является одной из определяющих тенденций отечественной нефтегазовой отрасли. Анализ распределения скважин по способам добычи нефти показывает, что на месторождениях РФ наибольшее распространение получили технологии механизированной эксплуатации скважин с применением электроцентробежных и штанговых насосных установок [1, 2]. По объему добываемой нефти установки электроцентробежных насосов (УЭЦН) занимают первое место, для высокодебитных скважин именно УЭЦН обладают

наибольшим КПД среди различных видов механизированной добычи нефти [3, 4]. Однако по мере снижения дебита скважин эффективность УЭЦН падает. При снижении дебита уменьшается интенсивность отвода тепла от узлов УЭЦН, что приводит к перегреву погружного электродвигателя, рабочих органов насоса и кабельной линии. Отказы УЭЦН в низкодебитных скважинах (скважинах с дебитом менее 40 м³/сут) связаны также с засорением узлов УЭЦН механическими примесями, вынос которых обусловлен большими депрессиями на пласты, отложениями солей вследствие изменения термобарических условий при движении

пластового флюида в скважине, высокой температуры погружного оборудования [5, 6].

Одним из перспективных путей повышения эффективности эксплуатации УЭЦН в низкодебитных скважинах является реализация периодического кратковременного режима (ПКР) добычи нефти. ПКР включает чередование полуциклов откачки и накопления малой длительности (порядка нескольких минут). Для реализации ПКР применяются стандартные компоновки УЭЦН, используемые в средне- и высокодебитных скважинах. В полуцикле откачки подача насоса превышает величину притока жидкости из пласта, а недостающий объем поступающего в скважину флюида компенсируется за счет откачки жидкости из затрубного пространства. В полуцикле накопления уровень жидкости в затрубном пространстве восстанавливается до исходного значения за счет притока пластового флюида при выключенном насосе. Ввиду малой длительности полуциклов откачки и накопления уровень жидкости в скважине меняется слабо (до 0,5 МПа), следовательно, режим работы пласта является практически стационарным. Благодаря высокой подаче насоса в полуцикле откачки достигается оптимальный режим его работы и обеспечивается высокий КПД УЭЦН. Периодическое отключение УЭЦН позволяет избежать перегрева погружного электродвигателя (ПЭД) и кабельной линии. Таким образом, ПКР во многом позволяет сохранить преимущества УЭЦН при эксплуатации низкодебитных скважин [7, 8].

Эффективность и надежность работы УЭЦН во многом определяется тепловым режимом работы системы «ПЭД – обтекающий флюид». Для прогнозирования температуры ПЭД в процессе работы скважины широкое распространение получили методы математического моделирования. В работах [9, 10] представлены аналитические подходы к оценке температуры обмотки погружного электродвигателя, основанные на расчете теплового потока от ПЭД потоку жидкости, обтекающему его. Статьи [11–15] посвящены применению численного моделирования для расчета нестационарных тепловых процессов в скважине при работе УЭЦН. Показано, что моделирование тепловых процессов позволяет прогнозировать и тем самым предупреждать возможный перегрев ПЭД в процессе вывода скважины на режим и при работе в установленном режиме, корректировать запланированный (без учета моделирования теплового поля) режим работы скважины для недопущения перегрева ПЭД (изменить частоту УЭЦН, выполнить монтаж защитного «кожуха» для увеличения скорости обтекающего двигателя флюида). Следует отметить, что в рассмотренных работах не исследовались особенности тепловых процессов при работе УЭЦН в ПКР, особенностью которого является циклический характер работы ПЭД и электроцентробежного насоса (ЭЦН). В данной работе рассмотрена задача расчета нестационарного температурного поля ПЭД и обтекающего его скважинного флюида при эксплуатации скважины УЭЦН в ПКР.

Математическая модель тепловых процессов в системе «ПЭД – скважинный флюид»

Принятые допущения:

- ПЭД рассматривается как однородный цилиндр.
- Тепловыделение происходит равномерно по всему объему ПЭД.
- КПД и мощность ПЭД в процессе вывода скважины на режим постоянны и не зависят от нагрузки на двигатель.
- В периодическом кратковременном режиме мощность ПЭД и подача УЭЦН меняются скачком (на практике для снижения нагрузок на электрические узлы скважины оборудуются станциями управления с плавным пуском).
- Свойства жидкости полагаются постоянными при обтекании ПЭД, сжимаемостью флюида пренебрегаем.
- Рассматривается процесс откачки обводненной продукции с низким газовым фактором, влияние газа на процесс теплообмена не учитывается.
- Вертикальным кондуктивным теплопереносом в ПЭД и жидкости пренебрегаем.
- Одномерное движение жидкости в обсадной колонне, скважина вертикальная (рис. 1).

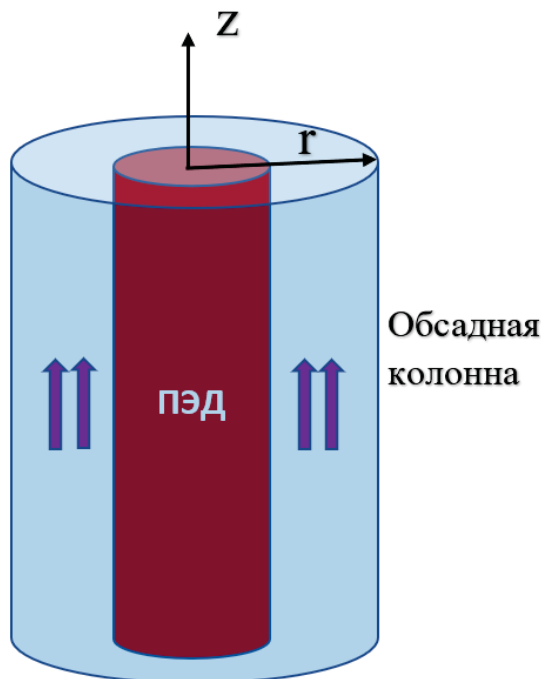


Рис. 1. Геометрия задачи (стрелками показано направление движения флюида в скважине)

Fig. 1. Geometry of the problem (arrows show the direction of fluid flow in the well)

Основные уравнения:

Уравнение теплопроводности в ПЭД с учетом теплового источника [16]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q(t), \quad (1)$$

где ρ , c – эффективная плотность и удельная теплоемкость ПЭД соответственно; λ – теплопроводность;

$q(t)$ – удельная мощность тепловыделения в ПЭД, которая в ПКР рассчитывается по формуле

$$q(t) = \frac{P(t)(1-\eta)}{\pi R^2 L};$$

$$P(t) = \begin{cases} P_0, & 0 \leq t \leq t_1, \quad t_1 + t_2 \leq t \leq 2t_1 + t_2, \dots \\ 0, & t_1 \leq t \leq t_1 + t_2, \quad 2t_1 + t_2 \leq t \leq 2t_1 + 2t_2, \dots \end{cases}, \quad (2)$$

где P_0 , η – мощность и КПД ПЭД соответственно; t_1 , t_2 – длительность полуциклов откачки и накопления соответственно; R – внешний радиус ПЭД.

Начальные и граничные условия: температура ПЭД в момент времени $t=0$ равна температуре обтекающей жидкости T_0 ; на границе симметрии $r=0$ записано условие отсутствия теплового потока, на внешней границе учтен тепловой поток между стенкой ПЭД и омывающей жидкостью

$$T|_{r=0} = T_0;$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0;$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \alpha(T_f - T_w), \quad (3)$$

где $T_w = T|_{r=R}$.

Уравнение конвективного теплообмена для флюида, обтекающего ПЭД, записывается в виде [17, 18]:

$$\rho_f c_f S_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f c_f Q \frac{\partial T_f}{\partial z} = h(T - T_f) + h_c(T_g - T_f), \quad (4)$$

где T_f – температура флюида; T_g – геотермическая температура на глубине ПЭД; ρ_f , c_f – эффективная плотность и удельная теплоемкость флюида; S_f – площадь поперечного сечения потока; Q – объемный расход жидкости, обтекающей ПЭД; R_c – внутренний радиус обсадной колонны; h – коэффициент теплообмена между флюидом и ПЭД; h_c – коэффициент теплообмена между флюидом и окружающей внешней средой (колонной, цементным кольцом и горными породами).

Коэффициенты h и h_c вычисляются согласно зависимостям

$$h = 2\pi\alpha R;$$

$$h_c = \frac{2\pi}{\frac{1}{\alpha R} + \frac{1}{\lambda_c} \ln \frac{R_{cex}}{R_{cin}} + \frac{1}{\lambda_{cem}} \ln \frac{R_{cemex}}{R_{cem in}} + \frac{1}{\lambda_{res}} \ln \frac{R_{res}}{R_{cem ex}}}, \quad (5)$$

где λ_c , λ_{cem} , λ_{res} – теплопроводность обсадной колонны, цементного кольца и горных пород соответственно; $R_{cem in}$ – внутренний радиус обсадной колонны и цементного кольца соответственно; R_{res} – радиус теплового возмущения в пласте; α – коэффициент теплоотдачи.

На входе модели задается начальная температура T_0 жидкости, притекающей к области ПЭД

$$T_f|_{z=0} = T_0. \quad (6)$$

Для расчета коэффициента теплоотдачи в работе используется следующая корреляция для числа Нуссельта при вынужденной конвекции в трубе [19]

$$\alpha = \frac{\lambda_f Nu}{d}; \quad (7)$$

$$Nu = \begin{cases} 4,36, & Re \leq 2100; \\ Nu_{lam} + \frac{Nu_{turb} - Nu_{lam}}{Re_{turb} - Re_{lam}} (Re - Re_{lam}), & 2100 < Re < 10000; \\ 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,3}, & Re \geq 10000, \end{cases} \quad (8)$$

где d – гидравлический диаметр; Nu , Re , Pr – числа Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля, соответственно; lam , $turb$ – ламинарный и турбулентный режимы соответственно; $Re_{lam}=2100$, $Re_{turb}=10000$, $Nu_{lam}=4,36$;

$$Nu_{turb} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,3} \Big|_{Re=10000};$$

$$Re = \frac{\rho_f Q d}{A_f \mu};$$

$$Pr = \frac{\mu_f c_f}{\lambda_f}, \quad (9)$$

где μ_f , λ_f – вязкость, теплопроводность жидкости, соответственно.

Теплофизические свойства жидкости (плотность ρ , удельная теплоемкость c , теплопроводность λ) принимаются равными средневзвешенным значениям с учетом обводненности продукции:

$$\rho_f = \rho_w B + \rho_o (1 - B);$$

$$c_f = c_w B + c_o (1 - B);$$

$$\lambda_f = \lambda_w B + \lambda_o (1 - B), \quad (10)$$

где индекс o соответствует нефти, w – воде; B – обводненность продукции.

Вязкость жидкости рассчитывается согласно зависимости [20, 21]

$$\mu_f = C_\mu \mu_1 + (1 - C_\mu) \mu_2;$$

$$\mu_1 = \mu_w B^{-2,5};$$

$$\mu_2 = \mu_w B + \mu_o (1 - B), \quad (11)$$

где C_μ – коэффициент, задающий степень эмульсионности смеси; μ_1 – вязкость водонефтяной эмульсии; μ_2 – неэмульсионная вязкость смеси.

Система уравнений (1), (3), (4), (6) с учетом зависимостей (2), (5), (7)–(11) решается численно. Для дискретизации исходной системы уравнений используется метод контрольных объемов. Одномерные уравнения по r для расчета температуры ПЭД решаются методом прогонки, уравнение теплопереноса в жидкости решается маршевым алгоритмом, сопряжение системы «ПЭД–флюид» проводится итеративно.

Расчет расхода жидкости в обсадной колонне проводится на основе уравнения баланса объема жидкости в системе «пласт–скважина–насосная установка», для малого промежутка времени dt оно записывается в виде [22]

$$Q_{res} dt = K_p (p_{res} - p_b) dt = dV_w + Q_p dt, \quad (12)$$

где Q_{res} – приток жидкости из пласта; K_p – коэффициент продуктивности пласта; p_{res} , p_b – пластовое и за-

бойное давление соответственно; dV_w – приращение объема флюида в скважине; Q_p – подача насоса. Приращение объема флюида в скважине ведет к изменению динамического уровня dH_{dyn} и забойного давления dp_b :

$$\begin{aligned} dV_w &= S_z dH_{dyn}; \\ dp_b &= \rho_f g dH_{dyn}. \end{aligned} \quad (13)$$

Дифференциальное уравнение для расчета динамики забойного давления с учетом (12) и (13) имеет вид

$$K_p (p_{res} - p_b) dt = \frac{S_z dp_b}{\rho_f g} + Q_p dt. \quad (14)$$

Интегрированием уравнения (14) с учетом начального условия

$$p_b|_{t=0} = p_{res}$$

рассчитывается динамика забойного давления в скважине $p_b(t)$, а расход потока в обсадной колонне определяется по формуле

$$Q(t) = K_p (p_{res} - p_b(t)).$$

Анализ результатов расчетов

Моделирование теплового режима ПЭД в процессе периодического режима работы проводится при следующих значениях параметров: типоразмер ПЭД 1ВЭДБТ45-117, мощность ПЭД 45 кВт, КПД двигателя 90 %, внешний диаметр ПЭД 117 мм, длина ПЭД 3 м, длительности периодов отработки и накопления 5 и 10 мин, соответственно, подача насоса в установившемся режиме отработки $90 \text{ м}^3/\text{сут}$, дебит установившегося режима $30 \text{ м}^3/\text{сут}$, начальная температура пластовой жидкости, обтекающей ПЭД, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, температура горных пород в интервале спуска ПЭД $75 \text{ }^\circ\text{C}$, обводненность жидкости 80 %, теплопроводность воды, нефти, цементного кольца/горных пород, ПЭД 0,6, 0,2, 1,2 и $14 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, соответственно, плотность воды и нефти 1000 и $850 \text{ кг}/\text{м}^3$, соответственно, удельная теплоемкость воды и нефти 4200 и $2000 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, соответственно, внутренний и внешний диаметр обсадной колонны 130 и 146 мм , соответственно, внешний диаметр НКТ 73 мм , пластовое давление 15 МПа , начальное забойное давление в скважине равно пластовому, коэффициент продуктивности пласта $10 \text{ м}^3/(\text{сут}\cdot\text{МПа})$. До вывода на режим (достижения притока из пласта $30 \text{ м}^3/\text{сут}$) ПЭД работает в непрерывном режиме, после вывода на режим скважина работает в ПКР. Динамика температуры ПЭД (рассчитана максимальная температура в центре ПЭД) и обтекающей жидкости (на выходе из области ПЭД) в процессе периодической эксплуатации представлена на рис. 2. Соответствующая рис. 2 динамика мощности ПЭД и расхода обтекающего ПЭД флюида в обсадной колонне представлена на рис. 3.

В процессе вывода скважины на режим в условиях неустановившегося потока в обсадной колонне и непрерывной работе УЭЦН температура ПЭД и жидкости достигает максимальных значений ($116,8$ и $88,7 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно). При дальнейшей эксплуатации скважины в ПКР температура ПЭД и скважинно-

го флюида существенно снижается, максимальная температура ПЭД в конце полуцикла отработки составляет около $95,1 \text{ }^\circ\text{C}$, температура обтекающей ПЭД жидкости не превышает $81,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагрев ПЭД и жидкости (под нагревом ΔT понимается повышение температуры относительно начальной) при выводе на режим достигает $36,8$ и $8,7 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, в ПКР составляет $15,1$ и $1,4 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Тепловой режим ПЭД при ПКР устанавливается в течение 4–5 циклов периодической работы. Амплитуда изменения температуры ПЭД флюида в ПКР составляет около $7,4$ и $0,8 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

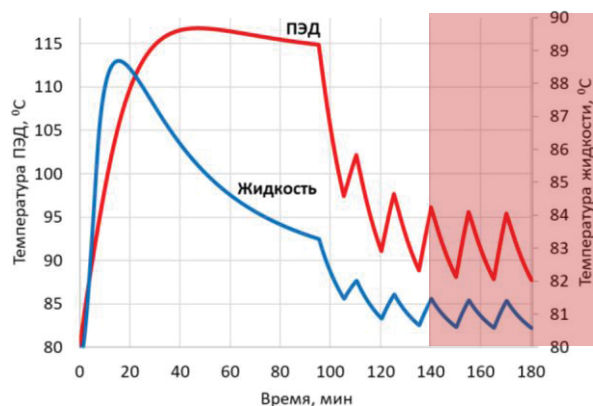


Рис. 2. Динамика температуры ПЭД и обтекающей жидкости (цветом выделена работа ПЭД в ПКР)

Fig. 2. Dynamics of the temperature of the submersible electric motor and the flowing fluid (the color show the operation of the submersible electric motor in a periodic short-term mode)

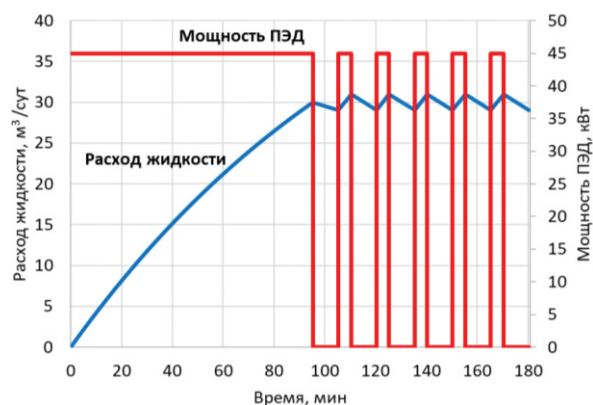


Рис. 3. Динамика мощности ПЭД и расхода обтекающего ПЭД флюида

Fig. 3. Dynamics of the submersible electric motor power and fluid flow from the reservoir

Распределение температуры в ПЭД через 180 минут работы скважины показано на рис. 4. С уменьшением радиальной координаты, то есть от границы ПЭД с жидкостью к центру, температура ПЭД возрастает по логарифмическому закону, также температура двигателя линейно растет от нижней к верхней границе ПЭД. Например, в центре ПЭД температура вдоль двигателя увеличивается от $86,7$ до $87,8 \text{ }^\circ\text{C}$, на границе ПЭД с жидкостью температура увеличивается от $85,1$ до $85,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

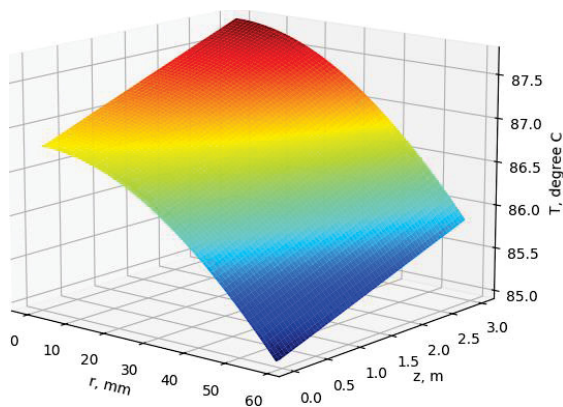


Рис. 4. Распределение температуры в ПЭД через 3 часа откачки

Fig. 4. Temperature distribution in the submersible electric motor after 3 hours of pumping

Динамика распределения температуры обтекающей ПЭД жидкости представлена на рис. 5. Через 5 минут после начала откачки нагрев жидкости на выходе из области ПЭД составляет около 3,5 °С, через 15 минут он возрастает до 8,7 °С. В процессе установления режима работы скважины распределение температуры жидкости приближается к линейному: температура жидкости линейно возрастает по мере обтекания ПЭД за счет передачи тепла от нагретого двигателя, поэтому максимум температуры жидкости и ПЭД достигается в его верхней части.

Далее исследуем влияние параметров технологического режима (эффективной мощности тепловыделения в ПЭД, длительности периодов откачки и

накопления) на тепловое поле погружного двигателя и обтекающей его жидкости. Влияние эффективной мощности тепловыделения в ПЭД (после вывода скважины на ПКР) на тепловое поле в двигателе и жидкости показано на рис. 6. Эффективная мощность тепловыделения соответствует эффективному значению составляющей мощности ПЭД, идущей на нагрев погружного двигателя. Она численно равна произведению эффективной мощности ПЭД $\langle P \rangle$ на коэффициент «единица минус эффективный КПД ПЭД в течение цикла периодической откачки» $\langle \eta \rangle$: $\langle Q \rangle = \langle P \rangle (1 - \langle \eta \rangle)$.

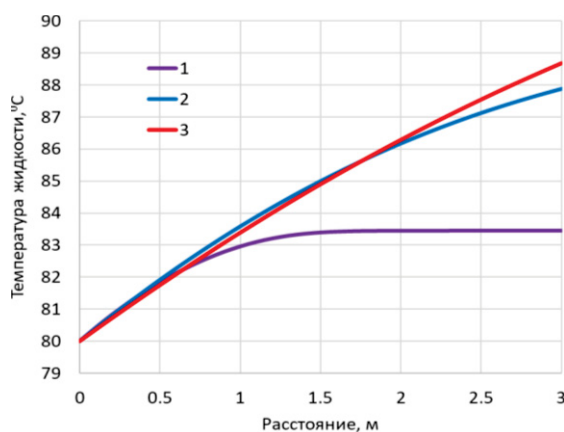


Рис. 5. Распределение температуры в жидкости вдоль ПЭД: 1 – 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 15 мин после начала откачки

Fig. 5. Temperature distribution in the liquid along the submersible electric motor: 1 – 5 min, 2 – 10 min, 3 – 15 min, after the start of pumping

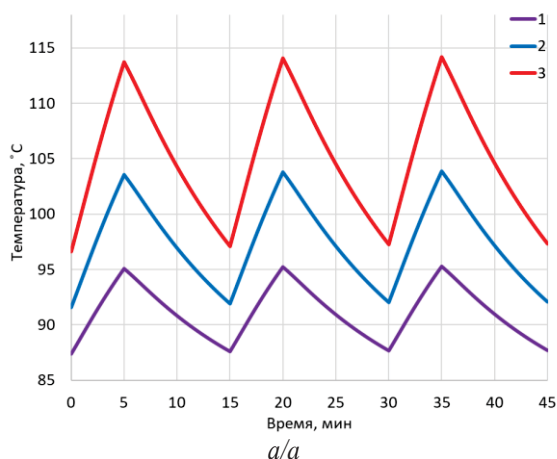
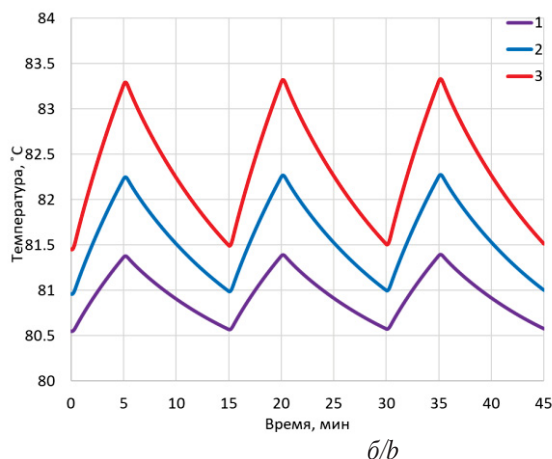


Рис. 6. Влияние мощности тепловыделения на температуру ПЭД (а) и обтекающей жидкости (б). 1 – мощность ПЭД 4,5 кВт, 2 – 7 кВт, 3 – 10 кВт после вывода скважины на режим

Fig. 6. Influence of power on the temperature of the submersible electric motor (a) and the flowing fluid (b). 1 – heat dissipation power of the submersible electric motor is 4,5 kW, 2 – 7 kW, 3 – 10 kW after the well is put into operation



При увеличении эффективной мощности тепловыделения от 4,5 до 10 кВт максимальная температура ПЭД возрастает с 95,1 до 114,0 °С, максимальная температура жидкости – с 81,4 до 83,3 °С; нагрев ΔT ПЭД увеличивается, соответственно, с 15,1 до 34 °С (в 2,2 раза), нагрев жидкости – с 1,4 до 3,3 °С (в 2,3 раза), т. е. пропорционально степени возраста-

ния мощности. Амплитуда колебаний температуры ПЭД и жидкости также увеличивается по мере возрастания мощности двигателя. В частности, при мощности тепловыделения в ПЭД 4,5 и 10 кВт амплитуда колебаний температуры ПЭД составляет 7,9 и 17,6 °С, соответственно, амплитуда колебаний температуры жидкости – 0,8 и 1,9 °С, соответственно.

Влияние длительности периодов откачки и накопления на температуру ПЭД и жидкости (после вывода скважины на режим) показано на рис. 7. Рассмотрены длительности откачки 5, 10, 15 минут, при этом дли-

тельность периода накопления подбиралась исходя из условия обеспечения требуемого дебита скважины 30 м³/сут при подаче насоса в этом режиме 90 м³/сут.

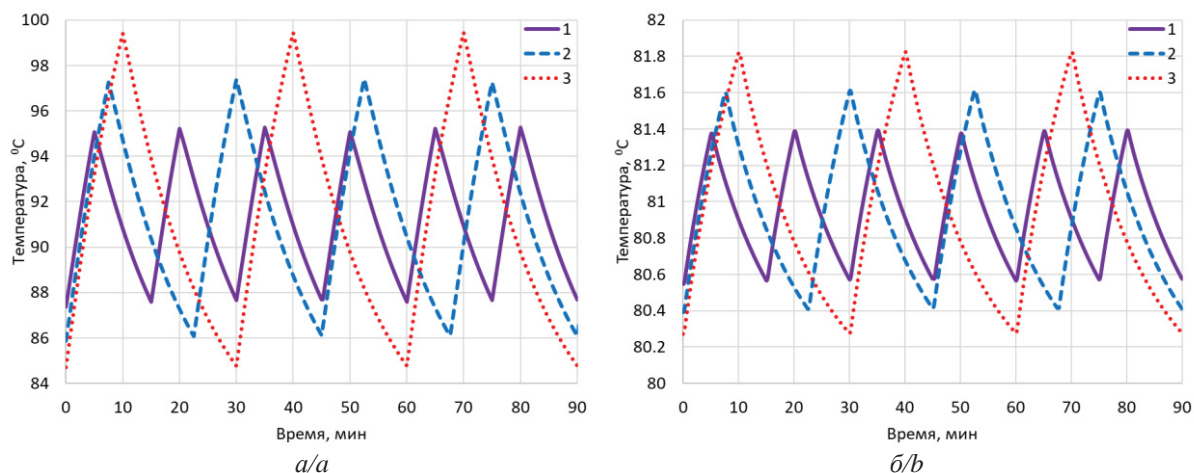


Рис. 7. Влияние длительности периода откачки и накопления на температуру ПЭД (а) и обтекающей жидкости (б). 1 – период откачки $t_1=5$ мин, накопления $t_2=10$ мин; 2 – $t_1=7,5$ мин, $t_2=15$ мин; 3 – $t_1=10$ мин, $t_2=20$ мин после вывода скважины на режим

Fig. 7. Influence of pumping and accumulation period duration on the temperature of the submersible electric motor (a) and the flowing fluid (b). 1 – pumping period $t_1=5$ min, accumulation $t_2=10$ min; 2 – $t_1=7,5$ min, $t_2=15$ min; 3 – $t_1=10$ min, $t_2=20$ min after the output of the well to the mode

С увеличением длительности периода откачки, несмотря на пропорциональный рост длительности периода накопления, температура ПЭД и жидкости возрастает. Например, при длительности периода откачки $t_1=5$ мин максимальная температура ПЭД и жидкости составляет 95,1 и 81,4 °С, соответственно, при $t_1=10$ мин она достигает 99,5 и 81,8 °С, соответственно (нагрев ПЭД и жидкости увеличивается на 29 %). Таким образом, с точки зрения снижения амплитудной температуры узлов УЭЦН при ПКР необходимо устанавливать максимально короткие периоды циклов откачки и накопления. С другой стороны, при пуске–остановке в электрических узлах УЭЦН развиваются повышенные токовые нагрузки, для их предупреждения требуется плавный пуск и остановка скважины. В результате длительность периодов откачки и накопления должна выбираться с совокупным учетом технических возможностей станции управления УЭЦН, геолого-технических и эксплуатационных характеристик скважины и продуктивных пластов.

На примере одной из скважин месторождения Западной Сибири, эксплуатируемой УЭЦН типоразмера 2ЭЦНДПЭКР5-50-2400-Н2 с ПЭД типоразмера 62НЭДТ45-117М, выполнено сравнение результатов численных расчетов (максимальной температуры ПЭД) с экспериментальными данными (рис. 8). В рамках экспериментов выполнялось измерение температуры статорных обмоток ПЭД температурным датчиком, входящим в стандартную термометрическую систему для контроля технического состояния ПЭД электроцентробежного насоса.

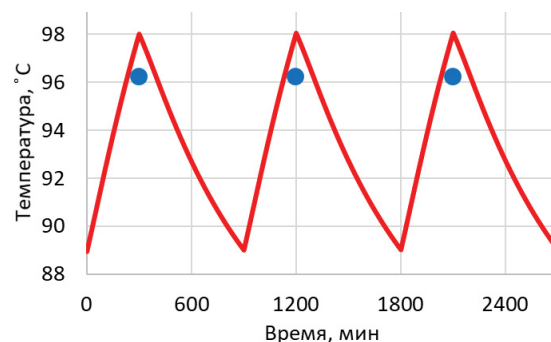


Рис. 8. Динамика температуры ПЭД в ПКР (точки – экспериментальные результаты, сплошная линия – численный расчет)

Fig. 8. Temperature dynamics of the submersible electric motor in periodic short-term mode (points – experimental results, solid line – numerical calculation)

Отклонение результатов численных расчетов от фактической температуры ПЭД (зарегистрированной максимальной температуры за цикл работы) при работе скважины в режиме ПКР не превышает 1,8 °С (15 %). Моделирование ПКР в 10 других скважинах показало, что отклонение результатов численных расчетов от фактической максимальной температуры ПЭД не превышает 20 %. Это показывает, что предложенная модель может быть использована для расчета теплового режима погружного двигателя при работе электроцентробежной установки в периодическом кратковременном режиме. В качестве направлений совершенствования предложенной математической модели можно отметить учет следующих основных факторов: неоднородности конструкции погруж-

ного электродвигателя (слоистой структуры, наличия обмоток статора и ротора и маслозаполненного зазора между обмотками), переменного характера КПД двигателя и его мощности в процессе вывода скважины на режим и в течение цикла периодической откачки, различных режимов течения многофазного флюида, обтекающего ПЭД.

Выводы

1. Предложена математическая модель нестационарного теплообмена в системе «погружной электродвигатель – скважинный флюид» при эксплуатации скважины установкой электроцентробежного насоса в периодическом кратковременном режиме. Проведено сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными и показано, что предложенная модель может быть использована для расчета теплового режима погружного двигателя при работе электроцентробежной установки в периодическом кратковременном режиме.
2. На основании результатов моделирования показано, что температура погружного электродвигателя и жидкости достигает максимальных значений в процессе вывода скважины на режим, в условиях неустановившегося потока в обсадной колонне и непрерывной работы установки электроцентробежного насоса (в рассмотренном примере нагрев погружного электродвигателя и жидкости составил 36,8 и 8,7 °С, соответственно). При дальнейшей эксплуатации скважины в периодическом кратковременном режиме температура погружного электродвигателя и скважинного флюида существенно снижается, нагрев погружного электродвигателя в конце полцикла откачки составляет около 15,1 °С, нагрев обтекающей погружной электродвигатель жидкости не превышает 1,4 °С. Тепловой режим погружного электродвигателя при периодическом кратковременном режиме эксплуатации скважины устанавливается в течение 4–5 циклов периодической работы.
3. Исследовано влияние эффективной мощности тепловыделения в погружном электродвигателе (после вывода скважины на периодический кратковременный режим) на тепловое поле в погружном электродвигателе и обтекающей его жидкости. Установлено, что при увеличении мощности тепловыделения в погружном электродвигателе с 4,5 до

10 кВт нагрев погружного электродвигателя и жидкости увеличивается пропорционально степени возрастания мощности (погружного электродвигателя – с 15,1 до 34 °С, жидкость – с 1,4 до 3,3 °С, обе температуры возрастают примерно в 2,2 раза).

4. Изучено влияние длительности периодов откачки и накопления на температуру погружного электродвигателя и жидкости (после вывода скважины на режим). Установлено, что с увеличением длительности периода откачки, несмотря на пропорциональное увеличение длительности периода накопления, температура погружного электродвигателя и жидкости возрастает. В рассмотренном примере при увеличении длительности периода откачки с 5 до 10 мин максимальная температура погружного электродвигателя и жидкости (нагрев) повысилась на 29 %. Таким образом, с точки зрения снижения амплитудной температуры узлов установки электроцентробежного насоса при периодическом кратковременном режиме эксплуатации скважины необходимо устанавливать максимально короткие периоды циклов откачки и накопления с учетом технических возможностей станции управления установкой электроцентробежного насоса, геолого-технических и эксплуатационных характеристик скважины и продуктивных пластов.
 5. Выполнено сравнение результатов численных расчетов температуры погружного электродвигателя с экспериментальными данными и показано, что предложенная модель может быть использована для расчета теплового режима погружного электродвигателя при работе электроцентробежной установки в периодическом кратковременном режиме. В качестве направлений совершенствования предложенной математической модели можно отметить учет следующих основных факторов: неоднородности конструкции погружного электродвигателя (слоистой структуры, наличия обмоток статора и ротора и маслозаполненного зазора между обмотками), переменного характера коэффициента полезного действия двигателя и его мощности в процессе вывода скважины на режим и в течение цикла периодической откачки, различных режимов течения многофазного флюида, обтекающего погружной электродвигатель.
5. Уразаков К.Р., Алиматов Ш.А., Тугунов П.М. Исследование эффективности выноса воды и механических примесей с забоя нефтяных скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 10. – С. 77–85.
 6. Increasing the time between failures of electric submersible pumps for oil production with high content of mechanical impurities / D. Shishlyannikov, V. Zverev, A. Ivanchenko, I. Zvonarev // Applied Sciences. – 2022. – V. 64. – № 12. – P. 1–11.
 7. Гребенников А.Г. Работа установки погружных электроцентробежных насосов в кратковременном периодическом режиме - эффективная технология добычи нефти // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 5. – С. 15–21.
 8. Видинеев А.С. Определение оптимального режима кратковременной периодической эксплуатации малодобитных сква-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takacs G. Electrical submersible pumps manual. – Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 2017. – 578 p.
2. Справочник по добыче нефти / К.Р. Уразаков, Э.О. Тимашев, В.А. Молчанова, М.Г. Волков. – Пермь: Астер Плюс, 2020. – 600 с.
3. Диагностирование технического состояния электроцентробежных насосных установок по уровню их вибрации / К.Р. Уразаков, Е.Б. Думлер, А.С. Топольников, Р.И. Вахитова // Нефтегазовое дело. – 2017. – Т. 15. – № 1. – С. 103–107.
4. Тимашев Э.О., Халфин Р.С., Волков М.Г. Статистический анализ наработок на отказ и коэффициентов подачи скважинного насосного оборудования в диапазонах параметров эксплуатации скважины // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 2. – С. 46–49.

- жин с помощью установки электроцентробежного насоса // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 3 (639). – С. 41–45.
9. Москвина Е.Ю., Пивень В.В. Расчет температуры обмотки погружного электродвигателя УЭЦН // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2020. – № 5. – С. 64–73.
 10. Купцов С.М. Температурное поле погружного электродвигателя скважинных насосных установок // Территория Нефтегаз. – 2010. – № 4. – С. 36–39.
 11. Динамическая модель тепловых процессов в погружном электродвигателе насосной установки нефтедобывающей скважины / И.Ф. Нугаев, И.С. Байгускаров, А.В. Стыскин, Н.Г. Уразбахтина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2014. – Т. 10. – № 3. – С. 38–44.
 12. Конохов В.М., Конохов И.В., Чекалин А.Н. Математическое моделирование и параллельные вычисления процессов тепло-массопереноса при эксплуатации единого комплекса «нефтяной пласт – система скважин – электроцентробежные насосы» // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 10. – С. 195–202.
 13. Язьков А.В. Исследование влияния изменения технологических параметров на охлаждение погружного электродвигателя // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 11. – С. 125–128.
 14. Valiullin R.A., Ramazanov A.Sh., Fedotov V.Ya. Mathematic models for interpretation of temperature changes in ESP wells // SPE Russian Oil and Gas Conference and Exhibition. – Moscow, Russia, October 2010. – 15 p. Paper SPE-138059-MS.
 15. Волков М.Г., Зейгман Ю.В. Применение алгоритма «виртуального датчика температуры» для погружного электродвигателя при выводе нефтедобывающей скважины на режим // Нефтегазовое дело. – 2021. – Т. 19. – № 3. – С. 43–48.
 16. Fundamentals of heat and mass transfer / Th.L. Bergman, A.S. Lavine, F.P. Incropera, D.P. DeWitt. 8th ed. – USA: University of Notre Dame, 2006. – 1070 p.
 17. Hasan A.R., Kabir C.S. Fluid flow and heat transfer in wellbores. – Texas, Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2002. – 181 p.
 18. Features of thermo-hydrodynamic processes in horizontal wells with variable trajectory / R.A. Valiullin, R.F. Sharafutdinov, R.K. Yarullin, A.Sh. Ramazanov, A.M. Sharipov, T.R. Khabirov, I.G. Nizaeva // SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition. – Moscow, Russia, October 2016. – 19 p. Paper SPE-182089-MS.
 19. Ibarra L.M., Athienitis A. Experimental study of mixed convection heat transfer in building. integrated photovoltaic/thermal systems // International high performance buildings conference. – 2010. – V. 21. – P. 1–8.
 20. Valle A. Multiphase pipeline flows in hydrocarbon recovery // Multiphase Science and Technology. – 1998. – V. 10. – P. 1–139. DOI: 10.1615/MultScienTechn.v10.i1.10
 21. Brinkmann H.C. On the viscosity of emulsions // Journal of Chemical Physics. – 1952. – V. 20. – № 3. – P. 571–584.
 22. Уразаков К.Р., Молчанова В.А., Тугунов П.М. Метод расчета динамических нагрузок и энергопотребления штанговой установки с системой автоматического уравнивания // Записки Горного института. – 2020. – Т. 246. – № 6. – С. 640–649.

Поступила: 23.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 10.12.2022 г.

Информация об авторах

Уразаков К.Р., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Рукин М.В., старший преподаватель кафедры нефтегазового дела, Нижневартровский государственный университет.

Борисов А.О., студент, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

UDC 622.279

SIMULATION OF THERMAL PROCESSES IN A SUBMERSIBLE MOTOR OF AN ELECTRIC CENTRIFUGAL PUMP OPERATING IN A PERIODIC MODE

Kamil R. Urazakov¹,
Urazakk@mail.ru

Mikhail V. Rukin²,
rukinmv@rambler.ru

Alexander O. Borisov¹,
WOT_BAX_BAX@mail.ru

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

² Nizhnevartovsk State University,
56, Lenin street, Nizhnevartovsk, 628605, Russia.

Relevance. Today, one of the important trends in the Russian oil and gas industry is the increase in the fund of low-yield wells, in this regard, the improvement of technologies for mechanized production of low-yield wells is relevant. Installations of electric centrifugal pumps have become widespread in mechanized oil production, however, the operation of low-flow wells by electric centrifugal installations is accompanied by a number of complications, in particular, insufficient heat removal from the submersible engine by the flow in the well. A promising method of increasing the efficiency of electric-centric installations in low-flow wells is the implementation of a periodic short-term pumping mode.

Object: thermal processes in the «submersible engine – borehole fluid» system of an electric centrifugal pump installation operating in a periodic short-term mode.

The purpose of the research is to study the formation of a temperature field in a submersible electric motor and the fluid flowing around it during operation of an electric centrifugal pump in a periodic short-term mode.

Methods: modeling of thermal processes in a well based on the numerical solution of the system of heat transfer equations in the «submersible engine – borehole fluid» system.

Results. Based on the simulation results, it is shown that the temperature of the submersible electric motor and the liquid reaches maximum values at the initial stage during the well commissioning, during further operation of the well in a periodic short-term mode, the temperature of the submersible motor and the borehole fluid decreases significantly (the heating of the submersible motor and the liquid relative to the initial temperature decreases by more than 2 times). The influence of the power of the submersible engine (after the output of the well to the mode) on the thermal field in the well was investigated and it was found that with an increase in power, the heating of the submersible engine and the liquid increases in proportion to the degree of growth in power. The influence of the duration of pumping and accumulation periods on the temperature of the submersible engine and liquid (after the well is put into operation) has been studied. It is established that with an increase in the duration of the pumping period, the temperature of the submersible engine and the liquid grows, as a result, from the point of view of reducing the amplitude temperature of the electric centrifugal pump installation nodes in the periodic short-term mode, it is necessary to set the shortest possible periods of pumping and accumulation cycles. The results of numerical calculations are compared with experimental data and it is shown that the proposed model can be used to calculate the thermal regime of a submersible engine during operation of an electric center installation in a periodic short-term mode.

Key words:

Electric centrifugal pump installation, submersible electric motor, temperature, simulation, periodic short-term mode, submersible electric motor power.

REFERENCES

1. Takacs G. *Electrical submersible pumps manual*. Houston, Texas, Gulf Professional Publishing Publ., 2017. 578 p.
2. Urazakov K.R., Timashev E.O., Molchanova V.A., Volkov M.G. *Spravochnik po dobyche nefii* [Handbook on oil extraction]. Perm, Aster Plyus Publ., 2020. 600 p.
3. Urazakov K.R., Dumler E.B., Topolnikov A.S., Vakhitova R.I. Diagnostics of the technical condition of electric center-bearing pumping units by the level of their vibration. *Petroleum Engineering*, 2017, vol. 15, no. 1, pp. 103–107. In Rus.
4. Timashev E.O., Khalfin R.S., Volkov M.G. Statistical analysis of the failure times and feed rates of downhole pumping equipment in operating parameter ranges. *Oil Industry*, 2020, no. 2, pp. 96–100. In Rus.
5. Urazakov K.R., Alimetov Sh.A., Tugunov P.M. Investigation of the efficiency of removing water and mechanical impurities from the bottom of oil wells. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 10, pp. 77–85. In Rus.
6. Shishlyannikov D., Zverev V., Ivanchenko A., Zvonarev I. Increasing the time between failures of electric submersible pumps for oil production with high content of mechanical impurity. *Applied Sciences*, 2022, vol. 64, no. 12, pp. 1–11.
7. Grebennikov A.G. The work of electrical submersible pumps in the mode of repeated short-inclusions – effective technology of oil production. *News of higher educational institutions. Oil and gas*, 2014, no. 5, pp. 15–21. In Rus.
8. Vidineev A.S. Determination of the optimal mode of a short-time periodic operation of low flow rate wells by means of using electric centrifugal pump. *Oilfield business*, 2022, no. 3 (639), pp. 41–45. In Rus.
9. Moskvina E.Yu., Piven V.V. Calculation of winding temperature of a submersible motor. *News of higher educational institutions. Oil and gas*, 2020, no. 5, pp. 64–73. In Rus.
10. Kuptsov S.M. Temperature field of submersible electric motor of borehole pumping units. *Territory of Neftegaz*, 2010, no. 4, pp. 36–39. In Rus.
11. Nugaev I.F., Baiguskarov I.S., Styskin A.V., Urazbakhtina N.G. Dynamic model of thermal processes in the submersible motor oil

- well pumping unit. *Electrotechnical and information complexes and systems*, 2014, vol. 10, no. 3, pp. 38–44. In Rus.
12. Konyukhov V.M., Konyukhov I.V., Chekalin A.N. Mathematical modeling and parallel calculations of heat and mass transfer processes during operation of the unified complex «oil reservoir – well system – electric centrifugal pumps». *Bulletin of Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, no. 10, pp. 195–202. In Rus.
 13. Yazkov A.V. Investigation of the influence of changes in technological parameters on the cooling of a submersible electric motor. *Oil industry*, 2007, no. 11, pp. 125–128. In Rus.
 14. Valiullin R.A., Ramazanov A.Sh., Fedotov V.Ya. Mathematical models for interpretation of temperature changes in ESP wells. *SPE Russian Oil and Gas Conference and Exhibition*. Moscow, Russia, October 2010. 15 p. Paper SPE-138059-MS.
 15. Volkov M.G., Zeigman Yu.V. Application of the «virtual temperature sensor» algorithm for electric submersible motor in bringing the oil-producing well on to stable production. *Oil and gas business*, 2021, vol. 19, no. 3, pp. 43–48. In Rus.
 16. Bergman Th.L., Lavine A.S., Incropera F.P., DeWitt D.P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 8th ed. USA, University of Notre Dame, 2006. 1070 p.
 17. Hasan A.R., Kabir C.S. *Fluid flow and heat transfer in wellbores*. Texas, Richardson, Society of Petroleum Engineers, 2002. 181 p.
 18. Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Yarullin R.K., Ramazanov A.Sh., Sharipov A.M., Khabirov T.R., Nizaeva I.G. Features of thermohydrodynamic processes in horizontal wells with variable trajectory. *SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition*. Moscow, Russia, October 2016. 19 p. Paper SPE-182089-MS.
 19. Ibarra L.M., Athienitis A. Experimental study of mixed convection heat transfer in building. integrated photovoltaic/thermal systems. *International high performance buildings conference*, 2010, vol. 21, pp. 1–8.
 20. Valle A. Multiphase pipeline flows in hydrocarbon recovery. *Multiphase Science and Technology*, 1998, vol. 10, pp. 1–139.
 21. Brinkmann H.C. On the viscosity of emulsions. *Journal of Chemical Physics*, 1952, vol. 20, no. 3, pp. 571–584.
 22. Urazakov K.R., Molchanova V.A., Tugunov P.M. Method for calculating dynamic loads and energy consumption of a sucker rod installation with an automatic balancing system. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 246, no. 6, pp. 640–649. In Rus.

Received: 23 November 2022.

Reviewed: 10 December 2022.

Information about the authors

Kamil R. Urazakov, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Mikhail V. Rukin, senior lecturer, Nizhnevartovsk State University.

Alexander O. Borisov, master's student, Ufa State Petroleum Technological University.

УДК 536.4

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПУТЕМ СМЕЩЕНИЯ КРИЗИСА ТЕПЛООБМЕНА ВТОРОГО РОДА В ОБЛАСТЬ БОЛЕЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Феоктистов Дмитрий Владимирович¹,
fdv@tpu.ru

Кузнецов Гений Владимирович¹,
kuznetsovgv@tpu.ru

Абедтазехабади Акрам¹,
abedtazehabadi@tpu.ru

Орлова Евгения Георгиевна¹,
lafleur@tpu.ru

Бондарчук Степан Петрович¹,
spb7@tpu.ru

Дорожкин Александр Валерьевич¹,
avd46@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. Разработка принципиально новых стратегий и технических решений, приводящих к повышению энергоэффективности и ресурсосбережения систем охлаждения энергонасыщенного оборудования невозможна без создания новых конструктивных материалов с целевыми функциональными свойствами. К перспективным системам охлаждения теплонагруженного оборудования, например, устройств связи пятого поколения 5G, с поверхности которых поступают тепловые потоки высокой плотности (до 1000 Вт/см²), относятся системы, базирующиеся на капельном орошении. Такое охлаждение позволяет повысить интенсивность и равномерность теплоотвода, значительно снизить расход теплоносителя. Но полученные к настоящему времени результаты показывают, что использование традиционных подходов (применение элементов систем охлаждения, изготовленных из стали, меди, алюминия и их сплавов, обработанных шлифовкой или полировкой) не позволяют решить задачу интенсивного охлаждения поверхностей, нагретых до высоких температур. Лазерные методы обработки теплопередающих поверхностей – один из наиболее эффективных способов интенсификации процессов испарения и кипения. В связи с развитием в последнее десятилетие лазерной техники стали доступны финансово возможные технологии создания целевых функциональных поверхностных свойств металлов. Использование на практике модифицированных лазерным излучением теплопередающих поверхностей систем охлаждения может решить ряд проблем, связанных с удовлетворением растущего глобального спроса на энергетические ресурсы, в частности, при интенсификации отвода тепловых потоков высокой плотности от элементов энергонасыщенного оборудования путем смещения кризиса теплообмена второго рода в область более высоких температур.

Цель: оценка возможности смещения кризиса теплообмена (эффекта Лейденфроста) в область более высоких температур путем модификации теплопередающих поверхностей нагрева лазерным излучением наносекундной длительности.

Методы. Методом лазерной обработки наносекундной длительности на типичных материалах, применяемых на практике при создании элементов систем охлаждения, созданы уникальные текстуры с заданными геометрическими характеристиками. Характеристики текстур определены с использованием оборудования конфокальной и электронной микроскопии. Регистрация эффекта Лейденфроста проводилась на специально изготовленной установке, оснащенной оборудованием теневого оптического метода и высокоскоростной видеорегистрации быстропротекающих физических процессов.

Результаты. Установлены режимы воздействия одиночного лазерного импульса наносекундной длительности на поверхность нержавеющей стали и алюминия, гарантирующие образование абляционного кратера. Показана возможность применимости графоаналитической методики для формирования заданной микротекстуры при обработке поверхностей металлов лазерным излучением наносекундной длительности. Лазерная обработка поверхности металлов с энергией в импульсе до 0,6 мДж позволяет за счет формируемой текстуры и супергидрофильных свойств в достаточно широких диапазонах значений управлять характеристиками кризиса кипения 2 рода, а именно температурой Лейденфроста более чем на 110 °С на поверхности алюминия и более чем на 45 °С на поверхности нержавеющей стали в атмосферных условиях при использовании дистиллированной деаэрированной воды в качестве теплоносителя.

Ключевые слова:

Кризис теплообмена, капля, поверхность, текстура, шероховатость, лазерное текстурирование.

Введение

За последнее десятилетие разработаны и внедрены в производство новые высокотехнологичные энерго- и ресурсосберегающие технологии, базирующиеся на фазовом переходе (испарении) малых объемов жидкостей (капель, тонких пленок жидкостей до 100 мкм) и превосходящие по характеристикам традиционные технологии, использующие большие объемы теплоносителей. Примерами таких технологий являются «лаборатория на чипе» [1, 2], микрофлюидное охлаждение микропроцессоров [3], системы охлаждения на базе капельного орошения [4]. Известно [5–7], что

процесс испарения капли, лежащей на поверхности, зависит от давления и влажности окружающей среды, температуры и свойств смачиваемости поверхности, наличия поверхностно-активных веществ. При подводе к теплоносителю тепловых потоков высокой плотности возникает кризис теплообмена, для капель широко известен как «эффект Лейденфроста» [8]. Последний является частным случаем пленочного кипения [9]. Капля жидкости, соприкасаясь с твердой поверхностью, температура которой значительно выше температуры кипения этой жидкости, образует между поверхностью и жидкостью теплоизолирующий слой

(«паровую подушку» [10]), характеризующийся высоким термическим сопротивлением. Температура поверхности теплонагруженного оборудования в таких случаях будет повышаться, что может привести к термическому разрушению теплопередающей поверхности и аварии охлаждаемого устройства.

Эффект Лейденфроста характеризуется продолжительным временем жизни капли в сравнении с состоянием интенсивного испарения и кипения капли на твердой поверхности [11]. Последнее обусловлено тем, что «паровая подушка» характеризуется высоким термическим сопротивлением, и, как следствие, её образование уменьшает теплоотдачу от нагретой поверхности к капле. Кроме того, зарождение паровых пузырей в капле предотвращается из-за отсутствия контакта с твердым телом. Капля в состоянии Лейденфроста характеризуется геометрической формой близкой к сфере или «фасоли» [12], а также высокой скоростью перемещения по поверхности [13, 14].

Условия реализации эффекта Лейденфроста зависят от: химического состава и текстуры поверхности, ее свободной поверхностной энергии, теплофизических свойств жидкости и твердого тела [15, 16]. На сегодняшний день не установлено, какой из факторов является доминирующим. Эффект Лейденфроста является межфазным явлением. По этой причине он, в первую очередь, зависит от химических (элементного состава) и топографических свойств поверхности (вида текстуры и шероховатости) [17–19]. Известно [18–22], что на гидрофильных поверхностях смещение температуры возникновения эффекта Лейденфроста в область более высоких температур не превышает 30 °С. Гидрофобизация поверхностей приводит к уменьшению температуры возникновения эффекта Лейденфроста не более чем на 100 °С. Также известно [18, 23], что изменение топографических свойств путем формирования текстур в виде микростолбиков или разноуровневой (микро-наноразмерной) шероховатости приводит к росту температуры возникновения эффекта Лейденфроста от 45 до 94 °С.

Лазерная обработка поверхностей металлов позволяет формировать текстуру [24], шероховатость [25] и свойства смачиваемости [26, 27] в широких диапазонах варьирования заданных характеристик. Исследования по возникновению эффекта Лейденфроста на модифицированных лазерным излучением поверхностях металлов позволяют расширить область практического применения на производстве технологий капельного орошения. В настоящее время широко известны результаты [28] по данному направлению не позволяют прогнозировать условия возникновения эффекта Лейденфроста на специально модифицированных лазерным излучением теплопередающих поверхностях. Кроме того, известные результаты [29–33] получены с использованием лазерных технологий обработки поверхностей, базирующихся на пико- и фемтосекундной длительности лазерного излучения. Последние, по сравнению с установками лазерного излучения наносекундной длительности, при внедрении в промышленное производство часто являются финансово необоснованными технологиями генера-

ции целевых функциональных поверхностных свойств металлов.

Целью работы являлась оценка возможности смещения кризиса теплообмена (эффекта Лейденфроста) в область более высоких температур путем модификации теплопередающих поверхностей нагрева лазерным излучением наносекундной длительности.

Методы исследования и используемое экспериментальное оборудование

Исследования проводились на образцах в форме пластин из нержавеющей стали марки ASTM A 240/A 240M 430 и алюминия АМГ-3 размерами 50,0×50,0×0,5 мм и 50,0×50,0×1,0 мм, соответственно. Перед модификацией лазерным излучением поверхности образцов полировались по хорошо апробированной методике [34] с целью минимизации неконтролируемого влияния поверхностных электромагнитных волн.

Формирование элементов текстуры в виде абляционных кратеров и создание заданной конфигурации текстуры на поверхностях металлов осуществлялось системой, работающей на базе иттербиевого импульсного волоконного лазера (IPG Photonics, Россия). В табл. 1 приведены основные технические характеристики использовавшейся лазерной системы. Модификация образцов металла лазерным излучением проводилась в воздушной среде при температуре 20–22 °С, атмосферном давлении, относительной влажности 43–48 %. Энергия импульса определялась с помощью измерителя мощности и энергии импульсов лазерного излучения Ophir Juno (Ophir Optronics, Израиль), оснащенного пирозлектрическим датчиком Ophir PE-50-BF-DIF-C (Ophir Optronics, Израиль). Относительная погрешность измерения энергии импульса не превышала 5 %.

Таблица 1. Основные технические характеристики лазерной системы

Table 1. Main technical characteristics of the laser system

| Характеристика/Characteristic | Значение Value |
|--|-----------------------------|
| Длина волны основного излучения, мкм The main radiation wavelength, μm | 1,064 |
| Режим работы Working mode | Импульсный Pulse |
| Длительность импульсов (дискретные значения) (τ_n), нс Pulse duration (discrete values) (τ_p), ns | 1, 2, 4, 8, 16, 30, 50, 120 |
| Частота импульсов (ν), кГц Pulse frequency (ν), kHz | 2–5000 |
| Максимальная выходная мощность (N), Вт Maximum output power (N), W | 50 |
| Максимальная энергия в импульсе (E_n), мДж Maximum pulse energy (E_p), mJ | 1,0 |
| Скорость перемещения луча (ϑ), м/с Beam travel speed (ϑ), m/s | до 10 up to 10 |
| Диаметр лазерного пятна в фокусе ($d_{л.н.}$), мкм Laser focus spot diameter ($d_{f.s.}$), μm | 45 |

Процессы испарения капель на модифицированных поверхностях металлов исследовались на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Капля дистиллированной деаэрированной воды – 1 помещалась одноканальным высокоточным электронным дозатором (Thermo Fisher Scientific, США) – 2 на поверхность образца – 3, нагретого до заданной температуры. Объем капли 5 мкл соответствовал типичному объему капель, генерируемых системами охлаждения, базирующимися на капельном орошении. Исследуемые процессы регистрировались теньвым оптическим методом с использованием оборудования высокоскоростной видеорегистрации быстротекающих процессов – 4 (Fast video, Россия). Плоскопа-

раллельный свет генерировался с помощью источника света (Edmund optics, США) – 5 и теллентрической оптической трубы (Edmund optics, США) – 6. Теньвые изображения получены путем обработки видеозаписей, выполненных при скорости съемки 500 к/с разрешением 1280×1024, 8 бит. Анализ изображений выполнен с использованием программного обеспечения Fast Video Lab (ООО «НПО АСТЕК», Россия). Нагрев образцов осуществлялся при помощи стеклокерамической плиты (Томь Аналит, Россия) 7 от 80 до 400 °С с шагом 1 °С.

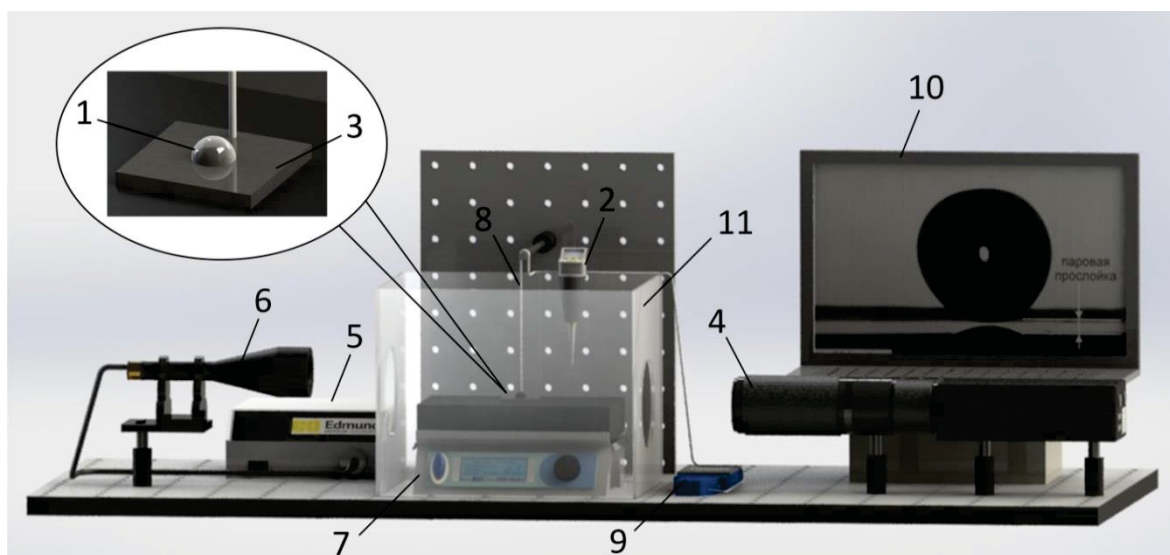


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – капля; 2 – дозатор; 3 – образец; 4 – высокоскоростная видеокамера, оснащенная макрообъективом; 5 – источник света; 6 – теллентрическая оптическая труба; 7 – стеклокерамическая плита; 8 – термопара; 9 – контроллер; 10 – персональный компьютер; 11 – бокс

Fig. 1. Experimental setup: 1 – droplet; 2 – dosing device; 3 – sample; 4 – high-speed video camera with macro lens; 5 – light source; 6 – telecentric optical tube; 7 – glass ceramic heater; 8 – thermocouple; 9 – controller; 10 – PC; 11 – box

Температура поверхности образца металла контролировалась малоинерционной термопарой хромель-алюмель (Omega, США) – 8, подключенной к контроллеру температуры – 9 (National instruments, США). Контроллер подключен к персональному компьютеру – 10. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,1$ °С. Крепление спая термопары к поверхности образца, а также образца к стеклокерамической плите осуществлялось при помощи высокотемпературной термопасты (GRIPCOTT, Франция). Температура Лейденфроста определялась по хорошо известному [12] условию формирования стабильной «паровой подушки» между каплей и поверхностью образца. На мониторе персонального компьютера – 10 (рис. 1) приведено типичное изображение капли, зарегистрированное в проведенных исследованиях в условиях возникновения эффекта Лейденфроста. Случайная погрешность определения температуры Лейденфроста при проведении двенадцати экспериментов в идентичных условиях не превышала 7 %, систематическая погрешность, обусловленная характеристиками объектива и настройками видеокамеры, не превышала 2 %.

Исключительная сверхвысокая подвижность капля при реализации эффекта Лейденфроста создает

проблемы для экспериментального наблюдения. Быстрое самопроизвольное движение капли объясняется [12] внешними воздействиями, например конвекцией окружающей среды или незначительным наклоном поверхности, в сочетании с низким трением из-за формирования «паровой подушки». С целью уменьшения влияния внешних факторов на исследуемые процессы использовался бокс – 11, изготовленный из стекла толщиной 5 мм. Все эксперименты проводились в воздушной среде при температуре 20–22 °С, атмосферном давлении, относительной влажности 43–48 %.

Свойства смачивания полированных и модифицированных лазерным излучением образцов определялись по хорошо апробированной методике [35], используя метод Юнга–Лапласа и Тангенциальный 1. Относительная погрешность определения статического контактного угла (θ) не превышала 5 %.

Анализ текстуры проводился методом электронной микроскопии по фотоизображениям высокого разрешения, полученным с помощью сканирующего микроскопа (Hitachi, Япония). Геометрические размеры элементов текстур в форме абляционных кратеров определялись по СЭМ-изображениям с известным коэффициентом масштабирования. Случайная погреш-

ность определения диаметра абляционного кратера не превышала 4 %, что составляло не более 3 мкм. Трехмерные параметры шероховатости текстуры определены методом конфокальной микроскопии с помощью программного комплекса MountainsLab. В каждой серии из двенадцати экспериментов, проводимых при идентичных начальных условиях, конфокальным датчиком (Micro-Epsilon, Германия) измерялись значения высот и впадин. Разница этих двух величин соответствует параметру шероховатости S_z , характеризующему высоту неровностей. Случайная погрешность определения параметра S_z не превышала 6,0 %, систематическая погрешность – 0,5 %. Помимо S_z , согласно рекомендациям [36, 37], для математического описания текстуры поверхностей металлов использовались 3D-параметры шероховатости: среднее арифметическое высоты (S_a) характеризует среднюю шероховатость поверхности; эксцесс (S_{ku}) характеризует форму выступов (плосковершинность); приращение относительной площади (S_{dr}) характеризует прирост площади поверхности за счет шероховатости относительно молекулярно-гладкой поверхности; плотность выступов (S_{pd}) характеризует число выступов на единице площади поверхности. Параметры S_a , S_{ku} , S_{dr} и S_{pd} определены по фотоизображениям текстуры высокого разрешения, полученным в режимах сканирования «Сомпо» (композиционный контраст), «Торо» (топографический контраст), «Shadow» (стереоскопическое изображение), с последующей обработкой в программном комплексе MountainsLab по известным значениям высот неровностей (S_z). Погрешность определения параметров S_a , S_{ku} , S_{dr} и S_{pd} не превышала 8,0 %.

Результаты экспериментов и обсуждение

Известно [34], что для прогнозирования текстуры, образованной импульсным лазерным излучением наносекундной длительности, необходимо знать геометрическую форму и размеры элемента текстуры, образованного одиночным лазерным импульсом на поверхности материала, а также скорость движения луча, число линий прохода на 1 мм.

Проведены специальные эксперименты по определению геометрической формы и размеров элементов текстуры, формирующихся при воздействии однократного лазерного импульса с заданными характеристиками на поверхностях нержавеющей стали марки ASTM A 240/A 240M 430 и алюминия АМГ-3. По результатам проведенных экспериментов в условиях варьирования характеристик (выходной мощности от 10 до 100 %, длительности от 1 до 120 нс, частоты от 1 до 120 кГц) условно выделено шесть возможных режимов воздействия одиночного лазерного импульса на поверхность нержавеющей стали и алюминия: 1) режим нагрева без модификации поверхности (рис. 2, а); 2) умеренное плавление (рис. 2, б); 3) интенсивное плавление (рис. 2, в); 4) формирование абляционных кратеров, характеризующихся волнообразной формой периметра (кромки) (рис. 2, г); 5) формирование абляционных кратеров с кромкой правильной формы окружности (рис. 2, д); 6) форми-

рование абляционных кратеров с кромкой, деформированной каплями и струйками расплавленного металла (рис. 2, е).

Из условно выделенных шести режимов воздействия абляционный кратер формируется в трех. Характеристики лазерного излучения в этих трех режимах могут быть использованы для формирования текстуры с заданными геометрическими характеристиками.

По результатам анализа диаметров абляционных кратеров построены зависимости $d_{a.к.} = f(N, \tau_u, \nu)$ (рис. 3, 4), где N – выходная мощность, Вт; τ_u – длительность импульсов, нс; ν – частота импульсов, кГц.

Из сравнения зависимостей рис. 3, 4 видно, что при длительности $\tau_u = 120$ нс и частоте импульсов $\nu > 50$ кГц диаметр абляционного кратера уменьшается по сравнению с аналогичными зависимостями при $\tau_u \leq 120$ и $\nu > 50$ кГц. Последнее обусловлено техническими характеристиками работы лазерной системы, в частности накачкой лазера.

Также по результатам анализа рис. 3, 4 установлено, что диаметр абляционного кратера зависит от выходной мощности и длительности импульса, т. е. от плотности энергии в импульсе, которая определяется как [38]:

$$E_{\rho u} = \frac{4E_u}{\pi \cdot d_{л.п}^2},$$

где E_u – энергия импульса, Дж; $d_{л.п}$ – диаметр лазерного пятна, мкм.

Распределение энергии в луче лазера (т. е. $E_{\rho u}$) по поперечным координатам неравномерно, близко гауссову (от периферии к центру). Последнее является одной из причин того, что диаметр абляционного кратера не равен диаметру лазерного пятна. Кроме того, помимо характеристик лазерного импульса формирование абляционного кратера и его геометрические размеры зависят от оптических и теплофизических свойств материала. В настоящее время теоретические основы воздействия лазерного излучения на вещество не развиты на уровне, позволяющем прогнозировать аналитически или численным моделированием формирование абляционного кратера, тем более заданной текстуры. На сегодняшний день единственным широко известным возможным способом прогнозирования текстуры является использование графоаналитической методики [34]. Для использования последней необходимо знать размеры и форму абляционного кратера, которые могут быть достоверно установлены только экспериментальным путем.

По результатам проведенных исследований установлено, что изменяя характеристики лазерного излучения в диапазонах длительности импульса от 1 до 120 нс, частоты от 1 до 140 кГц, выходной мощности от 10 до 100 % (что соответствует энергии импульса до 1 мДж при диаметре пятна 45 мкм), на поверхностях алюминия АМГ-3 можно сформировать абляционные кратеры размером от 25 до 87 мкм (рис. 3), а на поверхностях стали от 20 до 91 мкм (рис. 4).

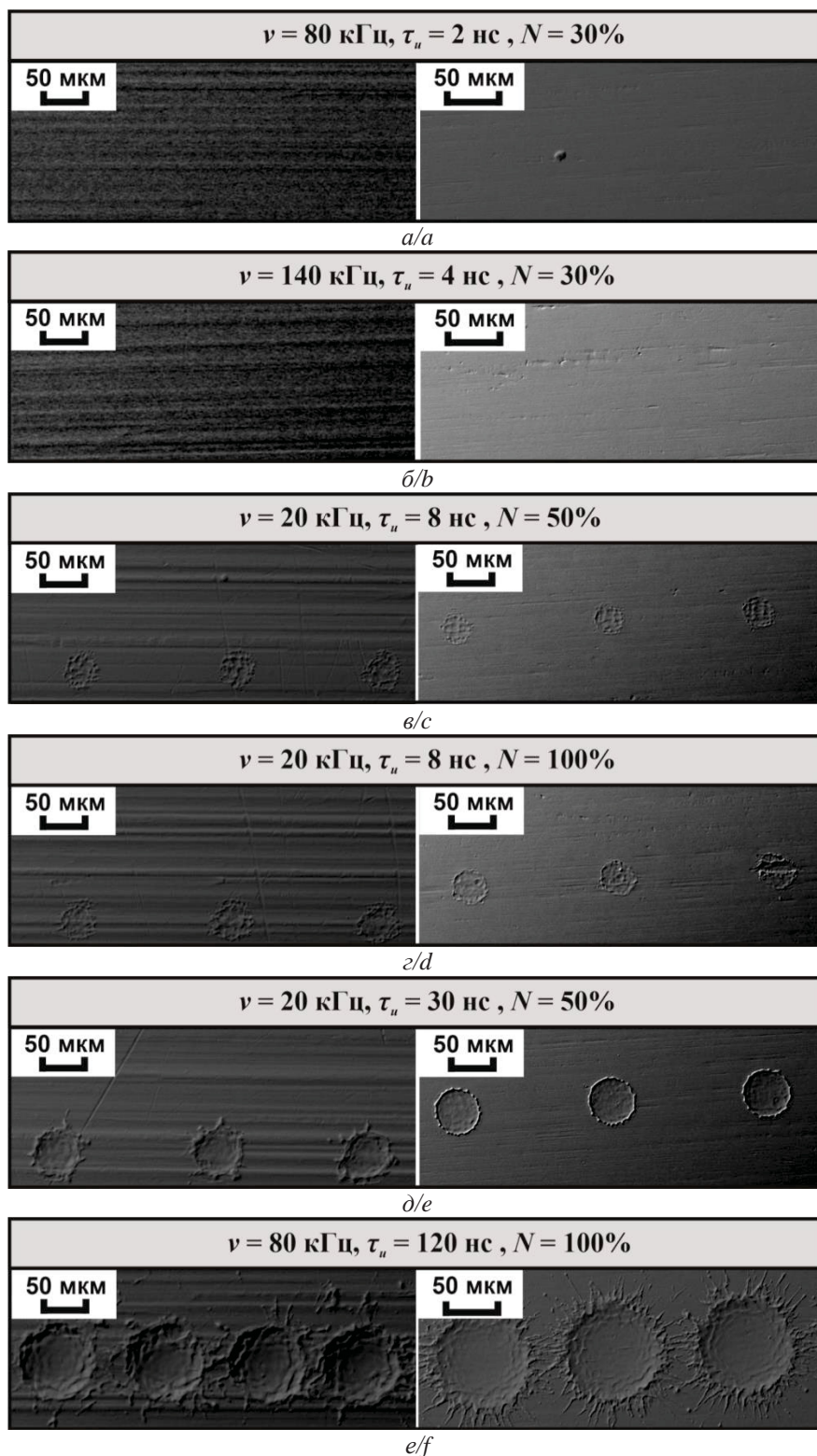


Рис. 2. Типичные СЭМ-изображения элементов текстуры, сформированных воздействием одиночного лазерного импульса на поверхность алюминия (левое изображение) и нержавеющей стали (правое изображение). Режимы воздействия: нагрев без модификации поверхности (а); умеренное плавление (б); интенсивное плавление (в); формирование абляционных кратеров, характеризующихся волнообразной формой периметра (кромки) (г); формирование абляционных кратеров с кромкой правильной формы окружности (д); формирование абляционных кратеров с кромкой, деформированной каплями и струйками расплавленного металла (е)

Fig. 2. Typical SEM-images of the texture elements formed due to a single laser pulse on aluminum (left images) and steel (right images) surfaces. Exposure modes: heating mode without surface modification (a); melting (b); intense melting (c); formation of ablation craters characterized by a wavy shape of the perimeter (edge) (d); formation of ablation craters with a regularly shaped edge (e); formation of ablation craters with an edge deformed by drops and streams of molten metal (e)

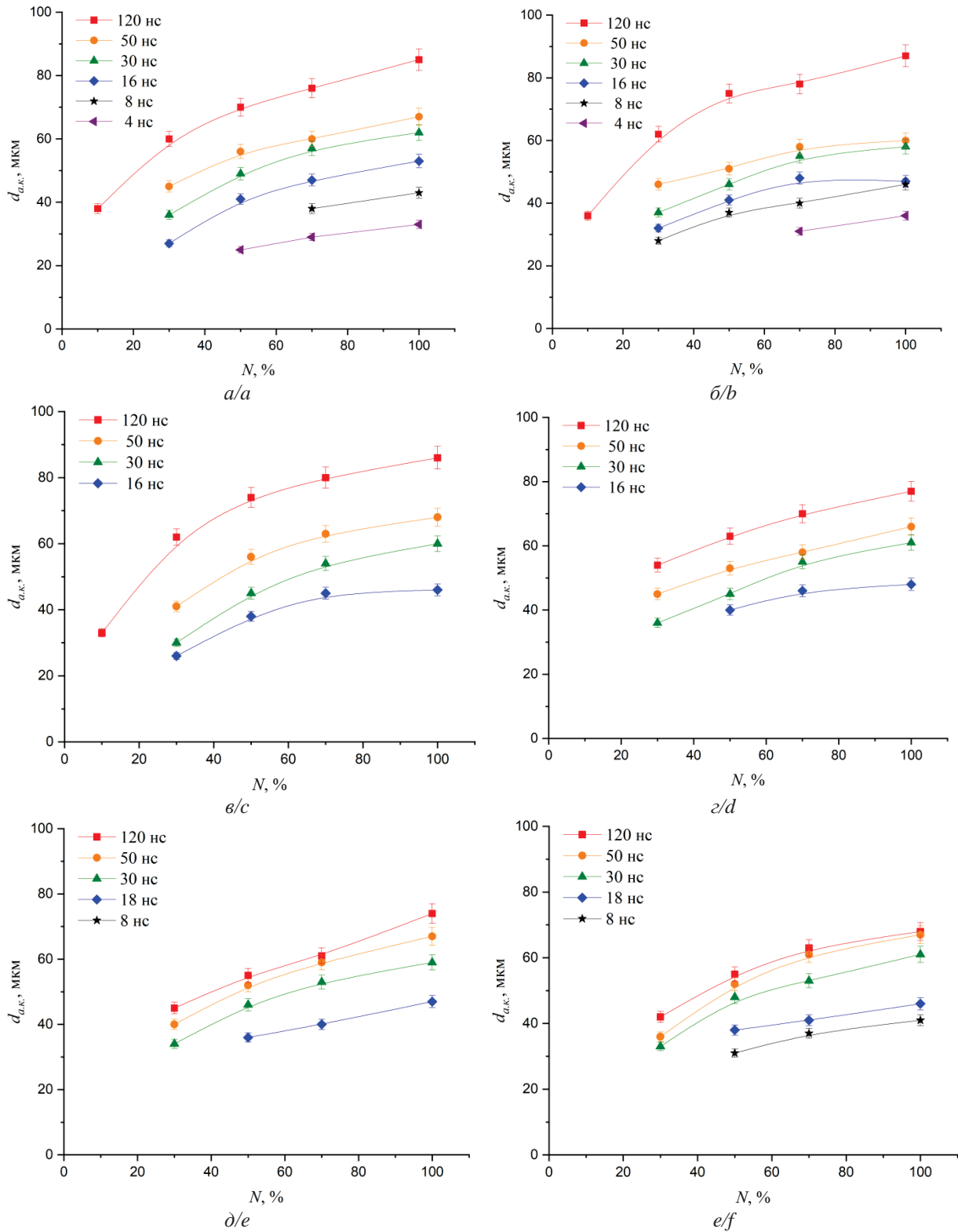


Рис. 3. Зависимости диаметра абляционного кратера от выходной мощности, длительности и частоты импульса в условиях воздействия одиночного лазерного импульса на поверхность алюминия. Частота импульсов, кГц: 2 (а); 20 (б); 50 (в); 80 (г); 110 (д); 140 (е)

Fig. 3. Dependences of the ablation crater diameter on the output power, duration, and frequency of the pulse under the action of a single laser pulse on aluminum surface. Pulse frequency, kHz: 2 (a); 20 (b); 50 (c); 80 (d); 110 (e); 140 (f)

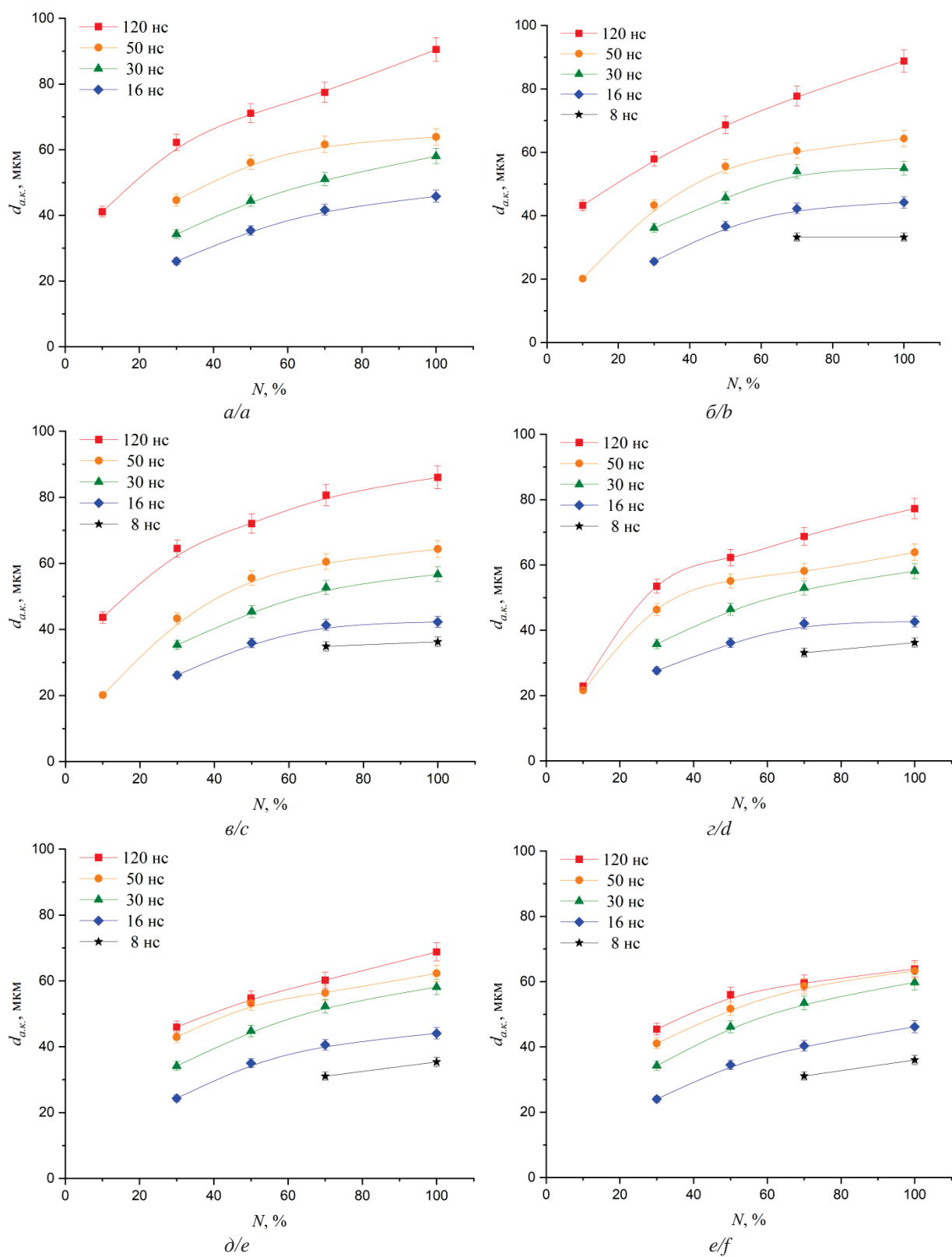


Рис. 4. Зависимости диаметра абляционного кратера от выходной мощности, длительности и частоты импульса в условиях воздействия одиночного лазерного импульса на поверхность нержавеющей стали. Частота импульсов, кГц: 2 (а); 20 (б); 50 (в); 80 (г); 110 (д); 140 (е)

Fig. 4. Dependences of the ablation crater diameter on the output power, duration, and frequency of the pulse under the action of a single laser pulse on steel surface. Pulse frequency, kHz: 2 (a); 20 (b); 50 (c); 80 (d); 110 (e); 140 (f)

Согласно проведённому анализу отдельных элементов текстуры (абляционных кратеров) (рис. 3, 4)

для создания четырех видов текстур (1 – общие точки границ абляционных кратеров (далее по тексту «со-

прикосновение абляционных кратеров» [39]); 2 – микроканалы; 3 – микростолбики; 4 – развитая многомодальная разноуровневая шероховатость (далее по тексту «цветная капуста» [40]) с заданными геометрическими характеристиками и шероховатостью выбрана следующие параметры лазерного излучения:

- 1) для поверхности алюминия: $N=50$ Вт, что соответствует 100 % выходной мощности; $\tau_u=50$ нс; $\nu=2$ кГц; энергия в импульсе $E_u=0,24$ мДж; плотность энергии $E_{pu}=15,16$ Дж/см²;
- 2) для поверхности нержавеющей стали: $N=50$ Вт, что соответствует 100 % выходной мощности; $\tau_u=120$ нс; $\nu=2$ кГц; энергия в импульсе $E_u=0,60$ мДж; плотность энергии равна $E_{pu}=37,68$ Дж/см².

При таких характеристиках лазерного излучения диаметр абляционного кратера на поверхности алюминия составляет 66 мкм, на поверхности нержавеющей стали – 89 мкм.

В табл. 2 приведены значения скорости линейного перемещения луча лазера (ϑ) и число линий прохода

луча лазера на 1 мм (n) для каждого вида созданных текстур, определенных как:

$$\vartheta = r \cdot d_{a.k} \cdot \nu, \text{ мм/с,}$$

где r – относительное расстояние между центрами абляционных кратеров, используемое при расчете скорости линейного перемещения луча лазера ($r=l/d_{a.k}$); l – расстояние между центрами абляционных кратеров, мкм; $d_{a.k}$ – диаметр абляционного кратера, мкм; ν – частота лазера, кГц;

$$n = \frac{1}{r_m \cdot d_{a.k}}, \text{ 1/мм,}$$

где r_m – относительное расстояние между центрами абляционных кратеров, используемое при расчете числа линий прохода луча лазера ($r=l/d_{a.k}$).

На рис. 5, 6 приведены СЭМ-изображения полированных поверхностей алюминия и нержавеющей стали, а также текстур, сформированных лазерным излучением.

Таблица 2. Значения скорости линейного перемещения луча лазера и числа линий прохода луча лазера

Table 2. Linear movement speed of the laser beam and the number of passage lines of the laser beam

| Вид текстуры Texture type | Алюминий/Aluminum | | | Нержавеющая сталь/Stainless steel | | |
|--|-------------------------|-----------------|---------|-----------------------------------|-----------------|---------|
| | ϑ , мм/с/mm/s | n , 1/мм/1/mm | r/r_m | ϑ , мм/с/mm/s | n , 1/мм/1/mm | r/r_m |
| Полированная Polished | – | – | – | – | – | – |
| Соприкосновение абляционных кратеров Interference of ablation craters | 132 | 15,2 | 1/1 | 178 | 11,2 | 1/1 |
| Микроканалы Microchannels | 13,2 | 15,2 | 0,1/1 | 17,8 | 11,2 | 0,1/1 |
| Микростолбики Microcolumns | 13,2 | 7,6 | 0,1/2 | 17,8 | 5,6 | 0,1/2 |
| «Цветная капуста» «Cauliflower» | 13,2 | 151,5 | 0,1/0,1 | 17,8 | 112,4 | 0,1/0,1 |

Установлено, что после механической обработки абразивными материалами на полированной поверхности алюминия (рис. 5, а) и нержавеющей стали (рис. 6, а) формируется текстура, состоящая из произвольно расположенных микроканалов.

Из рис. 5, 6 видно, что в результате лазерной обработки поверхностей металлов сформировались все четыре вида прогнозируемых текстур с заданными геометрическими размерами. На поверхностях с текстурой в виде соприкасающихся кратеров (с общими точками границ абляционных кратеров) диаметры абляционных кратеров 66 мкм (рис. 5, б) и 89 мкм (рис. 6, б) равны заданным аналогичным характеристикам, принятым по зависимостям $d_{a.k}=f(N, \tau_u, \nu)$ для алюминия (рис. 3, а) и для нержавеющей стали (рис. 4, а). Текстура в виде микроканалов (рис. 5, в; рис. 6, в) сформировалась при наложении абляционных кратеров вдоль движения луча лазера. Расстояние между осями микроканалов соответствует заданному размеру, равному диаметру абляционных кратеров (рис. 5, в; рис. 6, в). При этом в точках общих границ микроканалов сформировался валик (рис. 5, в; рис. 6, в). Поверхности металлов модифицировались лазерным лучом с гауссовым распределением энергии. Очевидно, что в центре луча плотность энергии выше, чем на его периферии, где кондуктивный теплоотвод

в окружающую среду влияет на градиент температуры. Поэтому процессы плавления и абляции металла в области центра лазерного пятна (соответствует оси микроканала) происходят интенсивнее, чем на его периферии. Валик между микроканалами формировался в результате более интенсивного плавления и абляции материала по центру лазерного пятна, а также в результате действия ударной волны [41], инициированной лазерным лучом. Аналогичный эффект зарегистрирован на поверхностях с текстурой в виде микростолбиков, сформированных в результате поочередного прохода луча лазера по осям, расположенным перпендикулярно друг к другу (рис. 5, г; рис. 6, г). Как и в случае с текстурой в виде микроканалов, на поверхностях с микростолбиками микроканалы сформировались по направлению движения луча. Как и ожидалось в условиях 90 %-го наложения абляционных кратеров в поперечном и продольном направлениях по ходу луча лазера сформировалась развитая многомодальная, разноуровневая шероховатость в виде «цветной капусты» (рис. 5, д; рис. 6, д).

По результатам анализа сформированных текстур методами конфокальной и электронной микроскопии определены трехмерные параметры шероховатости (табл. 3).

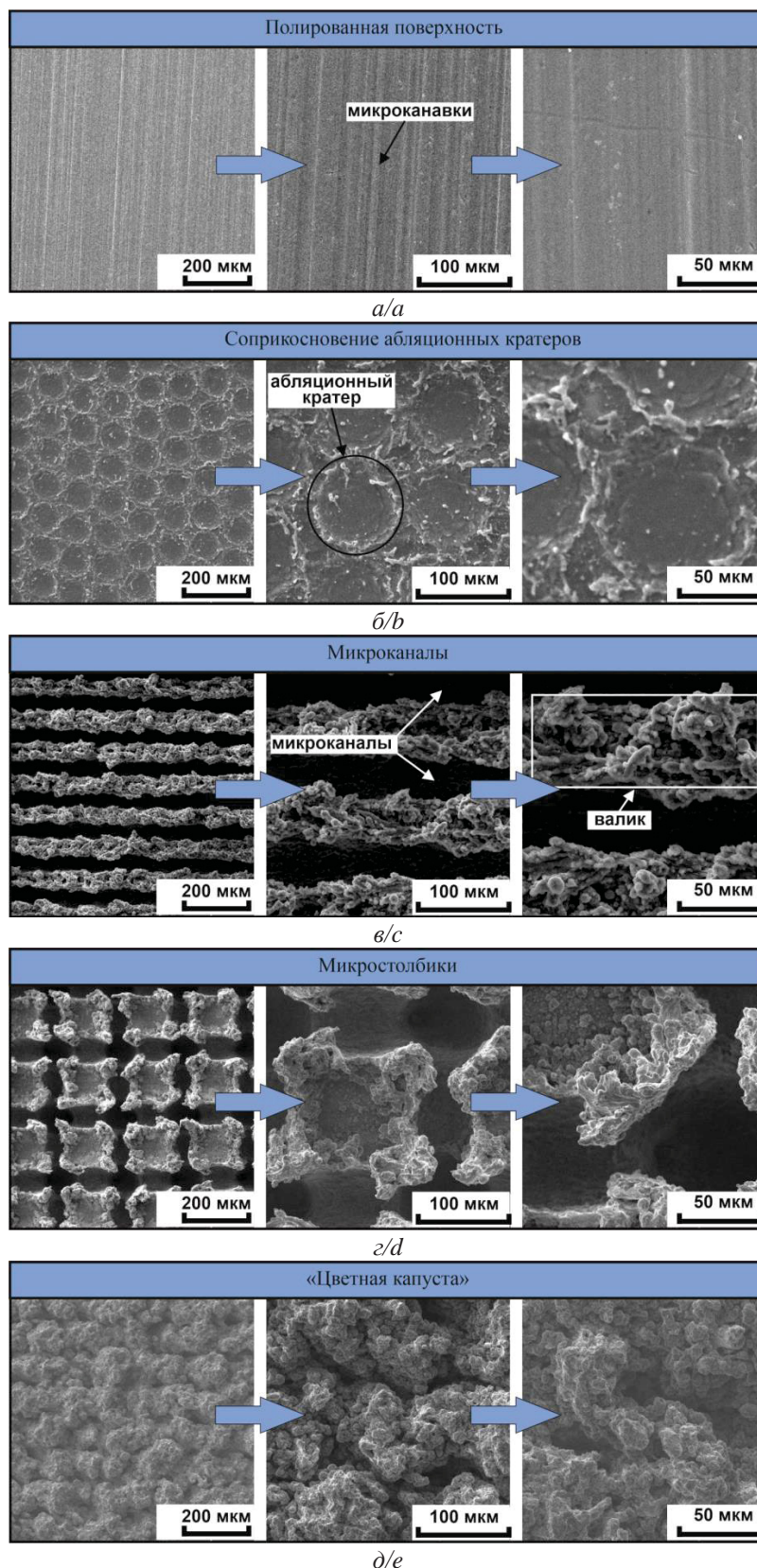


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхностей алюминия: полированная поверхность (а); общие точки границ абляционных кратеров (соприкосновение абляционных кратеров) (б); микроканалы (в); микростолбики (г); «цветная капуста» (д). Увеличение изображений слева направо: низкое, среднее и высокое

Fig. 5. SEM-images of aluminum surfaces: polished surface (a); common points of the boundaries of ablation craters (interference of ablation craters) (b); microchannels (c); microcolumns (d); «cauliflower» (e). Magnification of images from left to right: low, medium and high

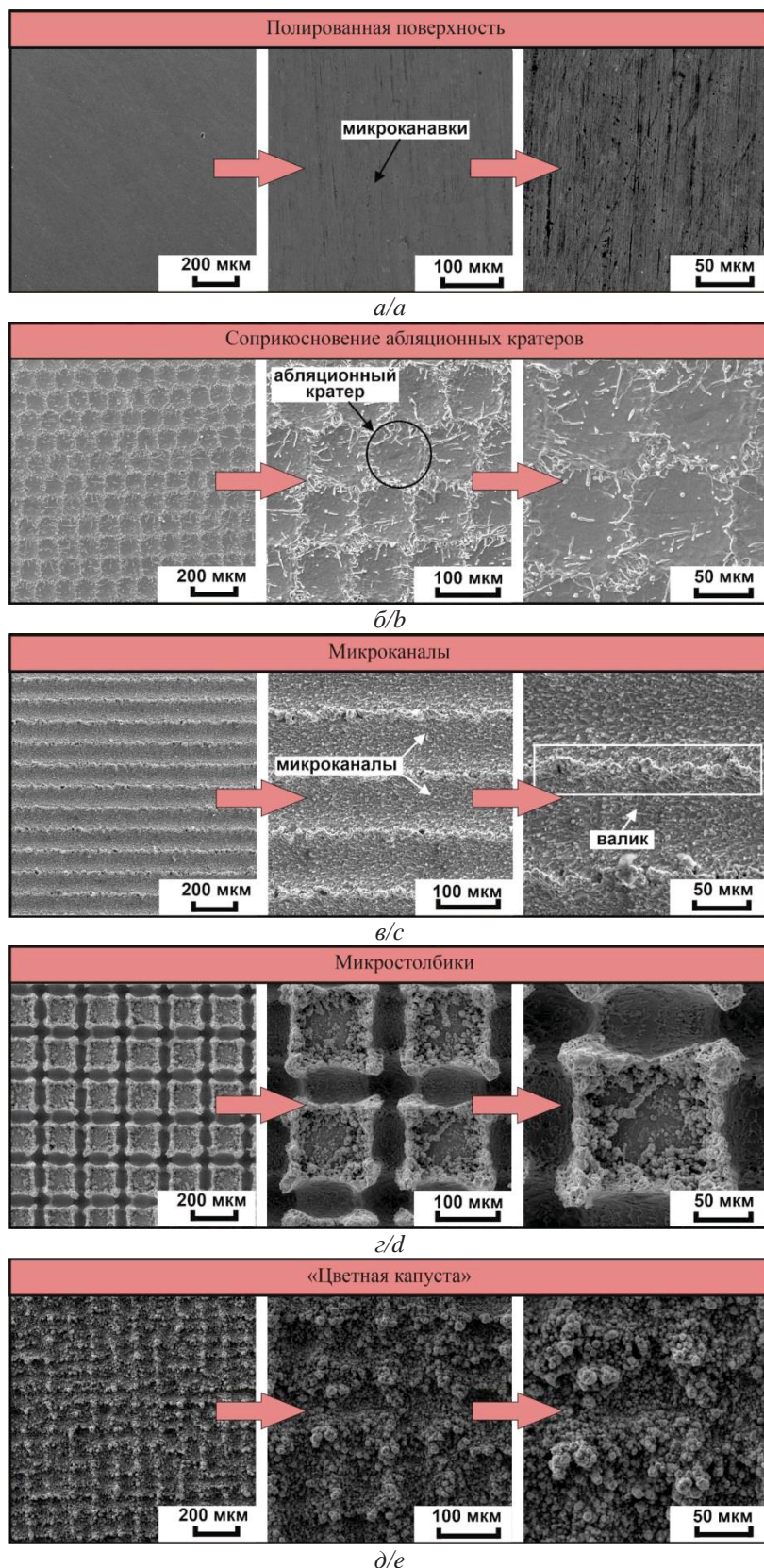


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхностей нержавеющей стали: полированная поверхность (а); общие точки границ абляционных кратеров (соприкосновение абляционных кратеров) (б); микроканалы (в); микростолбики (г); «цветная капуста» (д). Увеличение изображений слева направо: низкое, среднее и высокое

Fig. 6. SEM-images of stainless-steel surfaces: polished surface (a); common points of the boundaries of ablation craters (interference of ablation craters) (b); microchannels (c); microcolumns (d); «cauliflower» (e). Magnification of images from left to right: low, medium and high

Таблица 3. Значения трехмерных параметров шероховатости

Table 3. Three-dimensional roughness parameters

| Вид текстуры Texture type | Алюминий/Aluminum | | | | | Нержавеющая сталь/Stainless steel | | | | |
|--|-------------------|-------|--------|------|---|-----------------------------------|------|--------|------|---|
| | Sa | Sz | Sdr, % | Sku | Spd·10 ⁵ , 1/мм ² 1/mm ² | Sa | Sz | Sdr, % | Sku | Spd·10 ⁵ , 1/мм ² 1/mm ² |
| | мкм/μm | | | | | мкм/μm | | | | |
| Полированная/Polished | 0,31 | 0,8 | 0,7 | 5,53 | 1,44 | 0,11 | 0,4 | 0,3 | 4,65 | 1,22 |
| Соприкосновение абляционных кратеров Interference of ablation craters | 3,37 | 17,0 | 5,3 | 5,33 | 7,89 | 1,43 | 7,0 | 3,2 | 4,56 | 4,22 |
| Микроканалы/Microchannels | 24,03 | 190,0 | 106,6 | 3,69 | 8,69 | 9,76 | 53,0 | 45,9 | 3,44 | 5,11 |
| Микростолбики/Microcolumns | 15,88 | 125,0 | 48,9 | 3,37 | 8,85 | 7,12 | 32,0 | 20,2 | 3,10 | 5,58 |
| «Цветная капуста»/«Cauliflower» | 6,09 | 53,0 | 12,7 | 2,70 | 12,47 | 2,78 | 31,0 | 6,4 | 2,85 | 7,31 |

Из табл. 3 видно, что из сформированных текстур текстура в виде микростолбиков характеризуется наиболее развитой средней шероховатостью (характеристика Sa), а также наибольшей высотой неровностей (разницей между выступами и углублениями по оценке параметра Sz). Как следствие, текстура в виде микростолбиков характеризуется наибольшим значением прироста площади поверхности за счет шероховатости (характеристика Sdr). Также из табл. 3 видно, что по анализу аналогичных параметров шероховатости сформированные текстуры можно расположить по уменьшению развитости шероховатости в последовательности: микростолбики – микроканалы – «цветная капуста» – соприкосновение абляционных кратеров – полированная.

Параметр Sku используется для оценки степени «плосковершинности» выступов. При значениях $Sku \approx 3$ формируются выступы с симметричной гауссовой формой, плосковершинные выступы характеризуются $Sku < 3$, а островершинные $Sku > 3$. Из табл. 3 видно, что сформированные текстуры можно расположить по уменьшению островершинности в следующей последовательности: полированная соприкосновение абляционных кратеров – микростолбики – микроканалы – «цветная капуста».

Параметр Spd характеризует плотность выступов на единице площади. По увеличению значений этого параметра сформированные текстуры можно расположить в последовательности: полированная – соприкосновение абляционных кратеров – микростолбики – микроканалы – «цветная капуста».

По результатам анализа контактных углов установлено, что полированные поверхности алюминия и нержавеющей стали характеризуются гидрофильными свойствами с контактными углами $86,3 \pm 1,6^\circ$ и $80,0 \pm 2,0^\circ$, соответственно. Как и ожидалось, после модификации лазерным излучением поверхности с текстурами в виде микростолбиков, микроканалов и «цветной капусты» характеризуются супергидрофильностью (капля растекается в тонкую пленку). Причины и механизм инверсии свойств смачиваемости (от гидрофильности к супергидрофильности) поверхностей металлов после их лазерной модификации в настоящее время достаточно хорошо изучены [42]. На поверхностях с текстурами в виде соприкасающихся абляционных кратеров также зарегистрировано улучшение свойств смачивания. Контактный угол на поверхности алюминия уменьшился до $5,0 \pm 1,0^\circ$, на поверхности нержавеющей стали – до $8,3 \pm 1,0^\circ$.

Механизм инверсии свойств смачивания на поверхностях с аналогичной текстурой в виде соприкасающихся абляционных кратеров, сформированных лазерным излучением, изучен в [43]. Так как поверхности с текстурами в виде микроканалов, микростолбиков и «цветной капусты» характеризуются аналогичными супергидрофильными свойствами, основной вклад, влияющий на различие между значениями температур Лейденфроста на поверхностях металла одинакового элементного состава, оказывает шероховатость. Стоит отметить, что поверхности с текстурой в виде соприкасающихся кратеров близки по свойствам смачиваемости к супергидрофильным поверхностям. По этой причине можно сопоставить вклад влияния шероховатости (характеристик текстуры) данных поверхностей на смещение температуры Лейденфроста с поверхностями, демонстрирующими супергидрофильные свойства.

На рис. 7 приведены экспериментально установленные значения температур Лейденфроста (t , °C) на поверхностях алюминия и нержавеющей стали. Из рис. 7 видно, что путем модификации теплопередающих поверхностей нагрева типичных конструкционных металлов (алюминия и нержавеющей стали) лазерным излучением наносекундной длительности можно осуществить смещение кризиса теплообмена (эффекта Лейденфроста) в область более высоких температур. Из рассматриваемых конфигураций текстур в виде соприкасающихся кратеров (с общими точками границ), микроканалов, микростолбиков и «цветной капусты» наибольшее смещение температуры возникновения кризиса теплообмена (точки Лейденфроста) в область больших температур зарегистрировано на поверхности с текстурой в виде «цветной капусты». Для поверхности алюминия увеличение температуры составило 119°C , для поверхности нержавеющей стали – 47°C . Очевидно, что рост температуры возникновения эффекта Лейденфроста обусловлен улучшением свойств смачиваемости и формированием развитой шероховатости. Большой прирост температуры на поверхностях алюминия по сравнению с нержавеющей сталью с одинаковым видом текстуры обусловлен тем, что на поверхности алюминия сформировалась более развитая шероховатость. Оценка последней проведена на основании анализа параметров шероховатости (табл. 3).

На рис. 8 приведены зависимости температуры Лейденфроста на поверхностях алюминия и нержавеющей стали от трехмерных параметров шероховатости.

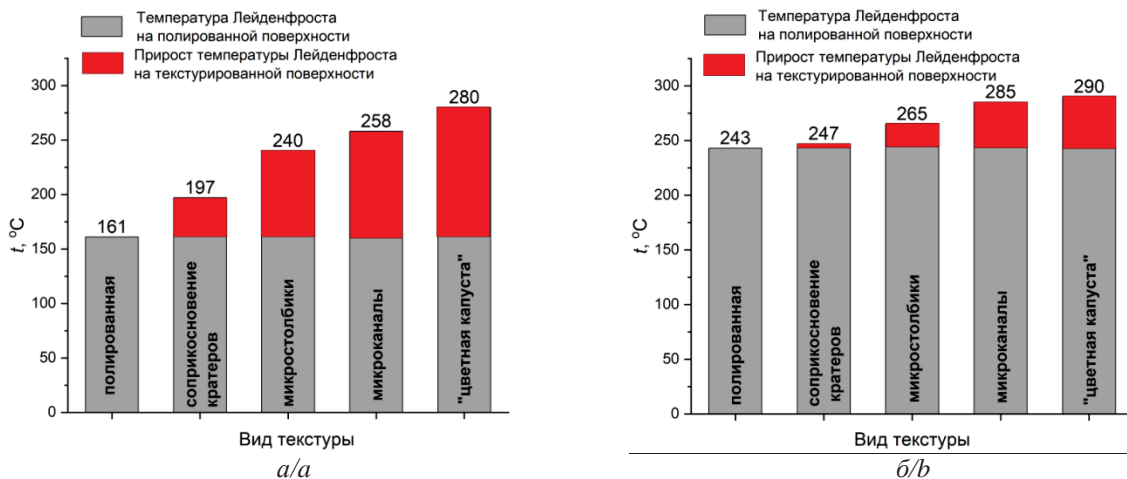


Рис. 7. Температура Лейденфроста. Поверхности: алюминия (а); нержавеющей стали (б)

Fig. 7. Leidenfrost temperature on aluminum (a); steel (b)

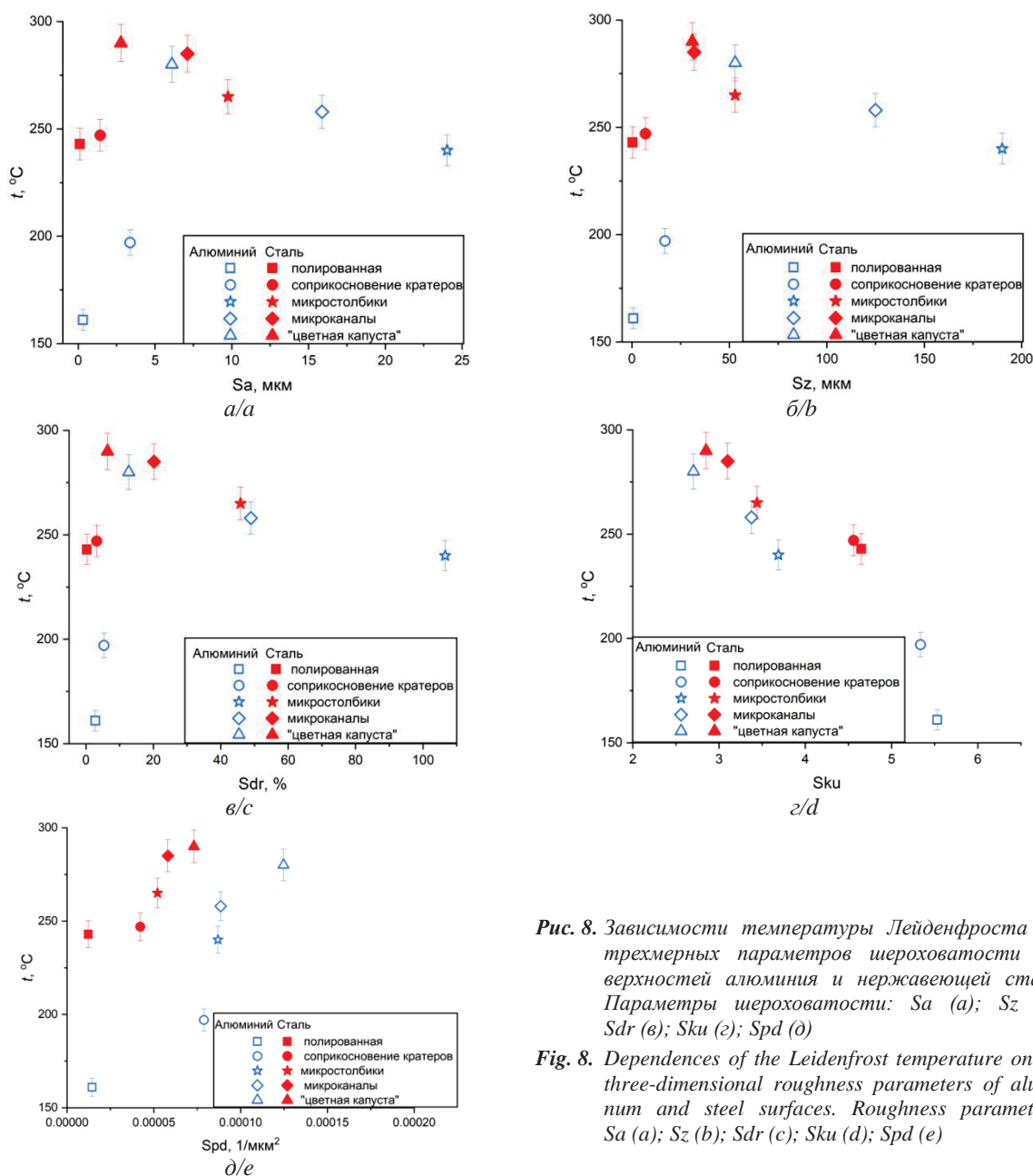


Рис. 8. Зависимости температуры Лейденфроста от трехмерных параметров шероховатости поверхностей алюминия и нержавеющей стали. Параметры шероховатости: Sa (а); Sz (б); Sdr (в); Sku (г); Spd (д)

Fig. 8. Dependences of the Leidenfrost temperature on the three-dimensional roughness parameters of aluminum and steel surfaces. Roughness parameters: Sa (a); Sz (b); Sdr (c); Sku (d); Spd (e)

По результатам анализа рис. 8 установлено, что отсутствует явная связь температуры Лейденфроста со следующими характеристиками текстуры: средней шероховатостью (рис. 8, *a*), высотой между впадинами и вершинами (рис. 8, *b*), а также приростом площади поверхности за счет шероховатости (рис. 8, *в*). Из рис. 8, *г*, *д* видно, что температура Лейденфроста смещается в область более высоких температур при уменьшении островершинности выступов и росте их плотности на единице площади поверхности. Последнее можно объяснить тем, что формированию характерной для эффекта Лейденфроста шарообразной формы капли и стабильной «паровой подушки» между каплей и поверхностью препятствует высокая плотность плосковершинных выступов. Чем выше значение параметра Spd и меньше значение Sku , тем выше вероятность разрушения капли. Но стоит отметить, что не установлено явной численной связи между значениями характеристик Spd и Sku и приростом температуры Лейденфроста на поверхностях алюминия и нержавеющей стали. Так, например, в случае поверхностей алюминия росту значений Spd более чем в 8,5 раза и уменьшению значений Sku более чем в 2 раза (отношение соответствующих параметров полированной поверхности и поверхности с текстурой в виде «цветной капусты» (табл. 3)) соответствует рост температуры Лейденфроста на $\approx 74\%$ (с 161 до 280 °С (рис. 7, *a*)). А в случае поверхностей нержавеющей стали росту значений Spd в 6 раз и уменьшению значений Sku более чем в 1,5 раза (отношение параметров Spd и Sku полированной поверхности и с текстурой в виде «цветной капусты») соответствует рост температуры Лейденфроста на $\approx 19\%$ (с 243 до 290 °С (рис. 7, *б*)). Последнее обусловлено различием в элементном составе поверхностей и, следовательно, теплофизическими свойствами, влияющими на возникновение эффекта Лейденфроста.

По результатам анализа рис. 7, 8 установлено, что лазерный способ обработки поверхностей металлов (алюминия и нержавеющей стали), используемых в качестве конструкционных материалов, например, при изготовлении поверхностей нагрева энергогенерирующих и теплопередающих устройств, является наиболее перспективным по сравнению с механической обработкой абразивными материалами, широко используемыми в настоящее время в машиностроении. Последнее обусловлено тем, что лазерная обработка поверхности металлов позволяет за счет формируемой текстуры в достаточно широких диапазонах значений управлять температурой Лейденфроста более чем на 110 °С на поверхности алюминия и более чем на 45 °С на поверхности нержавеющей стали. Для смещения температуры Лейденфроста в область более высоких температур необходимо создавать развинутую многоуровневую шероховатость, характеризующуюся большим значением параметра Spd (характеризует число выступов на единицу площади поверхности) и параметром Sku (эксцесс) значением менее 3. Из исследованных видов текстур: полированная, соприкосновение абляционных кратеров, микростолбики, микроканалы, «цветная капуста»,

наилучшие результаты достигнуты на текстуре в виде «цветной капусты».

Заключение

1. По результатам проведенных экспериментов условно выделено шесть возможных режимов воздействия одиночного лазерного импульса наносекундной длительности с энергией в импульсе до 1 мДж на поверхность нержавеющей стали и алюминия: 1) режим нагрева без модификации поверхности; 2) умеренное плавление; 3) интенсивное плавление; 4) формирование абляционных кратеров, характеризующихся волнообразной формой периметра (кромки); 5) формирование абляционных кратеров с кромкой правильной формы окружности; 6) формирование абляционных кратеров с кромкой, деформированной каплями и струйками расплавленного металла.
2. Экспериментально показана возможность применимости графоаналитической методики [34], разработанной для прогнозирования текстур на поверхностях керамики, базирующейся на знании геометрической формы и размеров элемента текстуры (абляционного кратера), для создания заданных микротекстур на поверхностях алюминия и нержавеющей стали в виде абляционных кратеров, микроканалов, микростолбиков и «цветной капусты».
3. Экспериментально установлено, что отсутствует явная связь температуры Лейденфроста со следующими характеристиками текстуры: средней шероховатостью, высотой между впадинами и вершинами, а также приростом площади поверхности за счет шероховатости. Также установлено, что температура Лейденфроста смещается в область более высоких температур при уменьшении островершинности выступов и росте их плотности на единице площади поверхности.
4. Экспериментально доказано, что лазерный способ обработки поверхностей металлов (алюминия и нержавеющей стали), используемых в качестве конструкционных материалов, например, при изготовлении поверхностей нагрева энергогенерирующих и теплопередающих устройств, является наиболее перспективным по сравнению с механической обработкой абразивными материалами, широко используемыми в настоящее время в машиностроении. Последнее обусловлено тем, что лазерная обработка поверхности металлов позволяет за счет формируемой текстуры и создания экстремальных свойств смачивания (супергидрофильности) в достаточно широких диапазонах значений управлять характеристиками кризиса кипения 2 рода, а именно температурой Лейденфроста более чем на 110 °С на поверхности алюминия и более чем на 45 °С на поверхности нержавеющей стали. Зарегистрированные сдвиги температур Лейденфроста характерны для исследования кризиса кипения в атмосферных условиях с использованием дистиллированной деаэрированной воды в качестве теплоносителя на сформиро-

ванных лазерным излучением текстурах в условиях энергии в импульсе до 0,6 мДж. Для смещения температуры Лейденфроста в область более высоких температур необходимо создавать развитую многоуровневую шероховатость, характеризующуюся большим значением параметра Spd (характеризует число выступов на единицу площади поверхности) и параметром Sku (эксцесс) значением менее 3. Различия в величине сдвига температуры Лейденфроста на разных металлах (алюминий, нержавеющая сталь) обусловлены главным образом формируемой текстурой и шероховатостью. Влияние свойств смачивания можно исключить, поскольку после лазерной обработки алюминия и нержавеющей стали их поверхности характеризуются подобными свойствами (супергидрофильностью/гидрофильностью). По результатам анализа параметров шероховатости на поверхностях алюминия сформирована более развитая шероховатость по сравнению с поверхностями

стали. По этим причинам сдвиг температуры Лейденфроста на поверхностях алюминия превышает аналогичную характеристику на поверхностях нержавеющей стали.

Полученные результаты могут быть использованы при решении актуальных проблем теплофизики, направленных на повышение энергоэффективности систем охлаждения энергонасыщенного оборудования путем создания конструкционных материалов (металлов и их сплавов) с целевыми функциональными свойствами модификацией поверхностей лазерным излучением наносекундной длительности. Примерами энергонасыщенного оборудования являются устройства связи пятого поколения 5G, атомные реакторы, микропроцессоры суперкомпьютеров и устройства авиа- и космических аппаратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00417, <https://rscf.ru/project/23-29-00417>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bittner B., Kissel T. Ultrasonic atomization for spray drying: a versatile technique for the preparation of protein loaded biodegradable microspheres // *Journal of Microencapsulation*. – 1992. – V. 16. – Iss. 3. – P. 325–341.
2. Xin Huang L., Filková I.M.A. Industrial spray drying systems. *Handbook of Industrial Drying*. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. – 1312 p.
3. Chakraborty S., Rosen M.A., MacDonald B.D. Analysis and feasibility of an evaporative cooling system with diffusion-based sessile droplet evaporation for cooling microprocessors // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 125. – P. 104–110.
4. Wachters L.H.J., Westerling N.A.J. The heat transfer from a hot wall to impinging mist droplets in the spheroidal state // *Chemical Engineering Science*. – 1966. – V. 21. – Iss. 12. – P. 1231–1238.
5. Evaporation of droplets of surfactant solutions / S. Semenov, A. Trybala, H. Agogo, N. Kovalchuk, F. Ortega, R.G. Rubio, V.M. Starov, M.G. Velarde // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – Iss. 32. – P. 10028–10036.
6. Simultaneous spreading and evaporation: Recent developments / S. Semenov, A. Trybala, R.G. Rubio, N. Kovalchuk, V. Starov, M.G. Velarde // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 206. – P. 382–398.
7. Ponomarev K., Orlova E., Feoktistov D. Effect of the heat flux density on the evaporation rate of a distilled water drop // *EPJ Web of Conferences*. – 2016. – V. 110. – P. 7–10.
8. Duisburg G.O. *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus*. – Oxford: Oxford University, 1756. – 175 p.
9. Walker J. Boiling and the Leidenfrost effect // *Physics Education*. – 1994. – V. 10. – P. 1–4.
10. The effect of ceramic surface structure modification method on the ignition and combustion behavior of non-metallized and metallized gel fuel particles exposed to conductive heating / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, A.G. Nigay, D.S. Nikitin, E.G. Orlova, I.I. Shanenkov // *Fuel*. – 2022. – V. 330. – P. 125576.
11. Dynamic Leidenfrost effect: relevant time and length scales / M. Shirota, M.A.J. Van Limbeek, C. Sun, A. Prosperetti, D. Lohse // *American Physical Society*. – 2016. – V. 116. – Iss. 6. – P. 064501.
12. Ajaev V.S., Kabov O.A. Levitation and self-organization of droplets // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2021. – V. 53. – Iss. 14. – P. 203–225.
13. Leidenfrost effect: accurate drop shape modeling and refined scaling laws / B. Sobac, A. Rednikov, S. Dorbolo, P. Colinet // *American Physical Society*. – 2014. – V. 90. – Iss. 5. – P. 053011.
14. Xu X., Qian T. Hydrodynamics of Leidenfrost droplets in one-component fluids // *American Physical Society*. – 2013. – V. 87. – Iss. 4. – P. 043013.
15. Rossky P.J. Exploring nanoscale hydrophobic hydration // *Faraday Discussions*. – 2010. – V. 146. – P. 13–18.
16. Experimental and numerical studies of evaporation of a sessile water drop on a heated conductive substrate / O.A. Kabov, E.Y. Gatapova, A.A. Semenov, M. Jutley, V.V. Ajaev, E.O. Kirichenko, D.V. Feoktistov, G.V. Kuznetsov, D.V. Zaitsev // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. – 2018. – V. 6. – Iss. 4. – P. 421–435.
17. Nagai N., Nishio S. Leidenfrost temperature on an extremely smooth surface // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 1996. – V. 12. – Iss. 3. – P. 373–379.
18. On the effect of surface roughness height, wettability, and nanoporosity on leidenfrost phenomena / H. Kim, B. Truong, J. Buongiorno, L.H. Hu // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – Iss. 8. – P. 083121.
19. Hughes F. The evaporation of drops from super-heated nano-engineered surfaces. *Doc. Diss.* – Massachusetts, 2009. – 49 p.
20. Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces / I.U. Vakarelski, N.A. Patankar, J.O. Marston, D.Y.C. Chan, S.T. Thoroddsen // *Nature*. – 2012. – V. 489. – P. 274–277.
21. Evaporation of water drop on a plasma-irradiated hydrophilic surface / Y. Takata, S. Hidaka, A. Yamashita, H. Yamamoto // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. – 2004. – V. 25. – Iss. 2. – P. 320–328.
22. Munoz R., Beving D., Yan Y. Hydrophilic zeolite coatings for improved heat transfer: a quantitative analysis // *AIChE Journal*. – 2005. – V. 44. – Iss. 3. – P. 4310–4315.
23. Huang C.K., Carey V.P. The effects of dissolved salt on the Leidenfrost transition // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2007. – V. 50. – Iss. 1–2. – P. 269–282.
24. Ignition and combustion characteristics of coal-water-oil slurry placed on modified metal surface at mixed heat transfer / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, D.S. Nikitin, E.G. Orlova, K.K. Paushkina // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – V. 233. – P. 107291.
25. Ignition and combustion enhancement of composite fuel in conditions of droplets dispersion during conductive heating on steel surfaces with different roughness parameters / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, E.G. Orlova, K.K. Paushkina // *Fuel*. – 2022. – V. 314. – P. 122745.
26. Gel fuels based on oil-filled cryogels: corrosion of tank material and spontaneous ignition / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, E.G. Orlova // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 421. – P. 127765.
27. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors / N.E. Sataeva, L.B. Boinovich, K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, A.M. Emelyanenko // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 397. – P. 125993.
28. Extraordinary shifts of the Leidenfrost temperature from multiscale micro/nanostructured surfaces / C. Kruse, T. Anderson,

- C. Wilson, C. Zuhlke, D. Alexander, G. Gogos, S. Ndao // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – P. 9798–9806.
29. Leidenfrost point reduction on micropatterned metallic surfaces / D. Arnaldo Del Cerro, Á.G. Marín, G.R.B.E. Römer, B. Pathiraj, D. Lohse, A.J. Huis in 't Veld // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – Iss. 42. – P. 15106–15110.
30. Effects of droplet diameter on the Leidenfrost temperature of laser processed multiscale structured surfaces / A. Hassebrook, C. Kruse, C. Wilson, T. Anderson, C. Zuhlke, D. Alexander, G. Gogos, S. Ndao // 14th IEEE IThERM Conference. – Orlando, Florida, USA, 2014. – P. 452–457.
31. Leidenfrost drops on micro/nanostructured surfaces / V. Talari, P. Behar, Y. Lu, E. Haryadi, D. Liu // *Frontiers in Energy*. – 2018. – V. 12. – Iss. 1. – P. 22–42.
32. Effects of droplet diameter and fluid properties on the Leidenfrost temperature of polished and micro/nanostructured surfaces / A. Hassebrook, C. Kruse, C. Wilson, T. Anderson, C. Zuhlke, D. Alexander, G. Gogos, S. Ndao // *Journal of Heat Transfer*. – 2016. – V. 138. – Iss. 5. – P. 1–7.
33. Romashevskiy S.A., Ovchinnikov A.V. Functional surfaces with enhanced heat transfer for spray cooling technology // *High Temperature*. – 2018. – V. 56. – Iss. 2. – P. 255–262.
34. Expanding the scope of SiC ceramics through its surface modification by different methods / D.V. Feoktistov, G.V. Kuznetsov, A.A. Sivkov, A.S. Ivashutenko, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov, A.M. Abdelmagid, E.G. Orlova // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – V. 435. – P. 128263.
35. Feoktistov D.V., Orlova E.G., Islamova A.G. Spreading behavior of a distilled water droplet on a superhydrophobic surface // *MATEC Web of Conferences*. – 2015. – V. 23. – P. 01054.
36. Wavelength-dependent measurement and evaluation of surface topographies: application of a new concept of window roughness and surface transfer function / M. Wieland, P. Hänggi, W. Hotz, M. Textor, B.A. Keller, N.D. Spencer // *Wear*. – 2000. – V. 237. – Iss. 2. – P. 231–252.
37. Wettability and surface roughness analysis of laser surface texturing of AISI 430 stainless steel / E.R. Moldovan, C.C. Doria, J.L. Ocaña, L.S. Baltes, E.M. Stanciu, C. Croitoru, A. Pascu, I.C. Roata, M.H. Tiorean // *Materials*. – 2022. – V. 15. – Iss. 8. – P. 2955.
38. Климков Ю.М., Майоров В.С., Хорошев М.В. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – М.: МИИГАиК, 2014. – 108 с.
39. Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering / S. Pogorzelski, K. Boniewicz-Szmyt, M. Grzegorzczak, P. Rochowski // *Materials*. – 2022. – V. 15. – Iss. 5. – P. 1830.
40. Nanoscaled fractal superstructures via laser patterning – a versatile route to metallic hierarchical porous materials / H. Reinhardt, M. Kroll, S.L. Karstens, S. Schlabach, N.A. Hampp, U. Tallarek // *Advanced Materials Interfaces*. – 2021. – V. 8. – Iss. 4. – P. 2000253.
41. Генерация ударных волн при взаимодействии мощного лазерного излучения с поликристаллическими мишенями / И.Н. Бурдонский, А.Ю. Гольцов, А.Г. Леонов, К.Н. Макаров, И.С. Тимофеев, В.Н. Юфа // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. – 2013. – Т. 36. – № 2. – С. 8–18.
42. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser obtained superhydrophobic state for stainless steel corrosion protection, a review // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – Iss. 1. – P. 194.
43. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations / P. Bizi-Bandoki, S. Valette, E. Audouard, S. Benayoun // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 273. – Iss. 1. – P. 399–407.

Поступила: 24.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 01.03.2023 г.

Информация об авторах

Феоктистов Д.В., кандидат технических наук, доцент Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кузнецов Г.В., доктор физико-математических наук, профессор Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Абедтазехабади А., аспирант Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Орлова Е.Г., кандидат физико-математических наук, доцент Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Бондарчук С.П., аспирант Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Дорожкин А.В., магистрант Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 536.4

INCREASING THE ENERGY EFFICIENCY OF COOLING SYSTEMS FOR ENERGY-SATURATED EQUIPMENT BY SHIFTING THE SECOND KIND HEAT TRANSFER CRISIS TO THE HIGHER TEMPERATURE REGION

Dmitry V. Feoktistov¹,
fdv@tpu.ru

Geniy V. Kuznetsov¹,
kuznetsovgv@tpu.ru

Akram Abedtazehabadi¹,
abedtazehabadi@tpu.ru

Evgeniya G. Orlova¹,
lafleur@tpu.ru

Stepan P. Bondarchuk¹,
spb7@tpu.ru

Alexander V. Dorozhkin¹,
avd46@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance. The development of fundamentally new strategies and technical solutions leading to an increase in energy efficiency and resource saving of cooling systems for energy-saturated equipment is impossible without the creation of new structural materials with targeted functional properties. Promising cooling systems of heat-loaded equipment, for example, 5G communication devices emitting high-density heat fluxes (up to 1000 W/cm²), include systems based on drip irrigation. Such cooling makes it possible to increase the intensity and uniformity of heat removal, and significantly reduce the coolant consumption. However, the results obtained so far show that the use of traditional approaches (the use of surfaces made of steel, copper, aluminum and their alloys, processed by grinding or polishing) does not allow solving the problem of intensive cooling of surfaces that release high-density heat fluxes. Laser strategies for processing heat transfer surfaces are one of the most effective ways to intensify evaporation and boiling. In relation to the development of laser systems in the last decade, financially sound technologies for creating targeted, functional surface properties of metals have become available. The practical use of laser-modified heat-transfer surfaces of cooling systems can solve a number of problems associated with meeting the growing global demand for energy resources, in particular, when intensifying the removal of high-density heat fluxes from elements of energy-saturated equipment by shifting the heat transfer crisis of the 2nd kind to higher temperatures.

The purpose is to assess the possibility of shifting the heat transfer crisis (Leidenfrost effect) to higher temperatures by modifying heat transfer heating surfaces with nanosecond laser radiation.

Methods. Using nanosecond laser processing, unique textures with specified geometric characteristics were created on typical materials used in practice in the design of heat transfer surfaces for heating cooling systems. Texture characteristics were determined using confocal and electron microscopy equipment. The Leidenfrost effect was recorded using a specially made setup with equipment for the shadow optical method and high-speed video recording of fast physical processes.

Results. The modes of a single nanosecond laser pulse action on the stainless steel and aluminum surfaces were detected. These modes guarantee the formation of an ablation crater. We showed the possibility to apply the graphic-analytical technique for the formation of a given microtexture during the treatment of metal surfaces with nanosecond laser radiation. Laser treatment of metal surfaces with pulse energy up to 0,6 mJ makes it possible to control the boiling crisis characteristics (2nd kind), in particular, the Leidenfrost temperature, over a wide range of values by more than 110 °C on aluminum surface and by more than 45 °C on stainless steel surface in atmospheric conditions when using distilled deaerated water as a heat carrier due to the formed texture and superhydrophilic properties.

Key words:

Heat transfer crisis, drop, surface, texture, roughness, laser texturing.

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 23-29-00417, <https://rscf.ru/project/23-29-00417>.

REFERENCES

- Bittner B., Kissel T. Ultrasonic atomization for spray drying: a versatile technique for the preparation of protein loaded biodegradable microspheres. *Journal of Microencapsulation*, 1992, vol. 16, no. 3, pp. 325–341.
- Xin Huang L., Filková I.M.A. *Industrial spray drying systems. Handbook of industrial drying*. Boca Raton, Taylor & Francis, 2006. 1312 p.
- Chakraborty S., Rosen M.A., MacDonald B.D. Analysis and feasibility of an evaporative cooling system with diffusion-based sessile droplet evaporation for cooling microprocessors. *Applied Thermal Engineering*, 2017, vol. 125, pp. 104–110.
- Wachters L.H.J., Westerling N.A.J. The heat transfer from a hot wall to impinging mist droplets in the spheroidal state. *Chemical Engineering Science*, 1966, vol. 21, no. 12, pp. 1231–1238.
- Semenov S., Trybala A., Agogo H., Kovalchuk N., Ortega F., Rubio R.G., Starov V.M., Velarde M.G. Evaporation of droplets of surfactant solutions. *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 32, pp. 10028–10036.
- Semenov S., Trybala A., Rubio R.G., Kovalchuk N., Starov V., Velarde M.G. Simultaneous spreading and evaporation: Recent developments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 206, pp. 382–398.
- Ponomarev K., Orlova E., Feoktistov D. Effect of the heat flux density on the evaporation rate of a distilled water drop. *EPJ Web of Conferences*, 2016, vol. 110, pp. 7–10.
- Duisburg G.O. *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus* [A treatise on some qualities of common water]. Oxford, Oxford University, 1756. 175 p.
- Walker J. Boiling and the Leidenfrost effect. *Physics Education*, 1994, vol. 10, pp. 1–4.
- Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Nigay A.G., Nikitin D.S., Orlova E.G., Shanenkov I.I. The effect of ceramic surface structure modification method on the ignition and combustion behavior of non-metallized and metallized gel fuel particles exposed to conductive heating. *Fuel*, 2022, vol. 330, p. 125576.
- Shirota M., Van Limbeek M.A.J., Sun C., Prosperetti A., Lohse D. Dynamic Leidenfrost effect: relevant time and length scales. *American Physical Society*, 2016, vol. 116, no. 6, p. 064501.
- Ajaev V.S., Kabov O.A. Levitation and self-organization of droplets. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2021, vol. 53, no. 14, pp. 203–225.

13. Sobac B., Rednikov A., Dorbolo S., Colinet P. Leidenfrost effect: accurate drop shape modeling and refined scaling laws. *American Physical Society*, 2014, vol. 90, no. 5, p. 053011.
14. Xu X., Qian T. Hydrodynamics of Leidenfrost droplets in one-component fluids. *American Physical Society*, 2013, vol. 87, no. 4, p. 043013.
15. Rossky P.J. Exploring nanoscale hydrophobic hydration. *Faraday Discussions*, 2010, vol. 146, pp. 13–18.
16. Kabov O.A., Gatapova E.Y., Semenov A.A., Jutley M., Ajaev V.V., Kirichenko E.O., Feoktistov D.V., Kuznetsov G.V., Zaitsev D.V. Experimental and numerical studies of evaporation of a sessile water drop on a heated conductive substrate. *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2018, vol. 6, no. 4, pp. 421–435.
17. Nagai N., Nishio S. Leidenfrost temperature on an extremely smooth surface. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1996, vol. 12, no. 3, pp. 373–379.
18. Kim H., Truong B., Buongiorno J., Hu L.H. On the effect of surface roughness height, wettability, and nanoporosity on leidenfrost phenomena. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, no. 8, p. 083121.
19. Hughes F. *The evaporation of drops from super-heated nano-engineered surfaces*. Doc. Diss. Massachusetts, 2009. 49 p.
20. Vakarelski I.U., Patankar N.A., Marston J.O., Chan D.Y.C., Thoroddsen S.T. Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces. *Nature*, 2012, vol. 489, pp. 274–277.
21. Takata Y., Hidaka S., Yamashita A., Yamamoto H. Evaporation of water drop on a plasma-irradiated hydrophilic surface. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2004, vol. 25, no. 2, pp. 320–328.
22. Munoz R., Beving D., Yan Y. Hydrophilic zeolite coatings for improved heat transfer: a quantitative analysis. *AIChE Journal*, 2005, vol. 44, no. 3, pp. 4310–4315.
23. Huang C.K., Carey V.P. The effects of dissolved salt on the Leidenfrost transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, vol. 50, no. 1–2, pp. 269–282.
24. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Nikitin D.S., Orlova E.G., Paushkina K.K. Ignition and combustion characteristics of coal-water-oil slurry placed on modified metal surface at mixed heat transfer. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 233, p. 107291.
25. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Orlova E.G., Paushkina K.K. Ignition and combustion enhancement of composite fuel in conditions of droplets dispersion during conductive heating on steel surfaces with different roughness parameters. *Fuel*, 2022, vol. 314, p. 122745.
26. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Orlova E.G. Gel fuels based on oil-filled cryogels: Corrosion of tank material and spontaneous ignition. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 421, p. 127765.
27. Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 397, p. 125993.
28. Kruse C., Anderson T., Wilson C., Zuhlke C., Alexander D., Gogos G., Ndao S. Extraordinary shifts of the Leidenfrost temperature from multiscale micro/nanostructured surfaces. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 9798–9806.
29. Arnaldo Del Cerro D., Marín Á.G., Römer G.R.B.E., Pathiraj B., Lohse D., Huis in 't Veld A.J. Leidenfrost point reduction on micropatterned metallic surfaces. *Langmuir*, 2012, vol. 28, no. 42, pp. 15106–15110.
30. Hassebrook A., Kruse C., Wilson C., Anderson T., Zuhlke C., Alexander D., Gogos G., Ndao S. Effects of droplet diameter on the Leidenfrost temperature of laser processed multiscale structured surfaces. *14th IEEE ITherm Conference*. Orlando, Florida, USA, 2014. pp. 452–457.
31. Talari V., Behar P., Lu Y., Haryadi E., Liu D. Leidenfrost drops on micro/nanostructured surfaces. *Frontiers in Energy*, 2018, vol. 12, no. 1, pp. 22–42.
32. Hassebrook A., Kruse C., Wilson C., Anderson T., Zuhlke C., Alexander D., Gogos G., Ndao S. Effects of droplet diameter and fluid properties on the Leidenfrost temperature of polished and micro/nanostructured surfaces. *Journal of Heat Transfer*, 2016, vol. 138, no. 5, pp. 1–7.
33. Romashevskiy S.A., Ovchinnikov A.V. Functional surfaces with enhanced heat transfer for spray cooling technology. *High Temperature*, 2018, vol. 56, no. 2, pp. 255–262.
34. Feoktistov D.V., Kuznetsov G.V., Sivkov A.A., Ivashutenko A.S., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Abdelmagid A.M., Orlova E.G. Expanding the scope of SiC ceramics through its surface modification by different methods. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 435, p. 128263.
35. Feoktistov D.V., Orlova E.G., Islamova A.G. Spreading behavior of a distilled water droplet on a superhydrophobic surface. *MATEC Web of Conferences*, 2015, vol. 23, p. 01054.
36. Wieland M., Hänggi P., Hotz W., Textor M., Keller B.A., Spencer N.D. Wavelength-dependent measurement and evaluation of surface topographies: application of a new concept of window roughness and surface transfer function. *Wear*, 2000, vol. 237, no. 2, pp. 231–252.
37. Moldovan E.R., Doria C.C., Ocaña J.L., Baltés L.S., Stanciu E.M., Croitoru C., Pascu A., Roata I.C., Tiorean M.H. Wettability and surface roughness analysis of laser surface texturing of AISI 430 stainless steel. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 8, p. 2955.
38. Klimkov Yu.M., Mayorov V.S., Khoroshev M.V. *Vzaimodeystvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom* [Interaction of laser radiation with matter]. Moscow, MIIGAiK Publ., 2014. 108 p.
39. Pogorzelski S., Boniewicz-Szmyt K., Grzegorzczak M., Rochowski P. Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 5, p. 1830.
40. Reinhardt H., Kroll M., Karstens S.L., Schlabach S., Hampf N.A., Tallarek U. Nanoscaled fractal superstructures via laser patterning – a versatile route to metallic hierarchical porous materials. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, vol. 8, no. 4, p. 2000253.
41. Burdonsky I.N., Golsov A.Yu., Leonov A.G., Makarov K.N., Timofeev I.S., Yufa V.N. Shock wave generation in the high-power laser interaction with polycrystalline targets. *Problems of Atomic Science and Technology, Series: Thermonuclear Fusion*, 2013, vol. 36, no. 2, pp. 8–18. In Rus.
42. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser obtained superhydrophobic state for stainless steel corrosion protection, a review. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 1, p. 194.
43. Bizi-Bandoki P., Valette S., Audouard E., Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 273, pp. 399–407.

Received: 24 February 2023.

Reviewed: 1 March 2023.

Information about the authors

Dmitry V. Feoktistov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Geniy V. Kuznetsov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Akram Abedtazehabadi, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeniya G. Orlova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Stepan P. Bondarchuk, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University

Alexander V. Dorozhkin, master degree student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 546.82:539.374.2/6:544.653:620.193.4

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ($\alpha+\beta$)-СПЛАВОВ ТИТАНА VT6 И VT22 НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Абрамова Полина Владимировна¹,
bozhkopv@tpu.ru

Найденкин Евгений Владимирович²,
nev@ispms.ru

Раточка Илья Васильевич²,
ivr@ispms.ru

Мишин Иван Петрович²,
mishinv1@yandex.ru

Ковалева Светлана Владимировна³,
svetkovaleva@rambler.ru

Коршунов Андрей Владимирович⁴,
korshunovav@mgsu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, Академический пр., 2/4.

³ Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60.

⁴ Московский государственный строительный университет,
Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26.

Актуальность. Титан и его сплавы являются одними из наиболее прочных и коррозионноустойчивых металлических материалов, что обуславливает их широкое применение в машиностроении, авиа- и двигателестроении, химическом аппаратостроении, медицине. Использование таких конструкционных материалов с повышенной стойкостью в агрессивных средах позволяет повысить эффективность технологий переработки природного сырья (реакторы высокого давления, центрифуги, сепараторы, высокоскоростные насосы, теплообменники, коммуникации), получения хлора и щелочей (выпарные аппараты, электролизное оборудование), органического синтеза (оборудование для получения галогенпроизводных), производства азотной кислоты, аммиака и азотных удобрений. Сочетание механической и термической обработки сплавов, в том числе с использованием интенсивной пластической деформации, позволяет модифицировать их структуру и получать материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Цель: определить влияние различных режимов деформационной и термической обработки титановых сплавов VT6 и VT22 на их коррозионную стойкость в водных растворах кислот, щелочей и солей.

Объекты: образцы сплавов VT6 и VT22 с различной структурой, водные растворы кислот, щелочей и солей.

Методы: вольтамперометрия постоянного тока, гравиметрия в условиях свободной коррозии, оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Результаты. В условиях интенсивной пластической деформации получены образцы титановых сплавов VT6 (всестороннее прессование в интервале температур 800...550 °С) и VT22 (радиально-сдвиговая прокатка в интервале температур 850...750 °С, дополнительная холодная прокатка горячекатаных образцов, старение при 550 °С в течение 3...6 ч) с ультрамелкозернистой структурой. Установлено, что сплав VT6 с ультрамелкозернистой структурой обладает меньшей коррозионной стойкостью в условиях свободной коррозии в растворах серной кислоты с высокой концентрацией (5 М), а также в 3,5%-м растворе NaCl при анодной поляризации по сравнению с исходным сплавом с крупнозернистой структурой. Основными типами коррозионных разрушений поверхности ультрамелкозернистых образцов являются язвы и питтинг, тогда как для образцов с крупнозернистой структурой характерна сплошная коррозия. Повышение скорости коррозии и морфологические особенности разрушения поверхности объяснены структурно-фазовой неоднородностью и сегрегацией легирующих элементов в результате деформационно-термического воздействия. Коррозионная стойкость образцов VT22 с ультрамелкозернистой структурой коррелирует с содержанием β -фазы и особенностями межфазного распределения легирующих элементов в ходе полиморфного превращения α -Ti \leftrightarrow β -Ti в условиях деформационно-термической обработки материала. Показано, что образцы VT22 после горячей прокатки наиболее устойчивы в растворах кислот (0,1 М HCl, H₂SO₄) и наименее устойчивы в растворе щелочи (0,1 М NaOH) по сравнению с образцами, обработанными в других режимах. В 3,5%-м растворе NaCl наименьшую устойчивость проявляет ультрамелкозернистый образец VT22 после дополнительной холодной прокатки вследствие большой концентрации структурных дефектов, способствующих усилению коррозионного растрескивания материала. Интерпретация экспериментальных результатов проведена с использованием теоретических расчетов равновесного состава продуктов коррозии, образующихся в исследуемых многокомпонентных системах.

Ключевые слова:

Сплавы титана, интенсивная пластическая деформация, термическая обработка, α - и β -фазы, коррозионная стойкость, водные растворы кислот, щелочей и солей.

Введение

Титан и его сплавы являются одними из наиболее прочных и коррозионноустойчивых металлических мате-

риалов, что обуславливает их широкое применение в машиностроении, авиа- и двигателестроении, химическом аппаратостроении, медицине [1–3]. Использо-

вание таких конструкционных материалов позволяет повысить эффективность технологий переработки природного сырья (реакторы высокого давления, центрифуги, сепараторы, высокоскоростные насосы, теплообменники, коммуникации), получения хлора и щелочей (выпарные аппараты, электролизное оборудование), органического синтеза (оборудование для получения галогенпроизводных), производства азотной кислоты, аммиака и азотных удобрений. Сочетание термической и механической обработки сплавов, в том числе с использованием интенсивной пластической деформации, позволяет модифицировать их структуру и получать материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками [4–7]. Вместе с тем исчерпывающих данных о влиянии способа модифицирования состава и структуры сплавов на их устойчивость при контакте с агрессивными средами нет до сих пор. В связи с этим изучение влияния режимов обработки сплавов Ti на их коррозионную стойкость является актуальной задачей.

В качестве высокопрочных конструкционных материалов распространены двухфазные $(\alpha+\beta)$ -сплавы (например, VT6 и VT22), предел прочности которых при использовании деформационно-термической обработки с применением интенсивной пластической деформации может превышать 1300 МПа [3, 4]. Сплав VT6 (зарубежный аналог Ti-6Al-4V) преимущественно состоит из α -фазы (твердые растворы с гексагональной решеткой на основе α -Ti), содержание кубической β -фазы составляет порядка 10 %. Суммарное содержание легирующих элементов в VT6 (зарубежный аналог Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe) достигает ~10 мас. %: Al – 5,3...6,8; V – 3,5...5,3; сплав VT22 содержит порядка 18 мас. % легирующих элементов: Al – 4,0...5,7; V – 4,0...5,5; Mo – 4,0...5,5; Cr – 0,5...1,5; Fe – 0,5...1,5 [8]. Стабилизатором α -фазы является Al, а также примеси Zr, O, N и C, всегда присутствующие в технических сплавах. Большинство других легирующих элементов стабилизируют твердые растворы на основе β -фазы: V и Mo – изоморфные стабилизаторы, их стабилизирующее действие проявляется в широком интервале температур; Cr и Fe стабилизируют структуру при относительно высоких температурах, при низких температурах вызывают эвтектидный распад β -фазы [4–7].

Для улучшения технологических характеристик (обработка давлением, свариваемость) и повышения прочности титановых сплавов их подвергают термической обработке (закалка, отжиг, старение), при этом режим такой обработки оказывает существенное влияние на фазовый состав и структуру материала [4–7]. Повышение доли β -фазы в материале способствует снижению влияния коррозионного растрескивания на механические характеристики сплавов при эксплуатации в коррозионно-активных средах, что достигается термообработкой в области температур фазового перехода α -Ti \rightarrow β -Ti, введением стабилизаторов кубической структуры, снижением содержания алюминия и неметаллических примесей (O, N, C) в сплавах. В работе [9] показано, что повышение содержания β -фазы,

а также мартенситной α -фазы способствует повышению устойчивости VT6 к питтингу. Некоторые легирующие элементы (Al, Be, Cr, Fe, Co, O) при значительном их содержании понижают коррозионную стойкость титановых сплавов и могут приводить к усилению активного растворения в агрессивных средах или при анодной поляризации [10]. На Al-содержащих сплавах может наблюдаться локальное питтингообразование при относительно низких анодных потенциалах за счет снижения устойчивости пассивирующего оксидного слоя [11, 12].

В литературе опубликован значительный объем экспериментальных данных по изучению влияния состава и структуры сплавов титана, способов термомеханической обработки на их коррозионную стойкость в различных средах [13]. В растворах кислот для сплавов Ti характерны отрицательные значения коррозионных потенциалов (для VT6 $E_{кор} = -0,709...-0,750$ В в 5...20%-й HCl, н. к. э.) и высокие коррозионные токи (17...61 мА/см²) [13]. При этом наиболее подвержены питтингу участки на границе раздела между α - и β -фазами [14]. В работе [13] показано, что после термической обработки сплава Ti-6Al-4V при 750 °С в течение 3 часов и последующей шлифовки и полировки стабильность оксидной пленки возрастает, в структуре сплава преобладает β -фаза. Область пассивации в 3,5%-м растворе NaCl находится в широком диапазоне потенциалов от 0,11 до 2,5 В. Термическая обработка способствует более быстрой диффузии алюминия в α -фазу, а ванадия – в β -фазу [14]. Независимо от содержания α -фазы, образцы склонны к спонтанной пассивации и имеют сходные потенциодинамические кривые в 0,9%-м растворе NaCl и демонстрируют быстрый переход от активного состояния к пассивному в 1,5 М растворе HCl. Однако в растворе 1,5 М HCl при $E = -0,35$ В (н. к. э.) зафиксировано спонтанное растворение защитной оксидной пленки [14]. При увеличении концентрации соляной кислоты до 3,5 М, при свободной коррозии отмечены разрушения в виде питтинга, которые происходят на границе α - и β -фаз. В работе [15] исследовано влияние криогенного обжига на коррозионную стойкость титанового сплава Ti-6Al-4V. Показано, что криогенный обжиг снижает шероховатость образца. Двукратный криогенный обжиг позволяет получить более стабильную, с меньшим количеством дефектов, оксидную пленку вследствие высокой плотности зерен и дислокаций в поверхностном слое образца, что значительно повышает коррозионную стойкость сплава.

Анионный состав коррозионных сред, наряду с pH, оказывает существенное влияние на скорость коррозионного процесса. Присутствие фторид- и хлорид-ионов в растворах (до 0,05 М) приводит к значительному увеличению скорости коррозии VT6, сульфат-ионы с высокой концентрацией приводят к снижению скорости коррозии сплава [16, 17]. По результатам изучения коррозии механически шлифованного VT6 в различных средах показано [18], что скорость процесса уменьшается в ряду электролитов 0,1 М NaCl > 0,1 М Na₂C₄H₄O₆ > 0,1 М NaOH > 0,1 М Na₂C₂O₄ > 10 % CH₃COOH > 4 % H₃PO₄ > 0,1 М Na₂CO₃. Большое число

работ посвящено изучению устойчивости таких материалов в биологических средах (физраствор, плазма крови и др.). Например, в физрастворе (0,9 % NaCl) значения потенциала и плотности тока коррозии для VT6 при температуре 25 °C составляют $E_{кор} = -0,425$ В (н. к. э.) и $I_{кор} = 1,7$ мА/см² [19]. Область потенциалов пассивного состояния находится в диапазоне от -0,5 до +1,5 В.

В настоящее время перспективными методами получения изделий из титановых сплавов являются аддитивные технологии с использованием лазерного, искрового, электронно-лучевого сплавления порошков. При этом геометрическая форма и объемная структура материала формируются одновременно в процессе высокоэнергетического воздействия, что приводит к повышению роли режимов получения изделий и их термообработки в формировании свойств порошковых материалов [20–23]. Вместе с тем в ряде исследований мелкозернистых сплавов, полученных из порошков, показано, что такие материалы обладают меньшей коррозионной стойкостью, чем образцы, полученные с использованием интенсивной пластической деформации [12, 21, 22]. Высокая степень дефектности структуры изделий из VT6, полученных методом селективного лазерного сплавления, повышает скорость коррозионного разрушения [21]. Структура, механические и физико-химические характеристики таких сплавов в большой степени зависят от параметров излучения и технологических особенностей процессов получения порошковых материалов [24]. Термическая обработка сплава VT6, полученного лазерным сплавлением порошка, при 800 °C в течение двух часов способствует повышению его коррозионной стойкости вследствие повышения однородности состава и структуры сплава за счет диффузии ванадия в β -фазу [23]. При этом повышенная концентрация дефектов характерна для границы между α - и β -фазами [22].

Одним из направлений повышения коррозионной стойкости является механическая обработка поверхности изделий из сплавов Ti, приводящая к измельчению зерен в поверхностном слое материала. В работе [25] проведены исследования стойкости шлифованного образца Ti-6Al-4V к фреттинг-коррозии в 0,9%-м растворе NaCl. Показано, что трение способствует формированию мелкозернистой поверхностной структуры сплава, устойчивой к коррозии. Обработка поверхности методом дробеструйного ультразвукового упрочнения приводит к измельчению зерен до наноразмеров в поверхностном слое сплава Ti-6Al-4V, что увеличивает плотность структуры и способствует пассивации [26]. С увеличением длительности обра-

ботки поверхности от 15 до 45 минут, вследствие большего измельчения зерен, коррозионная стойкость сплава в 3,5%-м растворе NaCl существенно повышается [27].

Модифицирование объемной структуры сплавов с использованием равноканального углового прессования (РКУП) приводит, как правило, к повышению коррозионной стойкости. В этом случае одним из ключевых условий устойчивости материала является присутствие в сплаве элементов, образующих оксиды с высокой химической и механической стойкостью. В работе [28] показано, что ультрамелкозернистый сплав Ti-6Al-7Nb, полученный методом РКУП, имеет большую устойчивость по сравнению с Ti-6Al-4V за счет образующихся коррозионно-устойчивых оксидов ниобия, тогда как оксиды алюминия склонны к растворению в агрессивной коррозионной среде. По данным [29] формирование объемной ультрамелкозернистой структуры в сплаве VT6 приводит к существенному снижению коррозионной стойкости в 1 М растворе HCl, что выражается в двукратном возрастании коррозионных токов.

Анализ литературных данных показал, что коррозионная стойкость титановых сплавов, содержащих различные по своей природе легирующие элементы, определяется большим числом факторов: содержанием и химической активностью легирующих элементов, характером их взаимодействия с титаном (образование твердых растворов, интерметаллидов), соотношением α - и β -фаз в сплаве, размерами элементов зеренно-субзеренной структуры и её однородностью, составом и структурой поверхностных оксидных слоёв. Совокупность большого числа факторов, влияющих на устойчивость таких материалов по отношению к агрессивным коррозионным средам, является причиной трудной прогнозируемости изменения физико-механических характеристик в условиях эксплуатации. Результаты изучения коррозионного поведения сплавов Ti, приведенные в различных работах, зачастую не согласуются между собой. В связи с этим целью настоящего исследования являлось определение влияния различных режимов деформационной и термической обработки титановых сплавов VT6 и VT22 на их коррозионную стойкость в водных растворах кислот, щелочей и солей.

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы промышленных двухфазных ($\alpha+\beta$) титановых сплавов VT6 (Ti-6Al-4V) и VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe), изготовленных на предприятии «ВСМПО-АВИСМА». Химический состав сплавов приведен в таблице.

Таблица. Химический состав сплавов VT6 и VT22 (мас. %)

Table. Chemical composition of alloys VT6 and VT22 (wt. %)

| Сплав Alloy | Ti | Al | V | Mo | Cr | Fe | Zr | Si | O | C | N | H |
|--------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| VT6 VT6 | осн. balance | 6,46 | 3,84 | – | – | 0,08 | 0,02 | 0,01 | 0,17 | 0,01 | – | – |
| VT22 VT22 | осн. balance | 4,74 | 5,04 | 5,57 | 0,81 | 0,98 | 0,3 | 0,15 | 0,18 | 0,1 | 0,05 | 0,015 |

Модифицирование структуры образцов сплавов VT6 и VT22 проводили с использованием интенсивной пластической деформации. Для получения образцов с различной структурой и фазовым составом применяли различные режимы деформационного и термического воздействия. Образцы промышленного сплава VT6 обрабатывали методом всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С. Образцы сплава VT22 с крупнозернистой структурой в виде прутков $\varnothing 40$ мм нагревали до температуры 850 °С и далее подвергали радиально-сдвиговой прокатке на стане «14-40» с понижением температуры до 750 °С. Число проходов (2...8) при деформационном воздействии определялось достижением ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) сплавов с размерами элементов зеренно-субзеренной структуры порядка 1 мкм и менее. Ряд образцов VT22 после горячей прокатки подвергали прокатке в гладких валах при температуре 20 °С, а также старению путем отжига в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 3...6 ч. Для нагревания образцов использовали печь СНОЛ-16251/11-ИЗ. После деформационно-термической обработки полученные заготовки разрезали при помощи электроискровой резки на пластинки размерами 30×10×2 мм, которые далее подвергали травлению в смеси HF (5 %) + HNO₃ (95 %), механической шлифовке с использованием наждачной бумаги и промывке в дистиллированной воде. Состав образцов и морфологию поверхности изучали с использованием рентгенофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD-6000), оптической микроскопии (Altami MET 1C), растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D).

Электрохимические исследования проводили с использованием метода циклической вольтамперометрии при помощи импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, совмещенного с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем Н307/1. В работе использовали трёхэлектродную ячейку с разделённым электродным пространством. В качестве коррозионной среды использовали растворы 0,1 М HCl, H₂SO₄ и NaOH; 3,5%-й раствор NaCl. Рабочим электродом являлся исследуемый образец сплава в форме пластинки, вспомогательным электродом служил графитовый стержень с площадью погруженной поверхности 10 см², в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl/KCl). Перед проведением измерений в ячейку заливали 80 мл раствора, закрепляли электроды, при необходимости проводили деаэрирование раствора путем пропускания азота в течение 10 мин. Свободную коррозию исследуемых сплавов изучали по изменению массы образцов, подвешенных при помощи полиэтиленовой нити в растворе 5 М H₂SO₄ при перемешивании в условиях свободной аэрации. Концентрацию ионов, перешедших в раствор в результате коррозии, определяли с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo). Рабочие растворы готовили путем растворения исходных реагентов в дистиллированной воде, реагенты соответствовали квалификации «х. ч.», их дополнитель-

ную очистку не проводили. Теоретические расчёты состава продуктов коррозии сплавов проводили с использованием программы MINTEQA [30].

Результаты и их обсуждение

Исходные образцы сплавов VT6 и VT22 с крупнозернистой структурой (КЗ) характеризуются размерами зерен до 150 мкм (рис. 1, а). В результате деформационно-термического воздействия на сплавы происходит изменение размеров элементов их зеренно-субзеренной структуры и фазового состава. Структура пластически деформированного образца VT6 является относительно однородной, глобулярной и представлена зеренно-субзеренной структурой со средним размером элементов 0,25 мкм. Исходный сплав VT22 содержит порядка 60 % гексагональной α -фазы, остальное – β -фаза с кубической структурой. Прокатка образцов сплава VT22 в интервале температур 850...750 °С приводит к формированию зеренно-субзеренной структуры с размером элементов около 0,5 мкм и к увеличению содержания β -фазы до ~70 %. В условиях последующего старения (550 °С) происходит формирование иерархической гетероструктуры, структурные элементы вытянутой формы (рис. 1, б) являются частицами α - и α' -фаз, выпадающими в объеме и по границам зерен β -фазы. В объеме β -фазы наблюдаются игольчатые образования α - и α' -фаз, формирующихся при распаде твердых растворов с кубической структурой.

В соответствии с данными РФА старение образцов VT22 при 550 °С приводит к существенному снижению доли β -фазы (на ~30 %) по сравнению с несостаренными пластически деформированными образцами. Формирование тонкой игольчатой структуры происходит при распаде твердых растворов и сопровождается перераспределением ванадия и молибдена, являющихся стабилизаторами β -фазы. Кроме того, после отжига в образцах возрастает содержание кислорода, который способствует стабилизации α -фазы. Нагревание сплава в кислородсодержащей атмосфере при $t > 500$ °С может способствовать снижению концентрации молибдена в поверхностном слое материала за счет испарения летучего оксида MoO₃.

Таким образом, для исследуемых образцов сплавов характерна неоднородная гетерофазная структура, в которой совместно присутствуют кристаллиты различного состава с различным типом решётки: в образцах VT6 преобладают фазы на основе α -Ti и твердых растворов внедрения с гексагональной решеткой; в VT22 доля β -фазы с кубической решеткой существенно выше, в особенности при использовании высокотемпературной обработки сплава. В условиях старения пластически деформированного VT22 при 550 °С содержание кубической фазы уменьшается в ~2 раза вследствие распада. Очевидно, что неоднородность распределения легирующих элементов в кристаллитах различных фаз, а также вдоль границ зёрен должна влиять на коррозионную стойкость материала. Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость исследуемых титановых сплавов опре-

деляется совокупным влиянием природы легирующих примесей, структурой материала и составом коррозионной среды. В случае исследуемых сплавов VT6 и VT22 анализ их электрохимического поведения осложняется присутствием большого числа легиру-

ющих элементов (Al и V в VT6; Al, V, Mo, Cr и Fe в VT22), которые обладают различной устойчивостью к воздействию окисляющих сред при различных значениях pH, а также в присутствии ионов с комплексобразующим действием.

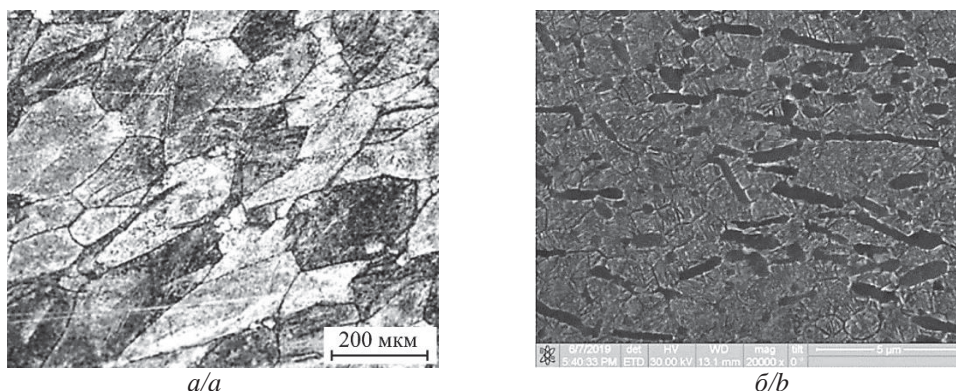


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT22: а) исходный образец с крупнозернистой структурой, б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после радиально-сдвиговой прокатки в интервале температур 850...750 °С и последующего старения при 550 °С в течение 6 ч

Fig. 1. Micrographs of the surface of VT22 alloy samples: a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultra-fine-grained structure after radial shear rolling in the temperature range from 750 to 850 °C and subsequent aging at 550 °C for 6 hours

В условиях свободной коррозии сплава VT6 в сильноагрессивной среде (5 М H_2SO_4) наблюдается выраженное влияние структуры материала на скорость его разрушения. На рис. 2 приведены результаты изучения морфологии поверхностного слоя сплава. Из полученных данных следует, что коррозионное разрушение образцов сплава с различной объемной структурой в сильноокислой среде развивается различными путями. Поверхностный слой сплава с КЗ структурой корродирует относительно равномерно, разрушение развивается сплошным фронтом без образования значительных локальных дефектов (рис. 2, а). Напротив, в поверхностном слое образца с УМЗ структурой коррозионный процесс начинается с локального формирования язв, которые в отдельных случаях углубляются с образованием питтинга (рис. 2, б).

О различной скорости разрушения этих образцов свидетельствуют зависимости суммарной концентрации ионов в коррозионной среде от времени (рис. 3, а). Более высокая скорость накопления ионов в растворе в случае образца с КЗ структурой обусловлена его меньшей устойчивостью в сильноокислых растворах по сравнению с пластически деформированным образцом. Наличие участков поверхности УМЗ образца без существенных коррозионных повреждений, по-видимому, связано с формированием пассивирующего слоя значительной толщины, который повышает коррозионную стойкость этого образца. Большая степень пассивации локальных участков поверхности связана с мелкозернистой структурой сплава, обладающей большей диффузионной проницаемостью к кислороду по сравнению с КЗ образцом.

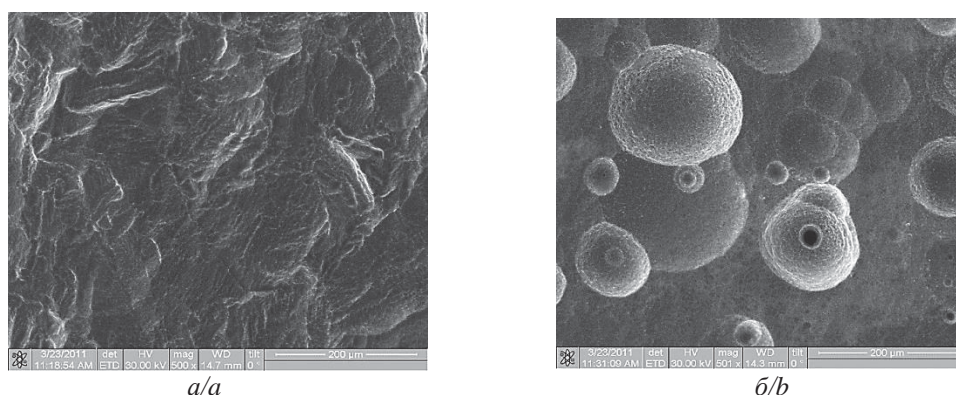


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT6 после свободной коррозии в 5 М растворе H_2SO_4 в течение 25 сут: а) исходный образец с крупнозернистой структурой; б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 2. Micrographs of the surface of VT6 alloy samples after free corrosion in 5 M H_2SO_4 solution for 25 days: a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultrafine-grained structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C

Для определения вклада эффекта пассивации поверхности образцов VT6 с различной объемной структурой было изучено их электрохимическое поведение в растворах в условиях естественной аэрации. На рис. 3, б приведены поляризационные кривые исследуемых образцов в 3,5%-м растворе NaCl, имитирующем морскую воду. Из сопоставления кривых следует, что для образца с УМЗ структурой характерно незначительное повышение тока электродных процессов как при катодной, так и при анодной поляризации при близких значениях стационарного (коррозионного) потенциала $E_{кор} \approx -0,25$ В. Более высокие значения катодного тока свидетельствуют о более интенсивном протекании процессов восстановления адсорбированного кислорода, содержание которого выше за счет более развитой поверхности мелкозернистого сплава.

Хотя коррозионные потенциалы обоих образцов VT6 принимают близкие значения, величина тока коррозии $I_{кор}$ пластически деформированного образца

выше ($1 \cdot 10^{-6}$ А/см²), чем для образца с КЗ структурой ($2 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Эти данные согласуются с результатами изучения свободной коррозии в серной кислоте (рис. 2). Пассивное состояние поверхности образцов при анодной поляризации достигается в интервале потенциалов 0,0...1,4 В (рис. 3, б), при более высоких потенциалах происходит пробой пассивного слоя, сопровождающийся значительным повышением анодного тока за счет протекания процессов окисления (включают совокупность реакций окисления компонентов сплава и раствора). При этом величина тока пассивации, а также нарастание анодного тока для образца с УМЗ структурой при $E > 1,4$ В происходит более интенсивно, чем для крупнозернистого сплава. Сопоставление величин токов в рассматриваемых областях потенциалов свидетельствует о более высокой скорости коррозии УМЗ образца, что, по-видимому, обусловлено особенностями его структуры (размеры зерен, протяженность межзеренных границ) и фазового состава.

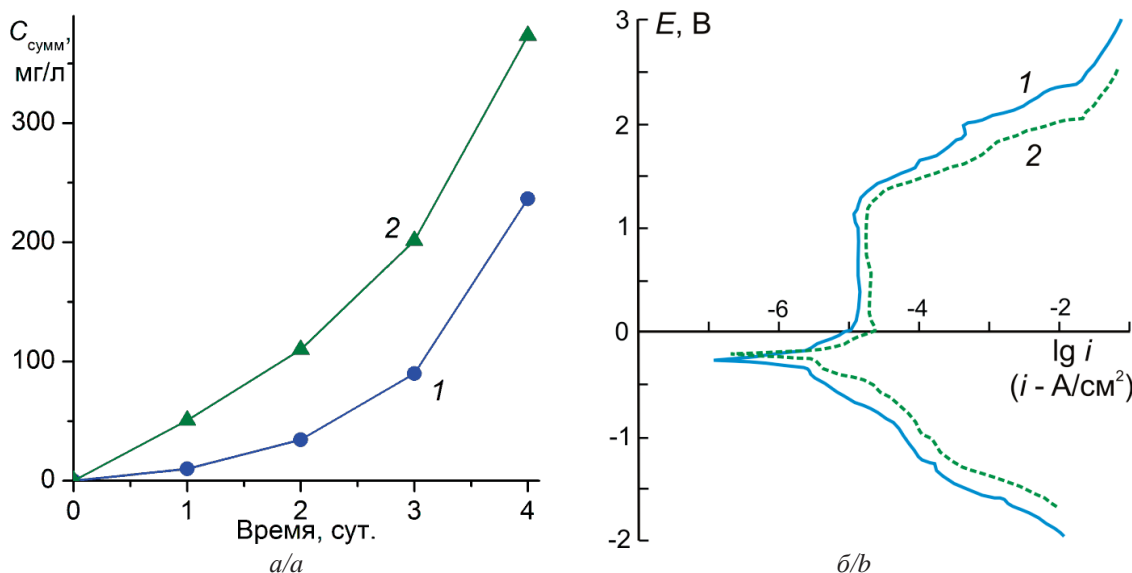


Рис. 3. Зависимости (а) суммарной концентрации ионов в коррозионном растворе 5 М H_2SO_4 от времени свободной коррозии образцов VT6 и (б) поляризационные кривые образцов VT6 в 3,5%-м растворе NaCl (естественная аэрация; х. с. э.; $w=5$ мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 3. Dependences of (a) the total ion concentration in a corrosive solution of 5 M H_2SO_4 on the time of free corrosion of VT6 samples and (b) polarization curves of VT6 samples in a 3,5 % NaCl solution (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; $w=5$ mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) plastically deformed sample with an ultrafine-grained structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °С

Для определения характера коррозионного разрушения VT6 при высоких анодных потенциалах была проведена потенциостатическая выдержка образцов при $E=1,5$ В в течение 5 мин. Из анализа фотографий поверхности образцов после анодной поляризации (рис. 4) следует, что коррозионное разрушение поверхностного слоя материала электродов происходит различным образом. Разрушение образца с КЗ структурой происходит с образованием язв с незначительной глубиной и сложной формой, которые с увеличением продолжительности анодной поляризации рас-

тут латерально (рис. 4, а). В случае образца с УМЗ структурой рост коррозионных язв протекает не параллельно поверхности, а вглубь с образованием питтинга (рис. 4, б). Наблюдаемая морфология коррозионных разрушений в условиях электрохимического эксперимента согласуется с результатами изучения свободной коррозии (рис. 2), что свидетельствует о меньшей устойчивости пластически деформированного образца сплава как в условиях свободной коррозии в кислой среде, так и при наложении высоких положительных потенциалов в растворах хлоридов.

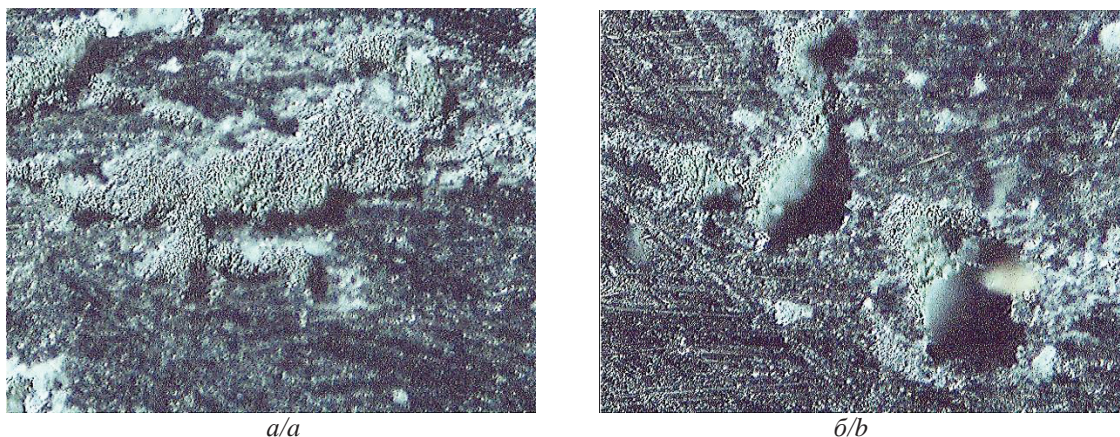


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT6 (увеличение 10х) после коррозии в 3,5%-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при потенциале 1,5 В (х. с. э.): а) исходный образец с крупнозернистой структурой; б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 4. Micrographs of the surface of VT6 alloy samples (magnification 10x) after corrosion in 3,5 % NaCl solution at anodic polarization at a potential 1,5 V (Ag/AgCl/KCl): a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultrafine-grained structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C

Для определения влияния компонентов сплава VT6 на его коррозионную стойкость были построены диаграммы зависимости доли равновесных ионно-молекулярных форм элементов от потенциала (рис. 5). В соответствии с расчетными данными интервал потенциалов пассивного состояния сплава 0,0...1,4 В (рис. 3) определяется формированием на его поверхности оксида титана, устойчивого в широком интервале pH растворов. Восстановление пассивирующего слоя TiO₂ при отрицательных потенциалах ($E < -0,5$ В) и его растворение при высоких положительных потенциалах ($E > 1,7$ В) в нейтральных средах практически не происходит за счет наложения процессов катодного выделения водорода и параллельного анодного окисления металла и воды (рис. 5, а). В отличие от титана, реакционная способность (гидр)оксидов алюминия и ванадия в большей степени зависит от pH, состава раствора и величины потенциала в условиях анодного окисления. Пассивирующий оксидный слой на поверхности алюминия устойчив в более узком, по сравнению с TiO₂, интервале pH=4...9, при повышении pH коррозионная стойкость металла существенно снижается. Кроме того, в присутствии активирующих анионов (Cl⁻) склонность Al и его сплавов к коррозионному разрушению (межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, питтинг) существенно возрастает.

В соответствии с данными работы [31], среднее значение коррозионного потенциала образцов алюминия в разбавленных растворах серной кислоты и в 3,5%-м растворе NaCl составляет -0,7 В, потенциал пробоя пассивирующего слоя $E_{п}$ в хлоридсодержащих растворах составляет -0,65 В (х. с. э.), что подтверждает существенно меньшую коррозионную стойкость Al по сравнению с титаном. В соответствии с расчетными данными поверхность ванадия уже при отрицательных потенциалах ($E < -0,5$ В) должна быть покрыта пассивирующим слоем, состоящим из смеси оксидов. В условиях анодной поляризации такой слой

достаточно устойчив в нейтральных растворах, в том числе в присутствии Cl⁻-ионов [14].

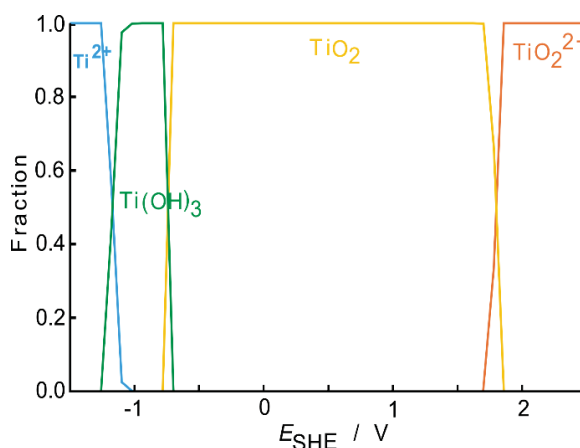


Рис. 5. Расчетные зависимости молярных долей равновесных ионно-молекулярных форм титана от величины окислительно-восстановительного потенциала в 3,5%-м растворе NaCl (ст. в. э.; pH=7; 25 °С)

Fig. 5. Calculated dependences of the molar fractions of the equilibrium ionic-molecular species of titanium on the value of the redox potential in a 3,5 % NaCl solution (std h. e.; pH=7; 25 °C)

Из анализа приведенных экспериментальных и расчетных данных следует, что причиной изменения характера коррозионного разрушения сплава VT6 с модифицированной структурой является нарушение однородности распределения алюминия и ванадия в объеме материала в результате интенсивного деформационного и термического воздействия. По-видимому, в условиях модифицирования структуры сплава происходит сегрегация легирующих элементов по границам зерен, следствием которой является увеличение вероятности локального питтингообразования при коррозии материала с УМЗ структурой (рис. 2, 4).

Влияние большого числа легирующих элементов в сплаве ВТ22 (Al, V, Mo, Fe, Cr), образующих с основным элементом Ti фазы различного состава и структуры, изучено более детально с использованием в качестве фоновых электролитов растворов кислот, щелочей и солей. Результаты, полученные в растворах 0,1 М HCl, свидетельствуют о том, что модифицирование структуры сплава ВТ22 оказывает влияние на закономерности протекания электродных процессов в области потенциалов начала анодного окисления – 0,5...0,0 В (рис. 6, а): более устойчивым к окислению является образец после горячей прокатки, менее устойчивым – исходный образец с КЗ структурой.

Для исследуемых образцов сплава пассивное состояние достигается при $E \geq 0,75$ В, плотность тока пассивации для всех образцов принимает близкие значения $i_a \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$ А/см². Незначительное возрастание анодного тока наблюдается при высоких положительных потенциалах 1,8...2,4 В, значение i_a для КЗ и УМЗ образцов при потенциале 2,2 В превышает таковое для образца после горячей прокатки (850 °С) в ~1,2 раза. На катодной ветви поляризационной кривой в интервале потенциалов –0,4...–1,0 В для всех четырех образцов характерен размытый максимум волны восстановления адсорбированного кислорода.

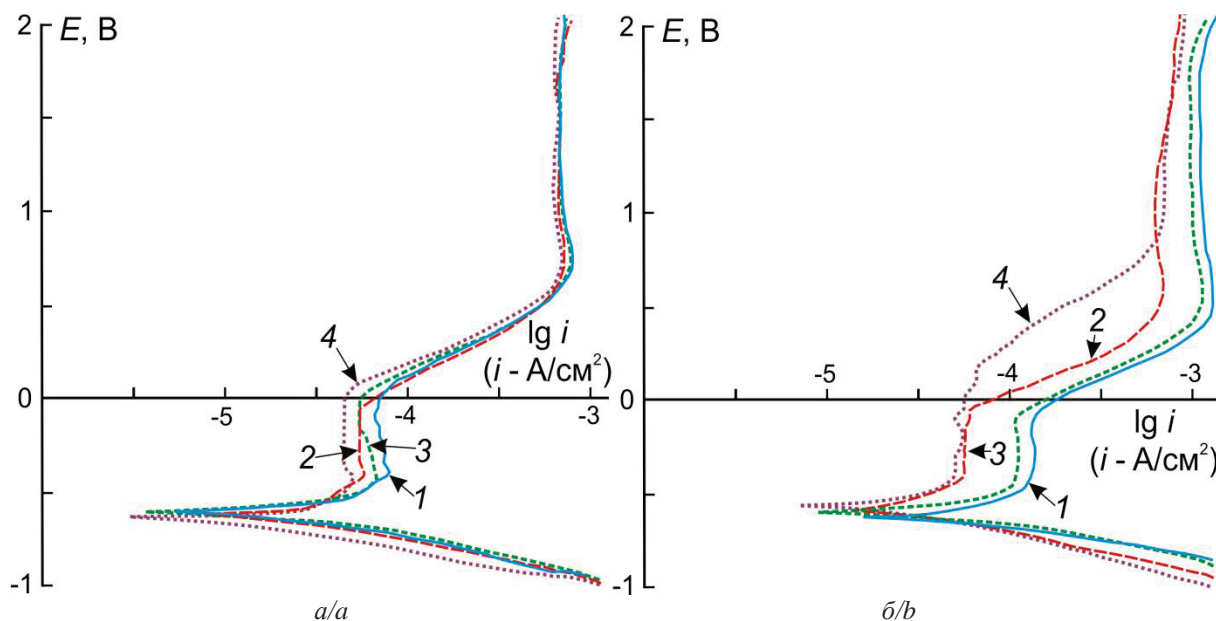


Рис. 6. Поляризационные кривые образцов ВТ22 в 0,1 М растворах кислот (а) HCl и (б) H₂SO₄ (естественная аэрация; х. с. э.; $w=5$ мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) с дополнительной холодной прокаткой; 3) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) и последующего старения при 550 °С в течение 6 ч; 4) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С)

Fig. 6. Polarization curves of VT22 samples in 0,1 M acid solutions (a) HCl and (b) H₂SO₄ (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; $w=5$ mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) sample after radial shear rolling (850...750 °С) with additional cold rolling; 3) sample after radial shear rolling (850...750 °С) and subsequent aging at 550 °С for 6 hours; 4) sample after radial-shear rolling (850...750 °С)

Термомеханическая обработка сплава ВТ22 приводит к изменениям параметров электродных процессов в растворах H₂SO₄ по сравнению с HCl (рис. 6, б). Из анализа вольтамперограмм следует, что для горячей- и холоднокатаных образцов характерно увеличение коррозионной стойкости. Область пассивного состояния для крупнозернистого и холоднокатаного образцов наблюдается в узком интервале потенциалов –0,5...–0,05 В (рис. 6, б; кривые 1 и 2). При потенциале 0,5 В для обоих образцов зафиксирован максимум анодного тока растворения, величина которого для пластически деформированного образца ниже в ~2 раза. Для КЗ образца при $E=1,7$ В наблюдается пробой поверхностной оксидной пленки, что нехарактерно для УМЗ образца. На катодном участке вольтамперограмм в интервале потенциалов –0,5...–0,9 В значения плотности катодного тока для

КЗ образца превышают значения i_k для УМЗ образца в ~2 раза. Существенное влияние на протекание электродных процессов в растворе серной кислоты оказывает горячая прокатка образца ВТ22 (рис. 6, б; кривая 4). Данный образец обладает более высокой коррозионной стойкостью в растворе H₂SO₄ по сравнению с исходным и холоднокатаным образцами, что выражается в увеличении интервала потенциалов пассивного состояния в ~1,5 раза и уменьшении плотности анодного тока в ~9 раз: при потенциале 0,4 В для КЗ образца плотность анодного тока составляет $i_a=11,6 \cdot 10^{-4}$ А/см², для горячекатаного образца $i_a=1,3 \cdot 10^{-4}$ А/см². Отжиг при 550 °С приводит к незначительному уменьшению плотности анодного тока и не оказывает существенного влияния на параметры электродных процессов в сравнении с КЗ образцом (рис. 6, б; кривая 3).

Сопоставление электрохимических параметров исследуемых образцов BT22 в растворах HCl и H₂SO₄ (рис. 6) показывает определенное сходство в характере влияния структуры на коррозионные процессы. Более выраженной стойкостью к коррозии обладает образец, прошедший обработку при 850...750 °C; далее следует образец после дополнительной холодной прокатки; затем после старения при 550 °C и, наконец, исходный образец. Последовательность изменения коррозионной стойкости этих образцов к кислотам в целом согласуется с содержанием в сплаве β -фазы: по мере снижения температуры нагревания образцов происходит распад β -фазы, усиливающийся в условиях старения. Образующиеся вторичные фазы (α , α') обладают меньшей коррозионной стойкостью по отношению к растворам кислот, что фиксируется на поляризационных кривых уменьшением интервала потенциалов пассивного состояния и повышением токов пассивации (рис. 6). Немаловажным является состояние легирующих элементов сплава, которое претерпевает изменения при фазовом переходе β -Ti \rightarrow α -Ti. Известно, что растворимость Mo и V в кубической и гексагональной фазах существенно различается [32]: при температуре старения растворимость Mo и V в β -Ti на порядок выше, чем в α -Ti; твердые растворы хрома и железа в β -фазе в условиях старения подвергаются эвтектичному распаду с образованием α -Ti+TiCr₂ (TiFe); растворимость алюминия при фазовом превращении существенно не изменяется. Следовательно, более однородными по составу и структуре являются образцы сплава с наибольшим содержанием β -фазы, коррозионная стойкость которых в разбавленных кислотах выше за счет равномерного распределения легирующих элементов в

объеме этой фазы. Распад β -фазы при нагревании пластически деформированного BT22 в условиях старения приводит к нарушению однородности структуры и перераспределению легирующих элементов в объеме сплава за счет их сегрегации. Обогащение зернограницных областей продуктами распада β -фазы, в особенности ванадием (в меньшей степени железом), способствует снижению коррозионной стойкости образца, подвергнутого старению, в растворах кислот (рис. 6). Несколько меньшую устойчивость образцов в растворе HCl можно объяснить активирующим действием Cl⁻-ионов. Этот вывод согласуется с результатами анализа концентрации ионов в коррозионных растворах, в соответствии с которыми содержание ванадия, переходящего в раствор, выше, чем алюминия (рис. 3, а).

В щелочной среде происходит закономерное смещение $E_{кор}$ и $E_{п}$ образцов BT22 в область отрицательных потенциалов (рис. 7, а), при этом последовательность изменения активности образцов не совпадает с таковой для кислой среды. Исходный образец сплава с КЗ структурой и образец после холодной прокатки близки по своим вольтамперным характеристикам в растворе 0,1 М NaOH: $E_{кор} \approx -1,05$ В; область пассивного состояния для них находится в интервале отрицательных потенциалов $-0,8 \dots -0,4$ В; плотность анодного тока для КЗ образца в пассивном состоянии составляет $i_a = 4,5 \cdot 10^{-5}$ А/см², для холоднокатаного образца величина тока составляет $i_a = 5,5 \cdot 10^{-5}$ А/см². Потенциал пробоя поверхностного оксидного слоя находится в отрицательной области потенциалов и составляет $E_{п} = -0,3$ В, что нехарактерно для кислых и нейтральных сред. Катодный процесс для обоих образцов протекает сходным образом (рис. 7, а; кривые 1 и 2).

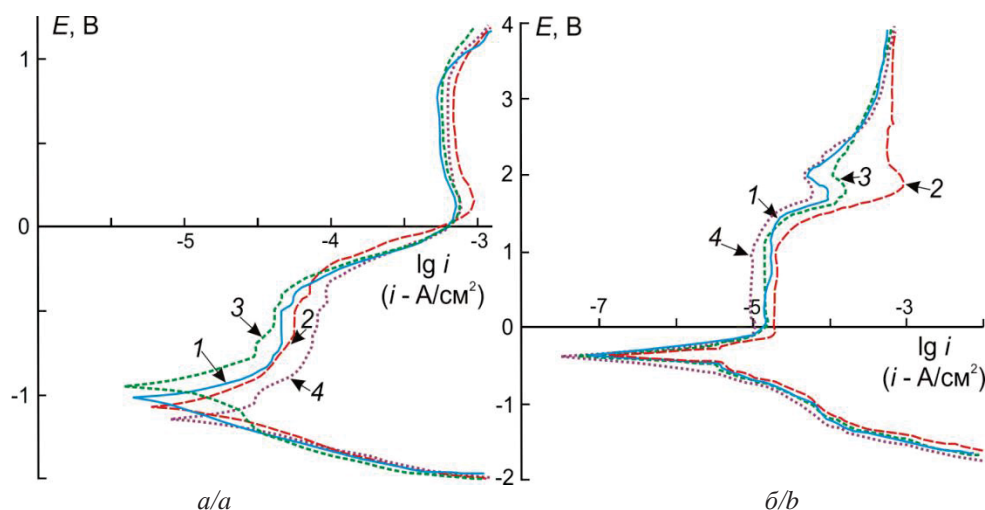


Рис. 7. Поляризационные кривые образцов BT22 в растворах (а) 0,1 М NaOH и (б) 3,5 % NaCl (естественная аэрация; х. с. э.; $w=5$ мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °C) с дополнительной холодной прокаткой; 3) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °C) и последующего старения при 550 °C в течение 6 ч; 4) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °C)

Fig. 7. Polarization curves of VT22 samples in solutions (а) 0,1 М NaOH and (б) 3,5 % NaCl (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; $w=5$ mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) sample after radial shear rolling (850...750 °C) with additional cold rolling; 3) sample after radial shear rolling (850...750 °C) and subsequent aging at 550 °C for 6 hours; 4) sample after radial-shear rolling (850...750 °C)

Горячая прокатка в интервале температур 850...750 °C способствует понижению коррозионной стойкости образца VT22 в растворе щелочи: коррозионный потенциал принимает более отрицательное значение $E_{кор} = -1,15$ В; средняя величина плотности анодного тока пассивного образца составляет $7,9 \cdot 10^{-5}$ А/см², что в ~1,75 раз выше, чем для образца с КЗ структурой (рис. 7, а; кривая 4). Последующее старение горячекатаных образцов при 550 °C, напротив, повышает их устойчивость к окислению: коррозионный потенциал становится более положительным $E_{кор} = -0,95$ В; средняя величина плотности тока пассивации составляет $3,9 \cdot 10^{-5}$ А/см², что в ~1,2 раза меньше, чем соответствующее значение для исходного образца с КЗ структурой (рис. 7, а; кривая 3).

Изменение коррозионной стойкости исследуемых образцов VT22 в щелочной среде является следствием изменения структурной однородности образцов за счет термического и деформационного воздействия. Сравнительно меньшая коррозионная стойкость образца сплава с преобладанием β -фазы (рис. 7, а) связана с совокупным влиянием твердых растворов основных легирующих элементов Al, V и Mo в β -Ti. Оксиды и гидроксиды этих элементов обладают выраженными амфотерными свойствами, что обуславливает более интенсивное взаимодействие этих компонентов сплава с раствором при анодной поляризации в отличие от процессов в разбавленных растворах кислот (рис. 6). Для подтверждения экспериментально наблюдаемых различий поведения сплава в кислой и щелочной средах были рассчитаны зависимости равновесных концентраций (активностей) ионно-молекулярных форм Ti и легирующих элементов в слабощелочной среде (pH=11) в зависимости от потенциала (рис. 8). Отношение суммарного содержания соединений Al и V в системе к содержанию титана (базового компонента сплава) при расчетах упрощенно принято как 1:10.

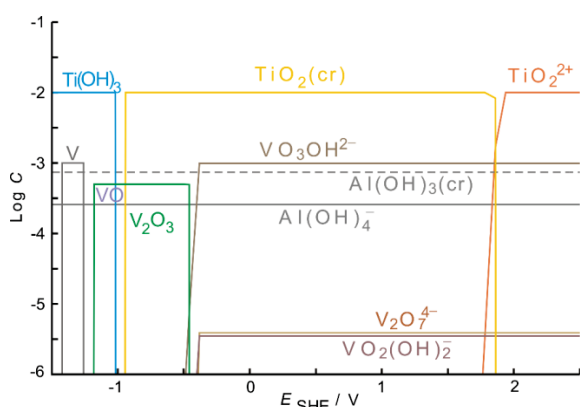


Рис. 8. Расчетные зависимости равновесных концентраций ионно-молекулярных форм титана, алюминия и ванадия от величины окислительно-восстановительного потенциала в щелочной среде (см. в. э.; pH=11; 25 °C)

Fig. 8. Calculated dependences of the equilibrium concentrations of ionic-molecular species of titanium, aluminum and vanadium on the value of the redox potential in an alkaline medium (std h. e.; pH=11; 25 °C)

Из анализа полученной диаграммы (рис. 8) следует, что термодинамически устойчивым соединением в рассматриваемой системе в широком интервале потенциалов является TiO_2 . Как и в кислой среде (рис. 5), пленка оксида титана выполняет защитную функцию и обуславливает высокую коррозионную стойкость титана и его сплавов. Нерастворимые оксиды ванадия (и молибдена) устойчивы в области отрицательных потенциалов $E < -0,5$ В, при более положительных потенциалах эти элементы присутствуют в системе в виде растворенных ионных форм. При заданных условиях для алюминия характерно одновременное присутствие нерастворимой ($Al(OH)_3$) и растворимой ($Al(OH)_4^-$) форм (рис. 8), повышение концентрации щелочи (pH>12) приведёт к полному переходу гидроксида Al в растворимый гидроксокомплекс. Следовательно, при контакте с щелочной коррозионной средой из поверхностного оксидного слоя сплава будут избирательно удаляться (гидр)оксиды Al, V и Mo, обуславливая снижение защитной функции этого слоя. Особенностью образцов сплава с большей долей α -фазы является то, что в составе зёрен этой фазы содержится меньше V и других легирующих элементов вследствие их существенно меньшей растворимости в α -Ti. Вследствие распада β -фазы в условиях старения при 550 °C и сегрегации легирующих элементов формирующаяся на поверхности сплава оксидная пленка содержит меньше оксидов этих элементов и в сравнительно меньшей степени подвергается воздействию щелочной коррозионной среды.

Одними из распространенных естественных коррозионных сред, с которыми контактируют металлические изделия при эксплуатации, являются хлорид-содержащие растворы (морская вода, вода соляных озер, подземные воды, аэрозоли). В качестве коррозионной среды был использован 3,5%-й раствор NaCl. Из результатов электрохимических измерений следует (рис. 7, б), что область пассивного состояния исходного образца сплава VT22 с КЗ структурой приходится на интервал потенциалов 0...1,4 В (рис. 7, б; кривая 1). Холоднокатаный образец, по сравнению с исходным КЗ образцом, характеризуется более узким интервалом пассивного состояния 0...1,1 В (рис. 7, б; кривая 2). Величины коррозионного потенциала для всех образцов близки друг к другу и составляют $E_{кор} = -0,35$ В. Максимум анодного тока активного растворения для обоих образцов достигается при $E \approx 0,2$ В, плотность анодного тока для КЗ образца составляет $i_a \approx 7,4 \cdot 10^{-4}$ А/см², для холоднокатаного образца величина тока выше в ~1,3 раза и составляет $i_a \approx 9,8 \cdot 10^{-4}$ А/см². Более высокую скорость коррозии холоднокатаного образца можно объяснить высокой концентрацией структурных дефектов, образующихся в результате деформационного воздействия и способствующих повышению интенсивности коррозионного растрескивания в условиях анодной поляризации. Этот вывод также подтверждается наличием выраженного максимума анодного тока в области $E \approx 1,8$ В и последующей повторной пассивации образца при более высоких потенциалах (рис. 7, б; кривая 2). Эф-

факт пробоя пассивирующего слоя и повторной пассивации менее выражен для других образцов и связан с коррозионным растрескиванием поверхностного слоя образца с высокой концентрацией дефектов структуры. Пластически деформированный образец, состаренный при 550 °С, по своим коррозионным характеристикам аналогичен исходному КЗ образцу (рис. 7, б; кривая 3). Для него наблюдаются отличия в области высоких положительных потенциалов $E \approx 1,8$ В, свидетельствующие о возрастании анодного тока при коррозионном растрескивании вследствие более высокой степени дефектности структуры. Среди исследованных образцов наибольшей коррозионной стойкостью по отношению к 3,5%-му раствору NaCl обладает образец с высокой долей β -фазы, подвергнутый деформационной обработке в интервале температур 850...750 °С, для которого плотность анодного тока пассивации составляет $i_a \approx 1 \cdot 10^{-5}$ А/см² (рис. 7, б; кривая 4). Повышенная стойкость образца в данной коррозионной среде объясняется его более однородным фазовым составом и равномерным распределением легирующих элементов (V, Mo) как в объеме зерен, так и в поверхностных пассивирующих слоях.

Выводы

1. Образцы сплава VT6 с ультрамелкозернистой структурой, полученные с использованием всестороннего прессования в условиях понижения температуры в интервале 800...550 °С, проявляют меньшую коррозионную стойкость при свободной коррозии в сильноагрессивной кислой среде (5 М H₂SO₄) по сравнению с исходным промышленным сплавом с крупнозернистой структурой. Коррозионное разрушение поверхностного слоя ультрамелкозернистого образца проявляется в виде выраженных язв и питтинга, тогда как поверхность образца с крупнозернистой структурой разрушается относительно равномерно. Установлено, что в ходе коррозии ультрамелкозернистого образца соотношение V/Al в растворе выше, чем в сплаве, что свидетельствует об ускоренном разрушении ванадийсодержащих элементов структуры, образующихся за счет повышения структурно-фазовой

неоднородности в результате деформационно-термического воздействия на сплав. Особенности морфологии поверхности и скорость коррозионного разрушения образцов VT6 с ультрамелкозернистой структурой, наблюдаемые при свободной коррозии, подтверждены в электрохимическом эксперименте.

2. Влияние структурно-фазового состояния сплава VT22 на его коррозионную стойкость в растворах электролитов проявляется следующим образом:

- в растворах 0,1 М HCl и H₂SO₄ наиболее устойчивым к коррозионному разрушению является образец с наибольшим содержанием β -фазы, полученный при радиально-сдвиговой прокатке в интервале температур 850...750 °С; коррозионная стойкость снижается для образцов VT22 с дополнительной холодной прокаткой, состаренных при 550 °С, и исходных образцов с крупнозернистой структурой;
- в растворе 0,1 М NaOH наибольшей коррозионной стойкостью характеризуется образец VT22 с ультрамелкозернистой структурой, состаренный при 550 °С, наименьшей – горячекатаный образец;
- в 3,5%-м растворе NaCl наибольшей коррозионной стойкостью характеризуется образец VT22 с ультрамелкозернистой структурой после горячей прокатки, наименьшей – образец после холодной прокатки.

Экспериментально наблюдаемые различия коррозионной стойкости образцов VT22 с различной структурой в различных средах объяснены большей устойчивостью β -фазы в растворах кислот и NaCl и её меньшей устойчивостью в растворах щелочей; большую склонность к коррозии в 3,5%-м растворе NaCl проявляет ультрамелкозернистый образец после холодной прокатки вследствие большей концентрации структурных дефектов, способствующих усилению коррозионного растрескивания материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН в части формирования ультрамелкозернистой структуры в титановых сплавах, тема № FWRW-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. Engineering materials and processes. – Berlin: Springer, 2007. – 442 p.
2. Moiseyev V.N. Titanium alloys. Russian aircraft and aerospace applications. – New York: CRC Press, 2006. – 216 p.
3. Перспективы применения высокопрочного титанового сплава VT22 и его модификаций / А.Л. Яковлев, Н.А. Ночовная, С.В. Путьрский, В.А. Крохина // Титан. – 2018. – № 2. – С. 42–47.
4. Полькин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Легирование, фазовый состав и механические свойства титановых сплавов // Металловедение. Технология легких сплавов. – 2022. – № 2. – С. 4–13.
5. Effect of the structural and phase state on the deformation behavior and mechanical properties of the ultrafine-grained titanium alloy (Ti-Al-V-Mo) at temperatures in the range of 293–973 K / G.P. Grabovetskaya, I.P. Mishin, E.N. Stepanova, O.V. Zabudchenko, I.V. Ratochka // Materials Science and Engineering A. – 2021. – V. 800. – P. 140334.
6. Влияние отжига на структуру и механические свойства ультрамелкозернистого титанового сплава VT22 / И.В. Раточка, Е.В. Найденкин, О.Н. Лыкова, И.П. Мишин // Известия ВУЗов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 8. – С. 14–20.
7. Формирование структуры, фазового состава и свойств в высокопрочном титановом сплаве при изотермической и термомеханической обработке / А.Г. Илларионов, А.В. Корелин, А.А. Попов, С.М. Илларионова, О.А. Елкина // Физика металлов и материаловедение. – 2018. – Т. 119. – № 8. – С. 827–835.
8. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформированные. Марки. – М.: Издательство стандартов, 2011. – 4 с.
9. Influence of heat treatment and surface finishing on the corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V / M. Li, D. Pedre, T. Poleske, H. Mozaffari-Jovein // Adv. Metallurg. Mater. Eng. – 2020. – V. 3. – № 1. – P. 81–94.
10. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. – М.: Металлургия, 1985. – 80 с.

11. Virtanen S., Milosev I. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 468–476.
12. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloys / C.G. Nava-Dino, C. Lopez-Melendez, R.G. Bautista-Margulis, M.A. Neri-Flores, J.G. Chacon-Nava, S.D. de la Torre, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – V. 7. – № 3. – P. 2389–2402.
13. Corrosion and tensile behaviors of Ti-4Al-2V-1Mo-1Fe and Ti-6Al-4V titanium alloys / Y. Qiao, D. Xu, S. Wang, Y. Ma, J. Chen, Yu. Wang, H. Zhou // *Metals*. – 2019. – V. 9. – № 11. – P. 1213.
14. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures / M. Atapour, A. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams, M.H. Fathi, M. Shamanian // *Corrosion*. – 2010. – V. 66. – № 6. – P. 065004(1–9).
15. Tang J., Luo H.Y., Zhang Y.B. Enhancing the surface integrity and corrosion resistance of Ti-6Al-4V titanium alloy through cryogenic burnishing // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – V. 8. – P. 2785–2793.
16. Fekry A.M., Tammam R.H. The influence of different anions on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy in simulated acid rainwater // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – № 8. – P. 2911–2916.
17. Atapour M., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldment in hydrochloric acid // *Materials and Corrosion*. – 2010. – V. 63. – № 2. – P. 134–139.
18. Abdulmageed M.H., Ibrahim S.I. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in different media // *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. – 2010. – V. 6. – № 3. – P. 77–84.
19. Ramiresand I., Guastaldi A.C. Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions // *Biomechanica*. – 2001. – V. 9. – № 1. – P. 61–65.
20. Corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V in sulfamic acid cleaning solution / W. Qiu, Y. Wei, A. Chen, H. Deng, L. Zhou, H. Zuo, L. Chen, Z. Xia, H. Wang, J. Tang // *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique*. – New J. Chem. – 2021. – V. 45. – P. 2967–2973.
21. Qian C., Xu H., Zhong Q. The influence of process parameters on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy processed by selective laser melting / *Journal of Laser Applications*. – 2020. – V. 32. – P. 032010(1–13).
22. Corrosion behaviour of electron beam melted Ti6Al4V: effects of microstructural variation / V. Dehnavi, J.D. Henderson, C. Dharmendra, B.S. Amirkhiz, D.W. Shoesmith, J.J. Noel, M. Mohammadi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – V. 167. – P. 131505(1–10).
23. Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing / A.H. Etefagh, C. Zeng, Sh. Guo, J. Raush // *Additive Manufacturing*. – 2019. – V. 28. – P. 252–258.
24. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in simulated artificial saliva / J. Ju, J. Li, M. Jiang, M. Li, L. Yang, K. Wang, C. Yang, M. Kang, J. Wang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2021. – V. 31. – № 1. – P. 167–177.
25. Barril S., Mischler S., Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 % sodium chloride solution // *Wear*. – 2005. – V. 259. – P. 282–291.
26. Microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic shot peening / C. Zhang, W. Song, F. Li, Xu Zhao, Ya. Wang, G. Xiao // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10. – P. 9167–9178.
27. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy / S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, C. Demangel // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 224. – P. 82–87.
28. Study on corrosion behavior of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb fabricated by equal channel angular pressing / Z. Yu, Yu. Dong, X. Li, J. Niu, I. Alexandrov, H. Chang // *Metals*. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 950–950-11.
29. Черняева Е.Ю., Семенова И.П. Влияние деформации и термообработки на коррозионное поведение двухфазных титановых сплавов // *Машиностроение*. – 2011. – Т. 15. – № 1 (41). – С. 105–108.
30. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQ: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
31. Особенности электрохимического поведения алюминия с ультрамелкозернистой структурой / А.В. Коршунов, Е.В. Найденкин, П.В. Абрамова, И.А. Шулепов // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 37–41.
32. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 471 с.

Поступила: 13.03.2023 г.

Прошла рецензирование: 23.03.2023 г.

Информация об авторах

Абрамова П.В., кандидат химических наук, доцент отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Найденкин Е.В., доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Раточка И.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Мишин И.П., кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Ковалева С.В., доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Коршунов А.В., доктор химических наук, профессор кафедры строительного материаловедения Московского государственного строительного университета.

UDC 546.82:539.374.2/6:544.653:620.193.4

INFLUENCE OF THE DEFORMATION AND HEAT TREATMENT OF (α + β)-TITANIUM ALLOYS VT6 AND VT22 ON THEIR CORROSION RESISTANCE

Polina V. Abramova¹,
bozhkopv@tpu.ru

Ivan P. Mishin²,
mishinv1@yandex.ru

Evgeny V. Naydenkin²,
nev@ispms.ru

Svetlana V. Kovaleva³,
svetkovaleva@rambler.ru

Ilya V. Ratochka²,
ivr@ispms.ru

Andrey V. Korshunov⁴,
korshunovav@mgsu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
2/4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Tomsk State Pedagogical University,
60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russia.

⁴ Moscow State University of Civil Engineering,
26, Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia.

Relevance. Titanium and its alloys are the most durable and corrosion-resistant metal materials that makes them widely used in mechanical engineering, aircraft and machinery, chemical apparatus construction, medicine. The use of such construction materials with increased resistance in aggressive environments makes it possible to increase the efficiency of technologies for processing natural raw materials (high-pressure reactors, centrifuges, separators, high-speed pumps, heat exchangers, communications), the production of chlorine and alkalis (evaporators, electrolysis equipment), organic synthesis (equipment for the production of halogen derivatives), the production of nitric acid, ammonia and nitrogen fertilizers. The combination of mechanical and thermal treatment of alloys, including the use of severe plastic deformation, allows modifying their structure and obtaining materials with improved physical and mechanical characteristics.

Purpose: to determine the effect of various modes of the deformation and heat treatment of titanium alloys VT6 and VT22 on their corrosion resistance in aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

Objects: samples of VT6 and VT22 alloys with different structures, aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

Methods: DC voltammetry, gravimetry under conditions of free corrosion, optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, atomic emission spectroscopy.

Results. Under conditions of severe plastic deformation, samples of titanium alloys VT6 (triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C) and VT22 (radial shear rolling in the temperature range from 750 to 850 °C, additional cold rolling of hot-rolled samples, aging at 550 °C for 3...6 hours) with ultrafine-grained structure have been produced. It was found that VT6 alloy with ultrafine-grained structure has less corrosion resistance under conditions of free corrosion in solutions of sulfuric acid of a high concentration (5 M), as well as in 3,5 % NaCl solution at anodic polarization compared to the initial alloy with coarse-grained structure. The main types of corrosion damage to the surface of the ultrafine-grained samples were ulcers and pitting, whereas for samples with a coarse-grained structure, continuous corrosion was characteristic. The increase in the rate of corrosion and morphological features of the destruction of the surface are explained by structural-phase heterogeneity and segregation of alloying elements as a result of the deformation and thermal effects. The corrosion resistance of VT22 samples with an ultrafine-grained structure correlates with the content of the β -phase and with the features of the interphase distribution of alloying elements resulting from the polymorphic transformation of α -Ti \rightleftharpoons β -Ti under conditions of the deformation and heat treatment. It is shown that VT22 samples after hot rolling are the most stable in acid solutions (0,1 M HCl, H₂SO₄) and the least stable in alkali solution (0,1 M NaOH) compared to samples treated under other regimes. In a 3,5 % NaCl solution, the ultrafine-grained sample VT22 showed the least resistance after additional cold rolling due to a large concentration of structural defects that contribute to increased corrosion cracking of the material. The interpretation of the experimental results was carried out using theoretical calculations of the equilibrium composition of corrosion products formed in the multicomponent systems under study.

Key words:

Titanium alloys, severe plastic deformation, heat treatment, α - and β -phases, corrosion resistance, aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

The research was carried out within the State Task of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS in regards to formation of ultrafine-grained structure in titanium alloys, topic no. FWRW-2021-0004.

REFERENCES

- Lütjering G., Williams J.C. *Titanium. Engineering materials and processes*. Berlin, Springer Publ., 2007. 442 p.
- Moiseyev V.N. *Titanium alloys. Russian aircraft and aerospace applications*. New York, CRC Press Publ., 2006. 216 p.
- Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Putyrskij S.V., Krohina V.A. Prospects for application of high-strength titanium alloy VT22 and its modifications. *Titanium*, 2018, no. 2, pp. 42–47. In Rus.
- Polkin I.S., Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Alloying, phase composition and mechanical properties of titanium alloys. *Metalurgy. Technology of light alloys*, 2022, no. 2, pp. 4–13. In Rus.

5. Grabovetskaya G.P., Mishin I.P., Stepanova E.N., Zabudchenko O.V., Ratochka I.V. Effect of the structural and phase state on the deformation behavior and mechanical properties of the ultrafine-grained titanium alloy (Ti-Al-V-Mo) at temperatures in the range of 293–973 K. *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 800, pp. 140334.
6. Ratochka I.V., Najdenkin E.V., Lykova O.N., Mishin I.P. Influence of annealing on the structure and mechanical properties of ultrafine-grained titanium alloy VT22. *Bulletin of Higher Education Institutions. Physics*, 2019, vol. 62, no. 8, pp. 14–20. In Rus.
7. Illarionov A.G., Korelin A.V., Popov A.A., Illarionova S.M., Elkina O.A. Formation of structure, phase composition and properties in high-strength titanium alloy during isothermal and thermomechanical treatment. *Physics of Metals and Metal Science*, 2018, vol. 119, no. 8, pp. 827–835. In Rus.
8. GOST 19807-91. *Titan i splayvy titanovye deformirovannye. Marki* [State Standard 19807-91. Wrought titanium and titanium alloys. Grades], Moscow, Standards Publ., 2011. 4 p.
9. Li Mo, Pede D., Poleske T., Mozaffari-Jovein H. Influence of heat treatment and surface finishing on the corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V. *Adv Metallurg Mater Eng*, 2020, vol. 3, no. 1, pp. 81–94.
10. Tomashov N.D. *Titan i korrozionnostoykie splayvy na ego osnove* [Titanium and titanium-based corrosion-resistant alloys]. Moscow, Metallurgy Publ., 1985. 80 p.
11. Virtanen S., Milosev I. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, no. 3, pp. 468–476.
12. Nava-Dino C.G., Lopez-Melendez C., Bautista-Margulis R.G., Neri-Flores M.A., Chacon-Nava J.G., de la Torre S.D., Gonzalez-Rodriguez J.G., Martinez-Villafane A. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, no. 3, pp. 2389–2402.
13. Qiao Y., Xu D., Wang S., Ma Y., Chen J., Wang Yu., Zhou H. Corrosion and tensile behaviors of Ti-4Al-2V-1Mo-1Fe and Ti-6Al-4V titanium alloys. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 11, pp. 1213.
14. Atapour M., Pilchak A., Frankel G.S., Williams J.C., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures. *Corrosion*, 2010, vol. 66, no. 6, pp. 065004(1–9).
15. Tang J., Luo H.Y., Zhang Y.B. Enhancing the surface integrity and corrosion resistance of Ti-6Al-4V titanium alloy through cryogenic burnishing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, vol. 8, pp. 2785–2793.
16. Fekry A.M., Tammam R.H. The influence of different anions on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy in simulated acid rainwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 8, pp. 2911–2916.
17. Atapour M., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldment in hydrochloric acid. *Materials and Corrosion*, 2010, vol. 63, no. 2, pp. 134–139.
18. Abdulmageed M.H., Ibrahim S.I. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in different media. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 2010, vol. 6, no. 3, pp. 77–84.
19. Ramiresand I., Guastaldi A.C. Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions. *Biomechanica*, 2001, vol. 9, no. 1, pp. 61–65.
20. Qiu W., Wei Y., Chen A., Deng H., Zhou L., Zuo H., Chen L., Xia Z., Wang H., Tang J. corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V in sulfamic acid cleaning solution. *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique. New J. Chem*, 2021, vol. 45, pp. 2967–2973.
21. Qian C., Xu H., Zhong Q. The influence of process parameters on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy processed by selective laser melting. *Journal of Laser Applications*, 2020, vol. 32, pp. 032010(1–13).
22. Dehnavi V., Henderson J.D., Dharmendra C., Amirkhiz B.S., Shoesmith D.W., Noel J.J., Mohammadi M. Corrosion behaviour of electron beam melted Ti6Al4V: effects of microstructural variation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, pp. 131505(1–10).
23. Etefagh A.H., Zeng C., Guo Sh., Raush J. Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 28, pp. 252–258.
24. Ju J., Li J., Jiang M., Li M., Yang L., Wang K., Yang C., Kang M., Wang J. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in simulated artificial saliva. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, vol. 31, no. 1, pp. 167–177.
25. Barril S., Mischler S., Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 % sodium chloride solution. *Wear*, 2005, vol. 259, pp. 282–291.
26. Zhang C., Song W., Li F., Zhao Xu, Wang Ya., Xiao G. Microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic shot peening. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2015, vol. 10, pp. 9167–9178.
27. Jelliti S., Richard C., Retraint D., Roland T., Chemkhi M., Demangel C. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 224, pp. 82–87.
28. Yu Z., Dong Yu., Li X., Niu J., Alexandrov I., Chang H. Study on corrosion behavior of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb fabricated by equal channel angular pressing. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 10, pp. 950(1–11).
29. Chernyaeva E.Yu., Semenova I.P. Effect of deformation and heat treatment on the corrosion behavior of two-phase titanium alloys. *Mechanical Engineering*, 2011, vol. 15, no. 1 (41), pp. 105–108.
30. Felmy A., Girvin D., Jenne E. *MINTEQA: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*. Washington, US Environmental Protection Agency Publ., 1984. 98 p.
31. Korshunov A.V., Naydenkin E.V., Abramova P.V., Shulepov I.A. Peculiarities of the electrochemical behavior of aluminum with ultrafine grain structure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 37–41. In Rus.
32. Luchinskiy G.P. *Khimiya titana* [Titanium chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 471 p.

Received: 13 March 2023

Reviewed: 23 March 2023.

Information about the authors

Polina V. Abramova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeny V. Naydenkin, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Ilya V. Ratochka, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Ivan P. Mishin, Cand. Sc., researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Svetlana V. Kovaleva, Dr. Sc., professor, Tomsk State Pedagogical University.

Andrey V. Korshunov, Dr. Sc., professor, Moscow State University of Civil Engineering.

УДК 622.276

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ФАКТОРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Коробов Григорий Юрьевич¹,
korobovgrigory@yandex.ru

Парфенов Дмитрий Викторович¹,
parfenovd.r@mail.ru

Нгуен Ван Тханг¹,
thangluongsp92@gmail.com

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия Васильевского острова, 2.

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью процесса образования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования. Исследовательский опыт показал противоречивые результаты, что указывает на отсутствие общепринятой теории, описывающей процесс образования парафиновых отложений и влияние различных факторов на интенсивность их формирования. При этом свойства отложений парафина существенно зависят от условий протекания процесса их образования. Соответственно, более точное понимание принципов формирования отложений позволяет прогнозировать их рост и подбирать эффективные способы борьбы с данным осложнением.

Цель: рассмотреть основные механизмы образования отложений парафина, а также провести анализ результатов предшествующих работ, посвященных исследованию факторов интенсивности их формирования.

Объекты: процесс образования парафиновых отложений на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования и факторы интенсивности их формирования.

Методы: выполнение литературного обзора и проработка публикаций в рецензируемых изданиях; анализ, сопоставление результатов предшествующих исследований.

Результаты. Описаны основные механизмы образования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, такие как: молекулярная диффузия, сдвиговое воздействие, гравитационное осаждение, броуновское движение и термодиффузия. Представлен обзор предшествующих исследований, посвященных оценке вклада указанных механизмов в процесс образования отложений парафина и изучению влияния факторов интенсивности их формирования, таких как: обводненность продукции, режим и скорость потока, газосодержание, компонентный состав нефти и свойства материалов, из которых изготовлено оборудование. Проведенный анализ позволил выявить противоречивые результаты и зависимости, что подтверждает необходимость дальнейшего изучения принципов образования парафиновых отложений на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования.

Ключевые слова:

Асфальтосмолопарафиновые отложения, механизмы образования отложений парафина, молекулярная диффузия, факторы интенсивности образования асфальтосмолопарафиновых отложений.

Введение

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) встречаются на всех этапах добычи и транспортировки нефти: в продуктивном пласте, в добывающих скважинах, в выкидных линиях, в трубопроводах и в резервуарах. Формирование твердых органических отложений в призабойной зоне пласта ухудшает фильтрационно-емкостные свойства. Образование на внутренней поверхности лифтовых труб и трубопроводов приводит к уменьшению живого сечения, соответственно, к снижению продуктивности скважины и пропускной способности трубопровода. Осаждение твердых частиц парафина в резервуарах хранения продукции способствует потере полезного объема. Таким образом, АСПО может негативно сказываться на потоке нефти вплоть до нефтеперерабатывающих заводов.

С целью предупреждения нежелательных последствий образования АСПО на сегодняшний день применяются механические, тепловые, микробиологические, химические, физические и технологические методы предотвращения и удаления твердых органиче-

ских отложений [1, 2]. При этом знание состава АСПО имеет практическое значение при выборе оптимального способа борьбы с отложениями.

В зависимости от содержания органических составляющих (С, А, П – доля содержания смол, асфальтенов, парафинов, соответственно) выделяют три типа АСПО:

- парафиновые отложения (при $P/(C+A) > 1,1$);
- асфальтеновые отложения (при $P/(C+A) < 0,9$);
- смешанные отложения (при $P/(C+A) \approx 1$) [3].

Наиболее частой и серьезной является проблема образования отложений парафинового типа, когда твердые частицы парафина играют ключевую роль при формировании АСПО. Исходя из этого, особое внимание уделяется изучению процесса образования именно парафиновых АСПО, которые в настоящей работе также обозначаются как парафиновые отложения.

Формирование парафиновых отложений представляет собой сложное явление, включающее в себя протекание различных процессов. При этом принципы образования отложений в пласте и на внутренней по-

верхности трубопроводов и насосно-компрессорных труб существенно различаются в силу различия гидродинамических и термобарических условий.

В настоящей работе рассматривается процесс формирования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования. Для исследования данного явления применяются различные методики, наиболее распространенными из которых являются метод «холодного стержня» и метод циркуляции. Принципиальная схема циркуляционной установки включает в себя два замкнутых контура потока. В первом циркулирует исследуемая нефть, которая нагревается в резервуаре до требуемой температуры. Второй контур предназначен для охлаждающей жидкости, которая имитирует охлаждение внутренних стенок нефтепромыслового оборудования. Подробнее указанные методики рассмотрены в работе [4].

Процесс образования отложений парафина

Двумя основными условиями возникновения парафиновых АСПО можно назвать:

- присутствие в добываемой продукции асфальтосмолопарафиновых веществ, способных к осаждению;
- снижение температуры потока ниже температуры насыщения нефти парафином, при которой появляются первые кристаллы парафина (образование твердых частиц приводит к помутнению жидкости, поэтому также применяется термин «температура помутнения») [5].

При этом образование парафиновых АСПО на поверхности нефтепромыслового оборудования представляет собой сложное явление, протекание которого связано с различными физическими процессами. В зависимости от принципа формирования отложений выделяют:

- осадочно-объемную теорию, согласно которой кристаллы парафина образуются в объеме потока и постепенно оседают на внутренней поверхности оборудования;
- кристаллизационно-поверхностную теорию, согласно которой кристаллизация парафина происходит непосредственно на поверхности оборудования;
- смешанный принцип возникновения парафиновых АСПО [6, 7].

В рамках существующих теорий образования парафиновых отложений процесс их формирования можно разделить на несколько этапов:

- 1) кристаллизация парафина;
- 2) гелеобразование;
- 3) рост и старение отложений [8–12].

Кристаллизация парафина

Процесс кристаллизации парафина протекает согласно общей теории кристаллизации и включает в себя следующие стадии: зародышеобразование, рост кристаллов парафина и их агломерация. При снижении температуры нефти ниже значения температуры помутнения начинается процесс образования ядер – зародышеобразование. В процессе охлаждения пото-

ка движение молекул парафина все больше ограничивается межмолекулярными силами, и кинетической энергии молекул становится недостаточно для их свободного перемещения [13]. Молекулы парафина, сцепляясь и отделяясь, постепенно образуют кластеры, которые со временем становятся стабильными и достигают критических размеров [9]. Зародышами кристаллов парафина также могут служить механические примеси, присутствующие в потоке: мельчайшие частицы породы коллектора [14] и продуктов коррозии оборудования. Наличие стабильного ядра является главным условием начала стадии роста – присоединения новых молекул парафина и увеличения размера кристалла [12].

Парафиновые компоненты нефти принято делить на два типа: макрокристаллические и микрокристаллические. Молекулы первых в основном имеют прямую цепь, обладают низкой молекулярной массой и кристаллизуются в форме игл и пластинок [15]. Ко вторым относятся молекулы парафина разветвленного или циклического строения, с более высоким углеродным числом, и они кристаллизуются при более высокой температуре в виде мелких компактных кристаллов [10, 16]. Различие характеристик и морфологии кристаллов приводит к различию в поведении частиц парафина в потоке жидкости и в процессе образования отложений.

Кристаллы парафина обладают сильным взаимодействием, и дальнейшая агломерация приводит к возникновению трехмерной структурной сетки [8].

Гелеобразование

Образовавшиеся объемные структуры парафина способны захватывать некоторое количество нефти, воды, механических примесей [17], что приводит к образованию поровой среды. Значительная часть исследований [8, 12, 18, 19] указывает, что из-за большого содержания в ней нефти первоначально образовавшийся слой отложений представляет собой гелеобразную массу.

На сегодняшний день большая часть научного сообщества придерживается смешанного принципа возникновения парафиновых отложений, поскольку накопление твердых частиц парафина на поверхности нефтепромыслового оборудования обуславливается совокупностью различных физических процессов. Данные процессы принято называть механизмом образования отложений. К общепринятым механизмам, влияющим на образование парафиновых отложений на поверхности нефтепромыслового оборудования, относятся: молекулярная диффузия, термодиффузия, гравитационное осаждение, броуновское движение, сдвиговые воздействия и механизм гелеобразования.

Молекулярная диффузия

При течении нефти по трубопроводу или в скважине по колонне подъемных труб происходит теплообмен между нефтью и окружающей средой, что приводит к возникновению радиального температурного градиента в потоке нефти – температура жидкости в центре выше по сравнению с температурой около

стенок труб [9, 20]. При этом в зонах потока нефти, где температура снижается до температуры помутнения, начинается кристаллизация парафина. Снижение растворимости парафина около стенок труб приводит к возникновению радиального градиента концентрации растворенного парафина [21, 22]. Возникающее нарушение равновесия системы способствует переносу еще растворенного парафина к внутренней поверхности труб. На рис. 1 схематично представлен принцип молекулярной диффузии при образовании отложений парафина. Авторы работ [23–26] указы-

вают на то, что радиальный температурный градиент возникает только в вязком ламинарном подслое, который существует вблизи поверхности труб независимо от режима потока жидкости. Таким образом, молекулярная диффузия происходит только в пристеночном подслое. Стоит отметить, что не все молекулы растворенного парафина в дальнейшем участвуют в увеличении размера отложений. Некоторая их часть продолжает диффундировать в существующие уже отложения, что соответствует процессу старения, описанному ниже в настоящей работе.

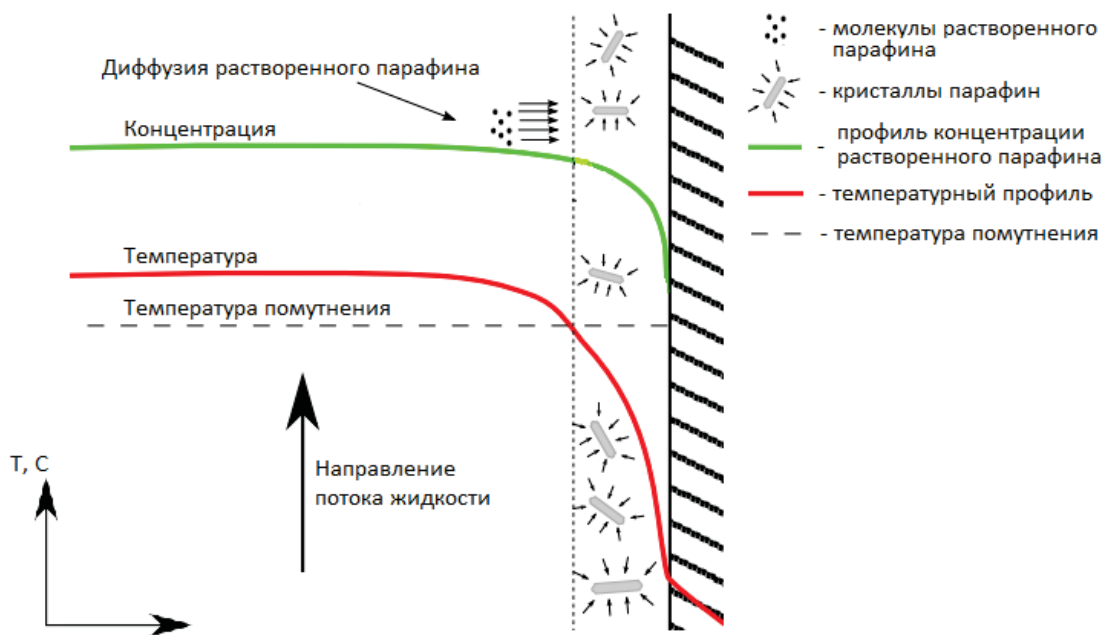


Рис. 1. Принцип переноса растворенного парафина при наличии радиального температурного градиента [13]
Fig. 1. Principle of transport of dissolved paraffin in the presence of a radial temperature gradient [13]

Исследованию влияния температурного градиента на процесс образования отложений парафина посвящено большое количество научных трудов. При этом основными параметрами, позволяющими оценить зависимость интенсивности формирования отложений, являются значения температуры потока нефти и охлаждающей жидкости, имитирующей охлаждение внутренних стенок нефтепромыслового оборудования.

В работах [27–34] представлены исследования влияния температуры охлаждающей жидкости на интенсивность образования отложений парафина, проведенных на циркуляционных установках. Результаты показали, что снижение температуры стенок при неизменной температуре потока приводит к увеличению интенсивности формирования отложений. При этом в работе [29] указывается, что конечная толщина отложений увеличивается при уменьшении температуры охлаждающей жидкости независимо от соотношения температуры нефти в потоке и точки помутнения. Аналогичные исследования были проведены в работе [8]. Однако, согласно полученным данным, толщина парафиновых отложений была больше в случае более высокой температуры стенки, что противоречит выводам, сделанным в работах, указанных выше. Авторы связывают данное несоответствие с

тем, что при более низкой температуре охлаждающей жидкости значительное повышение вязкости нефти вблизи стенки может привести к следующему: увеличение напряжения сдвига на границе раздела жидкость–отложение и, соответственно, усиление эффекта сдвигового удаления, который будет рассмотрен далее в настоящей работе; снижение коэффициента молекулярной диффузии. Сочетание данных факторов в итоге может привести к уменьшению толщины отложений, несмотря на увеличение тепловой движущей силы.

Таким образом, результаты большинства исследований влияния температуры охлаждающей жидкости подтвердили тот факт, что при увеличении тепловой движущей силы усиливается эффект молекулярной диффузии, способствующий переносу молекул растворенного парафина в область потока с температурой ниже точки помутнения.

В большинстве научных работ именно тепловая движущая сила, определяемая разницей температур потока продукции и охлаждающей жидкости, считается ключевым параметром для прогнозирования изменения толщины отложений [35]. Однако исследования, в которых температурный градиент регулировался температурой нефти при постоянной темпера-

туре стенок, показали противоречивые результаты. Согласно экспериментальным данным [31, 35–39] количество отложений парафина было меньше при более высокой тепловой движущей силе, в то время как авторы работ [27, 34, 40] указывают на прямую зависимость толщины отложений от температуры нефти в потоке. Стоит отметить, что результаты аналогичных исследований [8] указывают на необходимость учитывать значение температуры насыщения нефти парафином. Авторы утверждают, что толщина парафиновых отложений растет с увеличением температуры нефти в потоке в случае, когда ее значения ниже температуры помутнения. Причиной этому обозначается увеличение тепловой движущей силы, которая повышает потенциал образования большего количества парафиновых отложений. При этом количество отложений парафина уменьшается с увеличением температуры нефти в случае, когда ее значение выше температуры помутнения. Данное наблюдение объясняется тем, что при температуре нефти выше точки помутнения в потоке отсутствуют твердые частицы парафина, которые могли бы участвовать в процессе образования отложений.

Встречающиеся в литературе расхождения результатов исследований привели к необходимости поиска других параметров и зависимостей, которые лучше описывают влияние температурных условий на процесс образования парафиновых отложений.

Авторы работы [31] предлагают аналитический подход, согласно которому ключевую роль при прогнозировании интенсивности образования отложений парафина играет не тепловая, а массовая движущая сила. С данной целью вводится характеристический массовый поток, учитывающий соотношение температуры нефти в потоке и соответствующее значение концентрации растворенного парафина. Другими словами, предложенный метод позволяет учитывать форму кривой растворимости парафина. Исходя из этого, различие в поведении кривых растворимости разных нефтей может быть использовано для обоснования противоречащих друг другу результатов исследования процесса образования парафиновых отложений в зависимости от температурных условий [33, 35, 36]. Стоит также отметить, что результаты исследований модельных нефтей и сырой нефти могут существенно различаться вследствие отличий в форме кривых растворимости парафина [31].

С другой стороны, авторы работы [41] указывают на то, что в исследовании [31] при обосновании выбора массовой движущей силы не были разграничены ситуации «холодного потока», когда температура нефти в потоке меньше точки помутнения, и «горячего потока», когда температура продукции выше температуры насыщения парафином. Также в работе [41] обозначается необходимость учитывать теплоизоляционный эффект образовавшихся отложений и рассматривать температурные условия по пяти точкам значения температуры: температура охлаждающей жидкости, значения температуры стенки с внешней и внутренней стороны, температура на границе раздела нефть–отложения, температура нефти в потоке.

В работе [34] была исследована интенсивность образования отложений парафина в случае равенства температурного градиента при различных значениях температуры охлаждающей жидкости. Результаты показали, что при равных тепловых движущих силах значения толщины отложений практически совпадают. Исходя из этого авторы сделали вывод, что при исследовании процесса формирования отложений парафина особое внимание стоит обращать именно на тепловую движущую силу, а не на температуру нефти или окружающей среды отдельно. Однако авторы работы [38], наоборот, указывают, что количество отложений парафина зависит не только от общей тепловой движущей силы, но и непосредственно от самих значений температуры продукции и окружающей среды.

Согласно экспериментальным данным [42] процесс отложений парафина не происходит при нулевом температурном градиенте, что подтверждает ключевую роль молекулярной диффузии как механизма образования отложений парафина. Однако результаты экспериментов, проведенных в работе [21] на циркуляционной установке при нулевой и отрицательной разнице между температурой нефти в потоке и охлаждающей жидкости, подтвердили возможность образования отложений в условиях отсутствия положительного температурного градиента. Авторы работы [26] не исключают вклад молекулярной диффузии в процесс образования отложений, а только указывают на необходимость учитывать в расчетных моделях и другие механизмы образования отложений. Также в работе [19] указывается, что молекулярная диффузия является одним из механизмов образования отложений парафина, преобладающих при более высокой разнице между температурой нефти в потоке и холодной поверхностью оборудования.

Анализ научной литературы показал отсутствие общепринятой теории, описывающей влияние температурного градиента на процесс образования парафиновых отложений. Обобщая результаты всех рассмотренных работ, можно заключить, что при исследовании данного фактора необходимо учитывать:

- значения температуры нефти в потоке и окружающей среде относительно температуры помутнения;
- тепловую движущую силу;
- форму кривой растворимости парафина;
- теплоизоляционный эффект отложений (температура на границе раздела нефть–отложения).

Тем не менее, несмотря на противоречивые друг другу выводы исследований о влиянии температурных условий на процесс формирования отложений парафина, можно уверенно констатировать, что молекулярная диффузия является одним из важнейших механизмов образования АСПО.

Сдвиговые воздействия

При рассмотрении механизмов образования отложений принято учитывать два основных эффекта, связанных с переносом кристаллов парафина: сдвиговое удаление и сдвиговая дисперсия.

Сдвиговое удаление подразумевает отрыв кристаллов парафина или отслаивание части от уже образовавшихся отложений при условии, когда напряжение сдвига поверхности превышает структурную прочность отложений [25]. Данный эффект учитывается во многих расчетных моделях [43, 44], а также оказывает существенное влияние на процесс образования отложений парафина [45–47].

В зонах прямолинейного ламинарного течения основной силой, действующей на твердые частицы, является сила сопротивления, направленная вдоль линий тока. Данная сила способствует переносу частиц в направлении движения жидкости со скоростью, стремящейся к скорости потока [48]. При этом взвешенные частицы могут подвергаться и боковому перемещению за счет совокупности подъемных сил, эффект которых при изучении механизмов образования отложений парафина обозначается сдвиговой дисперсией.

На сегодняшний день боковой перенос твердых частиц в прямолинейном потоке жидкости объясняется подъемной силой инерции, эффектом Магнуса, силой Саффмана, эффектом наличия стенки и др. Проблема описания латерального смещения частиц состоит в том, чтобы из числа существующих сил учесть те, влияние которых в конкретных условиях существенно – по сравнению с инерционной подъемной силой и силой, создаваемой наличием стенки, вклад подъемных сил Магнуса и Саффмана обычно незначителен и может не учитываться [48, 49].

В потоке жидкости с параболическим профилем скорости величина сдвига на каждой из сторон взвешенной сферической частицы различна. Соответственно, из-за возникающих инерционных эффектов жидкости появляется подъемная сила, способствующая смещению частицы в зону пониженного давления – по направлению к стенке трубы [49]. Однако в исследованиях поперечного перемещения сферических частиц в пристеночных слоях потока [50] указывается тот факт, что направление действия данной подъемной силы зависит от соотношения скорости частицы и жидкости. Исходя из этого, инерционная подъемная сила, вызванная градиентом сдвига, может заставить частицу двигаться в любом направлении, как к стенке, так и к центральной оси потока. Движение частицы вблизи стенки способствует сужению проточного пространства между ней и поверхностью канала, что приводит к ускорению потока жидкости в области между частицей и центральной осью потока. Соответственно, возникает подъемная сила, направленная к центру потока [49].

Таким образом, при движении частиц в потоке действие описанных сил меняется: когда частица смещается близко к центральной оси потока, преобладает подъемная сила, вызванная градиентом сдвига. Однако, когда частица мигрирует ближе к стенке, доминирующей является подъемная сила, вызванная эффектом стенки. На рис. 2 схематично представлены поперечные силы, действующие на кристалл парафина в пристеночном слое потока.

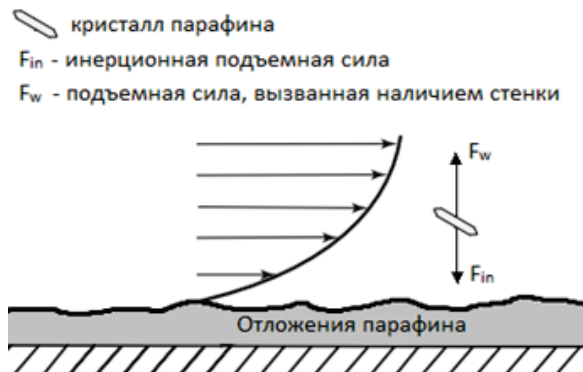


Рис. 2. Силы, действующие на кристалл парафина в потоке и способствующие его боковому перемещению

Fig. 2. Forces acting on a paraffin crystal in the flow and contributing to its lateral movement

Исследование [19] является одной из первых работ, посвященных изучению сдвиговой дисперсии как механизма образования отложений парафина. Автор считает, что боковое смещение частиц происходит вследствие взаимного влияния кристаллов парафина, вращающихся из-за градиента сдвига. Вращающаяся частица придает круговое движение слою жидкости, прилегающему к ней, в связи с силами вязкости. Данная область жидкости может оказывать влияние на соседние частицы и, при условии их высокой концентрации, способствовать многочисленным взаимодействиям и переносу частиц. При этом авторы работы [13] отмечают, что описанные возмущения способствуют радиальному переносу твердых частиц в направлении уменьшения концентрации. Соответственно, согласно общему представлению о процессе образования отложений парафина, данная самопроизвольная диффузия приводит к миграции частиц от стенки. Однако авторы считают, что со временем концентрация взвешенных частиц в потоке может стать достаточно большой, и градиент сдвига приведет к переносу в направлении стенки.

Стоит отметить, что указанные выше принципы движения частиц в потоке жидкости применимы только для объектов сферической формы. Поскольку кристаллы парафина обладают сложной структурой, перенос частиц потоком жидкости в данном случае не может быть точно определен гидродинамическими расчетами. В связи с этим вклад сдвигового воздействия оценивается путем вычета влияния на процесс образования отложений парафина механизма молекулярной диффузии, эффект которого может быть рассчитан при проведении экспериментов [8, 13, 51].

В работах [28, 52] указывается, что вклад сдвиговой дисперсии может увеличиваться и оказывать ощутимое влияние на процесс образования отложений при уменьшении тепловой движущей силы, когда скорость молекулярной диффузии снижается. Экспериментальные данные, полученные в исследованиях [8, 53], также показали необходимость учитывать сдвиговые воздействия при рассмотрении процесса образования отложений парафина. С другой стороны, авторы работы [54] придерживаются мнения, что

сдвиговая дисперсия, наоборот, приводит к переносу кристаллов парафина в направлении центра потока, но при этом обозначают турбофорез и турбулентную диффузию как потенциальные механизмы при турбулентном режиме течения. Экспериментальные же данные, полученные авторами работы [42], показывают отсутствие влияния сдвиговой дисперсии на процесс формирования отложений парафина.

Сдвиговое воздействие является одним из основных механизмов формирования отложений парафина, который может внести существенный вклад в процесс их образования, помимо молекулярной диффузии. Однако несферическая форма кристаллов парафина и сложность в описании их движения в потоке затрудняют оценку влияния данного механизма.

Гравитационное осаждение

Различие в плотностях кристаллизованного парафина и нефти способствует склонности кристаллов парафина к осаждению под действием силы тяжести. Осаждение является потенциально возможным механизмом образования отложений парафина на нижней части трубопровода или на дне резервуара, но не в вертикальных добывающих скважинах [24, 55].

Результаты лабораторных испытаний, представленные в работе [19], показали, что ориентация потока нефти (горизонтальная и вертикальная) не влияет на интенсивность образования отложений парафина. Авторы считают, что эффект осаждения может присутствовать только из-за повторного диспергирования вследствие сдвиговых воздействий. При этом в исследовании [28] было отмечено, что эффект осаждения под действием силы тяжести ощущался, когда тестовая секция циркуляционной установки переключалась с горизонтального потока на наклонный. В работе [21] также косвенно подтверждается вклад гравитационного осаждения частиц парафина – отложения располагались в основном в нижней части трубы.

Таким образом, гравитационное осаждение частиц парафина в значительно меньшей степени может влиять на процесс образования парафиновых отложений, чем молекулярная диффузия и сдвиговое воздействие.

Броуновское движение

Мелкие кристаллы парафина, взвешенные в объеме потока, могут сталкиваться с термически взволнованными молекулами нефти. В результате этих столкновений возникает случайное броуновское движение твердых частиц парафина, которое суммарно может способствовать их переносу в направлении холодной поверхности оборудования [26]. Однако вклад броуновской диффузии в процесс образования отложений на сегодняшний день остается плохо изученным ввиду отсутствия достаточного количества результатов экспериментальных исследований.

Основным фактором, влияющим на эффект броуновского движения при образовании отложений, является радиальный градиент концентрации кристаллов парафина, при этом перенос частиц происходит в направлении уменьшения концентрации [9]. Авторы работы [56], основываясь на том, что процесс образо-

вания отложений подразумевает повышенную концентрацию твердых частиц парафина у холодной поверхности, указывают на обратный эффект броуновского движения – перенос кристаллов парафина к центру потока. Однако в работе [55] указывается тот факт, что в случае прилипания кристаллов парафина к слою отложений концентрация твердых частиц, взвешенных в жидкости, в максимальной близости к поверхности будет стремиться к нулю. В случае ламинарного потока данное явление будет способствовать увеличению интенсивности образования отложений. При турбулентном режиме профиль концентрации будет иметь изгиб с максимальным значением в зоне ламинарного подслоя. Соответственно, перенос кристаллов парафина будет происходить как в направлении стенки, так и в направлении центра потока.

Термодиффузия

Механизмом образования отложений парафина, связанным с температурным градиентом, является термодиффузия, или эффект Соре. Однако стоит отметить, что молекулярная диффузия в большей степени является концентрационной диффузией, а термодиффузия основана на массовом разделении, вызванном радиальным градиентом температуры внутри трубопровода или колонны подъемных труб. При термодиффузии более крупные молекулы перемещаются в области с пониженной температурой, а мелкие – в более теплые зоны [9, 21, 26]. Некоторые авторы [57] учитывают эффект термодиффузии, в то время как значительная часть пренебрегает данным механизмом.

Авторы работы [54] также отмечают возможность влияния на перенос кристаллов парафина термофореза. Данный термодинамический эффект заключается в переносе твердых частиц в температурном градиенте от горячей области к холодной и в основном наблюдается в системе «газ – твердые частицы», но и в некоторых системах «жидкость – твердые частицы».

Механизм гелеобразования

Механизм гелеобразования как таковой упоминается только в работах [22, 58, 59] и в большей степени описывает общий принцип образования отложений парафина. В пристеночных слоях, где температура ниже точки помутнения, образовавшиеся трехмерные сетки парафина могут обладать высокой структурной прочностью. В случае, когда напряжение сдвига поверхности будет ниже объемной прочности граничного слоя потока нефти, он может прилипнуть к поверхности трубы и образовать первоначальный гелеобразный слой.

Процессы, лежащие в основе рассмотренных механизмов образования отложений парафина, позволяют поделить их на две группы. Сдвиговые воздействия, броуновское движение и гравитационное осаждение затрагивают кристаллы парафина или уже образовавшиеся отложения, а молекулярная диффузия и термодиффузия способствуют перераспределению растворенных молекул парафина.

На сегодняшний день большая часть научных работ указывает на то, что молекулярная диффузия вносит основной вклад в процесс образования отложений парафина. При этом многие модели не учитывают термодиффузию, эффект гравитационного осаждения, броуновское движение, поскольку их влияние считается несущественным. Однако в последнее время все больше внимания уделяется изучению всех потенциальных механизмов и вопросу пересмотра их вклада в процесс образования отложений парафина.

Старение отложений парафина

Исследования, представленные в работе [60], показали, что содержание парафина в отложениях и их плотность увеличиваются со временем. Авторы описали первоначально возникнувший гелеобразный слой как поровую среду, содержащую в себе большое количество нефти. За счет образования твердой фазы

захваченная нефть освобождается от некоторых более тяжелых углеводородов по сравнению с основным объемом нефти. Минимальное углеродное число этих углеводородов называется критическим углеродным числом [12]. Таким образом, в гелеобразном слое доля растворенных молекул с числом атомов углерода выше критического числа уменьшается, что приводит к диффузии молекул растворенного парафина в гелеобразное отложение и встречной диффузии депарафинизированной нефти (рис. 3). Данное явление, приводящее к затвердеванию отложений и изменению их состава, называется старением [8, 12, 18, 19]. Экспериментальные данные, полученные методом «холодного стержня» в работе [61] и на циркуляционной установке в исследовании [60], подтвердили зависимость процесса старения от температурного градиента и скорости потока.

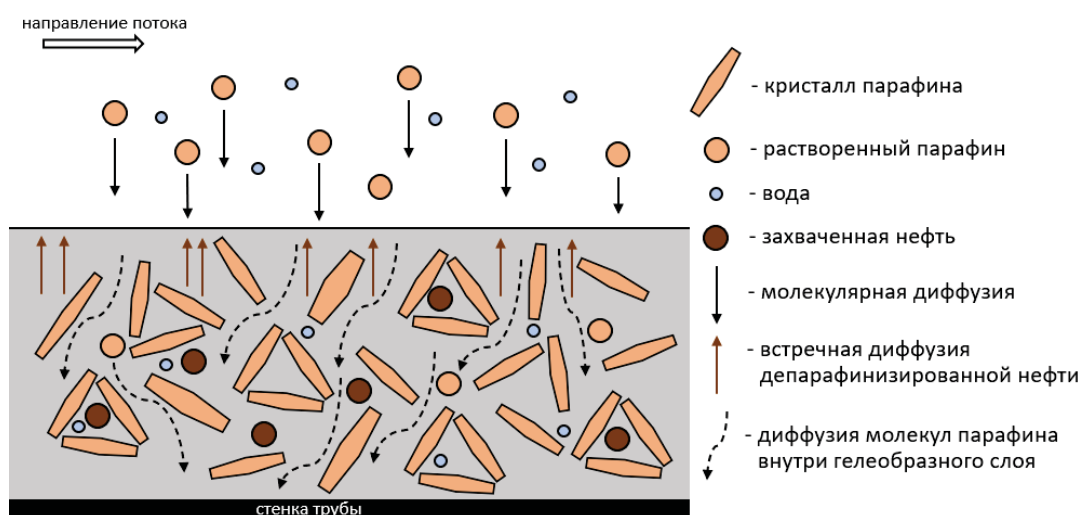


Рис. 3. Процесс старения парафиновых отложений

Fig. 3. Aging of paraffin deposits

Стоит отметить, что диффузия в объеме гелеобразного слоя не является единственным механизмом старения отложений парафина. Авторы работы [62] отмечают, что процесс изменения свойств и старения отложений может происходить при отсутствии температурного градиента, основного условия протекания молекулярной диффузии. На основании результатов исследований кристаллов методом кросс-поляризованной микроскопии и кривых ДСК были сделаны выводы, что в образовавшихся отложениях парафина происходит перекристаллизация, эффект Оствальда.

Поскольку основная часть исследований объясняет старение отложений парафина молекулярной диффузией, данное явление считается важным этапом формирования отложений, признанным в научной среде, в течение которого происходят существенные изменения свойств образований.

Факторы интенсивности образования отложений парафина

При добыче нефти на протекание физических процессов, способствующих образованию парафино-

вых отложений, влияют различные факторы, связанные со свойствами горной породы, составом продукции, характеристиками оборудования, а также с параметрами разработки месторождения и эксплуатации конкретных скважин.

Обводненность

Однозначное решение вопроса влияния обводненности продукции на интенсивность образования АСПО на сегодняшний день не определено. Экспериментальные данные, полученные на циркуляционной установке в работе [63], показали, что толщина отложений снижается, а доля воды увеличивается с ростом обводненности. Аналогичная зависимость толщины отложений от содержания водной фазы была получена в работах [64, 65], однако в исследованиях [64] доля содержания парафина росла до определенного значения, а затем оставалась постоянной при увеличении обводненности.

Интенсивность образования отложений характеризуется тенденцией увеличения при росте обводненно-

сти до некоторого значения, а затем начинает снижаться согласно результатам экспериментов, проведенных на установке «Холодный стержень» [66]. Исследования влияния обводненности значением до 35 % на отложения парафина [67] показали незначительное содержание воды в образовавшихся отложениях. Авторы работы считают, что эмульгированная вода влияет на характеристики сдвига и теплопередачи, и, вместе с авторами работ [68, 69], указывают на необходимость учитывать влияние воды на температуру застывания и реологию гелеобразного слоя.

Режим и скорость потока

Исходя из рассмотренных механизмов образования отложений парафина следует, что при учете параметров потока необходимо отдельно рассматривать его скорость и режим течения. Авторы работы [27] утверждают, что эффект сдвигового удаления усиливается при изменении режима течения с ламинарного на турбулентный, а, согласно [9], при турбулентном потоке образовавшиеся отложения более плотные и содержат больше парафина. Данная зависимость объясняется тем, что более мягкие отложения с низким содержанием парафина легче срываются потоком жидкости. Исследования [70] показали, что интенсивность образования отложений зависит от скорости потока, достигая максимума непосредственно перед переходом от ламинарного к турбулентному потоку и уменьшаясь при увеличении турбулентности. Аналогичный результат относительно турбулентного режима был получен в работе [71]. В работах [8, 53] отмечается, что доминирующим фактором, влияющим на толщину парафиновых отложений, является расход нефти, а не режим потока. При этом увеличение расхода усиливает напряжение сдвига до значения, превышающего прочность парафиновых отложений, и, соответственно, снижает их толщину [72, 73]. Однако, с другой стороны, ускорение потока, как уже было отмечено, снижает перепад температуры по стволу скважины, что приводит к изменению профиля радиального температурного градиента. При определенных температурных условиях это может увеличить интенсивность образования отложений.

Газосодержание

Основную растворяющую функцию по отношению к кристаллизирующимся парафиновым углеводородам выполняют легкие фракции нефти, в том числе растворенные газы. Соответственно при давлении выше точки насыщения нефти газом растворенные легкие фракции способствуют нахождению парафина также в растворенном состоянии [12, 74].

В процесс подъема продукции на поверхность происходит снижение давления, вследствие чего выделяется газовая фаза и начинают образовываться кристаллы парафина. Выделившийся газ в свою очередь влияет на интенсивность образования АСПО, способствуя и одновременно препятствуя процессу формирования отложений, за счет нескольких факторов. Во-первых, происходит охлаждение потока продукции [75], что приводит к изменению радиального

температурного градиента. С другой стороны, увеличение скорости движения газожидкостной смеси, что приводит к изменению профиля температуры по стволу скважины и повышению разницы между потоком и холодной поверхностью подъемной трубы. Также выделение газа способствует возникновению турбулентного потока [9, 76].

Компонентный состав нефти

Существенное влияние на образование отложений парафина оказывает компонентный состав нефти [77]. С увеличением содержания парафиновых углеводородов в нефти возрастает толщина отложений и возрастает температура застывания сырой нефти [8, 9]. По характеру влияния на кристаллизацию парафина смолы действуют как присадки-депрессаторы объемного действия, а асфальтены – как присадки поверхностного действия. Смолоасфальтеновые вещества, адсорбируясь на кристаллах парафина, снижают его поверхностное натяжение, что приводит к десольватации кристаллов и изменению характера кристаллизации. Между кристаллами значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления, что препятствует образованию объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии. Мицеллы и микрочастицы асфальтенов служат центрами кристаллизации парафина, который в этом случае кристаллизуется в виде компактных агрегатов, выпадающих из раствора, вследствие чего объемная структурная решетка парафина не образуется [78, 79]. Таким образом, наличие смолоасфальтеновых веществ в нефти способствует снижению интенсивности образования парафиновых АСПО.

Поверхность оборудования

Интенсивность образования отложений парафина зависит от свойств материалов, из которых изготовлено нефтепромысловое оборудование: чем больше полярность материала, тем меньше интенсивность образования АСПО, вследствие низкой адгезии кристаллов [80]. Качество обработки внутренней поверхности труб также влияет на процесс формирования отложений. В работах [80, 81] отмечается, что с увеличением шероховатости интенсивность образования отложений парафина возрастает. Микронеровности являются очагами вихреобразования и замедления скорости потока у стенки труб, что способствует прилипанию кристаллов парафина к поверхности. В случае, когда значение шероховатости поверхности труб соизмеримо с размером кристаллов парафина либо меньше, процесс образования отложений затруднен [82].

Прочие факторы интенсивности образования парафиновых отложений

При рассмотрении указанных выше факторов интенсивности и механизмов образования отложений кратко упоминалось влияние механических примесей и давления. Давление является ключевым фактором, влияющим на растворимость легких компонентов нефти, соответственно, данный параметр косвенно способствует изменению интенсивности образования

отложений парафина [12]. Механические примеси, взвешенные в потоке нефти, могут выступать в роли ядер кристаллов, соответственно, повышать интенсивность образования парафиновых отложений [13].

Заключение

1. Формирование отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит за счет протекания различных физических процессов. На сегодняшний день молекулярная диффузия считается основным механизмом образования парафиновых АСПО, однако исследовательский опыт показывает, что при определенных условиях вклад других механизмов

формирования может быть существенным и должен учитываться.

2. Существенное влияние на формирование парафиновых АСПО оказывают технологические, технические и геологические факторы. Взаимозависимость различных параметров осложняет понимание и моделирование процесса образования отложений парафина при конкретных условиях.

3. Важным процессом при формировании отложений парафина является их старение. В зависимости от условий его протекания изменяются основные свойства парафиновых АСПО, которые, в свою очередь, влияют на подбор наиболее эффективных методов борьбы с данным осложнением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sousa L.A., Matos H.A., Guerreiro L.P. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2019. – V. 9. – P. 2091–2107.
2. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: status and the outlook // *Energies*. – 2022. – V. 15. – № 21:8300. – P. 1–21.
3. Глушенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия: в 5-ти т. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – Т. 5. – 475 с.
4. Коробов Г.Ю., Парфенов Д.В. Механизмы образования асфальтосмолопарафиновых отложений. Методики исследования // *Деловой журнал Neftegaz.ru*. – 2022. – № 8 (128). – С. 22–28.
5. Khaibullina K.S., Sagirova L.R., Sandyga M.S. Substantiation and selection of an inhibitor for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits // *Periodico Tche Quimica*. – 2020. – V. 17. – № 34. – P. 541–551.
6. Литвинец И.В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 181 с.
7. Ле Вьет Зунг. Совершенствование технологии предотвращения и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений при эксплуатации газлифтных скважин (на примере месторождения «Белый тигр»): дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2015. – 121 с.
8. Adeyanju O.A., Oyekunle L.O. Experimental study of wax deposition in single-phase subcooled oil pipelines // *ASPES*. – 2013. – V. 5. – № 2. – P. 1–17.
9. Ragunathan T., Husin H., Wood C.D. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – V. 10. – № 2:479. – P. 1–18.
10. Ruwoldt J. et al. Influence of wax inhibitor molecular weight: Fractionation and effect on crystallization of polydisperse waxes // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2020. – V. 41. – № 8. – P. 1201–1216.
11. Nguyen Q.K. et al. Design of metal-organic polymers MIL-53(M³⁺): preparation and characterization of MIL-53(Fe) and graphene oxide composite // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 11:1281. – P. 1–18.
12. Thota S.T., Onyeonuna C.C. Mitigation of wax in oil pipelines // *International Journal of Engineering Research and Reviews*. – 2016. – V. 4. – № 4. – P. 39–47.
13. Siljberg M.K. Modelling of paraffin wax in oil pipelines. – Trondheim: NTNU, 2012. – 68 p.
14. Tananykhin D. et al. An investigation into current sand control methodologies taking into account geomechanical, field and laboratory data analysis // *Resources*. – 2021. – V. 10. – № 12:125. – P. 1–15.
15. Lim B. et al. A review of the mechanism and role of wax inhibitors in the wax deposition and precipitation // *Science and Technology*. – 2019. – V. 27. – № 1. – P. 499–526.
16. Разработка кислотного состава для обработки призабойной зоны скважин в условиях высоких пластовых температур / Д.Г. Подопригора, Л.А. Шангараева, А.В. Усенков, П.Ю. Илюшин // *Нефтяное хозяйство*. – 2016. – Т. 2016. – № 4. – С. 122–124.
17. Tananykhin D. et al. Experimental evaluation of the multiphase flow effect on sand production process: prepack sand retention testing results // *Energies*. – 2022. – V. 15. – № 13:4657. – P. 1–17.
18. Bai J., Jin X., Wu J.T. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines // *Petroleum Science*. – 2019. – V. 16. – P. 619–631.
19. Burger E.D., Perkins T.K., Striegler J.H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline // *Journal of Petroleum Technology*. – 1981. – V. 33. – № 6. – P. 1075–1086.
20. Semenov A. Wax deposition forecast // *North Africa Technical Conference and Exhibition SPE 149793*. – Cairo, 2012. – P. 371–375.
21. Yang J. et al. Wax deposition mechanisms: is the current description sufficient? // *Fuel*. – 2020. – V. 275. – P. 117937.
22. Yang F. et al. Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors // *J Pet Sci Eng*. – 2021. – V. 204. – P. 109723.
23. Оценка эффективности метода «Холодный поток» в борьбе с асфальтосмолопарафиновыми отложениями / П.Ю. Илюшин, А.В. Лекомцев, Т.С. Ладейщикова, Р.М. Рахимзянов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 53–62.
24. Liu Y. et al. Wax deposition rate model for heat and mass coupling of piped waxy crude oil based on non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2018. – V. 39. – № 2. – P. 259–269.
25. Sousa A.M., Matos H.A., Guerreiro L. Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review // *Petroleum*. – 2020. – V. 6. – № 3. – P. 215–225.
26. Azvan Harun et al. An overview of wax crystallization, deposition mechanism and effect of temperature & shear // *International Conference on Industrial Engineering, Management Science and Application (ICIMSA)*. – Jeju, 2016. – P. 1–5.
27. Wang W. et al. Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique // *J Therm Anal Calorim*. – 2015. – V. 119. – № 1. – P. 471–485.
28. Makwashi N. et al. Investigation of the severity of wax deposition in bend pipes under subcooled pipelines conditions // *The 81st EAGE Conference and Exhibition SPE 195559*. – London, 2019. – P. 1–23.
29. Theyab M.A., Diaz P. Experimental study of wax deposition in pipeline – effect of inhibitor and spiral flow // *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*. – 2016. – V. 5. – № 3. – P. 174–181.
30. Theyab M.A. Study of fluid flow assurance in hydrocarbon production – Investigation wax mechanisms: PhD Thesis. – London, 2017. – 151 p.
31. Huang Z. et al. The effect of operating temperatures on wax deposition // *Energy and Fuels*. – 2011. – V. 25. – № 11. – P. 5180–5188.
32. Sarica C. Paraffin deposition research and model development // *The University of Tulsa. Department of Petroleum Engineering*. – Tulsa: The University of Tulsa, 2004. – 114 p.

33. Dubey A., Chi Y., Daraboina N. Investigating the performance of paraffin inhibitors under different operating conditions // SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE 187252. – San Antonio, 2017. – P. 1–20.
34. Lashkarbolooki M. et al. Experimental investigation of wax deposition in Kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – № 2. – P. 1234–1241.
35. Janamatti A. et al. Influence of operating temperatures on long-duration wax deposition in flow lines // J Pet Sci Eng. – 2019. – V. 183. – P. 106373.
36. Quan Q. et al. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33. – № 4. – P. 1055–1061.
37. Kelechukwu E.M. et al. Influencing factors governing paraffin wax deposition during crude production // International Journal of the Physical Sciences. – 2010. – V. 5. – № 15. – P. 2351–2362.
38. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures // Ind Eng Chem Res. – 2004. – V. 43. – № 3. – P. 791–803.
39. Vikas Mahto, Ajay Kumar. Effect of several parameters on wax deposition in the flow line due to Indian waxy crude oil // IJAERD. – 2013. – V. 3. – № 4. – P. 1–10.
40. Nazar A.R.S. et al. Measurement and modeling of wax deposition in crude oil pipelines // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference SPE 69425. – Buenos Aires, 2001. – P. 1–7.
41. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Comments on «the effect of operating temperatures on wax deposition» by Huang et al. // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3963–3966.
42. Brown T.S., Niessen V.G., Erickson D.D. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition // The 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers SPE 26548. – Houston, 1993. – P. 353–368.
43. Nazar A.R.S., Dabir B., Islam M.R. Experimental and mathematical modeling of wax deposition and propagation in pipes transporting crude oil // Energy Sources. – 2005. – V. 27. – № 1–2. – P. 185–207.
44. Corraera S. et al. Calculating deposit formation in the pipelining of waxy crude oils // Meccanica. – 2007. – V. 42. – № 2. – P. 149–165.
45. Santos G., Daraboina N., Sarica C. Dynamic microscopic study of wax deposition: particulate deposition // Energy and Fuels. – 2021. – V. 35. – № 15. – P. 12065–12074.
46. Hsu J.J.C., Santamaria M.M., Brubaker J.P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions // The 69th Annual Technical Conference and Exhibition SPE 28480. – New Orleans, 1994. – P. 179–192.
47. Lu Y. et al. Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 7. – P. 4091–4097.
48. Gou Y. et al. Progress of inertial microfluidics in principle and application // Sensors (Switzerland). – 2018. – V. 18. – № 6:1762. – P. 1–26.
49. Liu N. et al. Spiral inertial microfluidics for cell separation and biomedical applications // Applications of Microfluidic Systems in Biology and Medicine. – 2019. – V. 7. – P. 99–150.
50. Shi P., Rzehak R. Lift forces on solid spherical particles in wall-bounded flows // Chem Eng Sci. – 2020. – V. 211. – P. 115264.
51. Мардашов Д.В., Лиманов М.Н. Повышение эффективности глушения нефтяных скважин на месторождениях Волго-Уральской нефтегазоносной провинции с аномально низкими пластовыми давлениями // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 7. – С. 185–194.
52. Hamouda A.A., Davidsen S. An approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to Teesside oil pipeline // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry SPE 28966. – San Antonio, 1995. – P. 213–224.
53. Weingarten J.S., Co Euchner G.J. Methods for predicting wax precipitation and deposition // Annual Technical Conference and Exhibition SPE 15654. – New Orleans, 1988. – P. 121–126.
54. Merino-Garcia D., Margarone M., Corraera S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments // Energy and Fuels. – 2007. – V. 21. – № 3. – P. 1287–1295.
55. Azevedo L.F.A., Teixeira A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms // Pet Sci Technol. – 2003. – V. 21. – № 3–4. – P. 393–408.
56. Majeed A., Bringedal B., Overa S. Model calculates wax deposition for N. Sea oils // Oil and Gas Journal. – 1990. – V. 88. – № 1. – P. 63–69.
57. Banki R., Firoozabadi A. Modeling of wax deposition in pipelines from irreversible thermodynamics // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – V. 51. – P. 1–12.
58. Zhu H. et al. Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer/amino-functionalized polymethylsilsesquioxane composite wax inhibitor on the rheological and wax depositing characteristics of waxy crude oil // Energy and Fuels. – 2020. – V. 34. – № 7. – P. 8120–8128.
59. Zheng S. et al. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian characteristics: application on Field-Scale Pipeline // Energy and Fuels. – 2017. – V. 31. – № 5. – P. 5011–5023.
60. Singh P. et al. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels // AIChE Journal. – 2000. – V. 46. – № 5. – P. 1059–1074.
61. Quan Q. et al. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils // J Pet Sci Eng. – 2015. – V. 130. – P. 1–5.
62. Coutinho J.A.P. et al. Evidence for the aging of wax deposits in crude oils by Ostwald ripening // Pet Sci Technol. – 2003. – V. 21. – № 3–4. – P. 381–391.
63. Bruno A. Paraffin deposition of crude oil and water dispersions under flowing conditions: M.S. Thesis. – Tulsa, 2006. – 114 p.
64. Couto G.H. et al. An investigation of two-phase oil/water paraffin deposition // Offshore Technology Conference SPE 114735. – Houston, 2008. – P. 49–55.
65. Zhang Y. et al. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – № 2. – P. 1146–1155.
66. Zhang Y., Gong J., Wu H. An experimental study on wax deposition of water in waxy crude oil emulsions // Pet Sci Technol. – 2010. – V. 28. – № 16. – P. 1653–1664.
67. Panacharoensawad E., Sarica C. Experimental study of single-phase and two-phase water-in-crude-oil dispersed flow wax deposition in a mini pilot-scale flow loop // Energy and Fuels. – 2013. – V. 27. – № 9. – P. 5036–5053.
68. Visintin R.F.G. et al. Structure of waxy crude oil emulsion gels // J Nonnewton Fluid Mech. – 2008. – V. 149. – № 1–3. – P. 34–39.
69. Palyanitsina A. et al. Environmentally safe technology to increase efficiency of high-viscosity oil production for the objects with advanced water cut // Energies. – 2022. – V. 15. – № 3:753. – P. 1–20.
70. Jessen F.W., Howell J.N. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe // The Shell Oil Conference SPE 968-G. – New Orleans, 1958. – P. 80–84.
71. Tiwary R., Mehrotra A.K. Deposition from wax-solvent mixtures under turbulent flow: effects of shear rate and time on deposit properties // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 3. – P. 1299–1310.
72. Islamov S.R., Bondarenko A.V., Mardashov D.V. Substantiation of a well killing technology for fractured carbonate reservoirs // Youth Technical Sessions Proceedings: VI Youth Forum of the World Petroleum Council Future Leaders Forum. – London: Taylor & Francis, 2019. – P. 256–264.
73. Ulyasheva N.M., Leusheva E.L., Galishin R.N. Development of the drilling mud composition for directional wellbore drilling considering rheological parameters of the fluid // Journal of Mining Institute. – 2020. – V. 244. – P. 454–461.
74. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure // Journal of Mining Institute. – 2019. – V. 236. – P. 194–200.
75. Намиот А.Ю. Изменение температуры по стволу эксплуатирующихся скважин // Техника и технология добычи нефти. – 1955. – Т. 55. – № 5. – С. 45–48.
76. Mardashov D.V. Development of blocking compositions with a bridging agent for oil well killing in conditions of abnormally low formation pressure and carbonate reservoir rocks // Journal of Mining Institute. – 2021. – V. 251. – P. 667–677.
77. Разработка технологии и устройства для ремонта магистральных трубопроводов с вырезанием их дефектных участков / Э.Р. Джемилев, И.А. Шаммазов, Д.И. Сидоркин, Б.Н. Мастобаев, А.К. Гумеров // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 10. – С. 78–82.

78. Коробов Г.Ю., Рогачев М.К. Исследование влияния асфальтосмолистых компонентов в нефти на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 3. – С. 162–173.
79. Li C. et al. Effect of asphaltene polarity on wax precipitation and deposition characteristics of waxy oils // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33. – № 8. – P. 7225–7233.
80. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells // Journal of Petroleum Technology. – 1966. – V. 18. – P. 1605–1612.
81. Rashidi M.A. Study of a novel inter pipe coating material for paraffin wax deposition control and comparison of the results with current mitigation technique in oil and gas industry // Offshore Technology Conference Asia OTC 26695. – Kuala, 2016. – P. 1–7.
82. Кучумов Р.Я., Пустовалов М.Ф., Кучумов Р.Р. Анализ и моделирование эффективности эксплуатации скважин, осложненных парафиноотложениями. – М.: ВНИИОНГ, 2005. – 186 с.

Поступила: 16.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 27.11.2022 г.

Информация об авторах

Коробов Г.Ю., кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

Парфенов Д.В., аспирант кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

Нгуен Ван Тханг, кандидат технических наук, ассистент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

UDC 622.276

MECHANISMS OF THE FORMATION OF ASPHALT-RESIN AND PARAFFIN DEPOSITS AND FACTORS INFLUENCING THEIR INTENSITY

Grigory Yu. Korobov¹,
korobovgrigory@yandex.ru

Dmitry V. Parfenov¹,
parfenovd.r@mail.ru

Thang Nguyen Van¹,
thangluongsp92@gmail.com

¹ Saint-Petersburg Mining University,
2, 21st line of Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russia.

The relevance of the paper is caused by the need for more knowledge of the paraffin deposit formation on the inner surface of oilfield equipment. Research experience has shown inconsistent results, which indicates the absence of a generally accepted theory illustrating the process of wax deposit formation and the influence of different factors on the intensity of its formation. In addition, the properties of paraffin deposits significantly depend on the conditions of their formation. In this way, more accurate understanding of the principles of deposit formation makes it possible to predict growth of deposits and select effective ways to deal with this complication.

The main aim of the research is to consider the primary mechanisms of asphalt-resin-paraffin deposits formation and analyze the results of previous work devoted to studying the intensity factors of their formation.

Objects: wax deposit formation on the inner surface of oilfield equipment and the factors of the intensity of its formation.

Methods: literature review and study of publications in peer-reviewed journals; analysis and comparison of the results of previous studies.

Results. The main mechanisms of asphalt-resin-paraffin deposits formation on the inner surface of oilfield equipment are described as the following: molecular diffusion, shear effect, gravity settling, Brownian motion, and thermal diffusion. A review of previous studies on assessing the contribution of these mechanisms and intensity factors (water cut, flow rate, gas/oil ratio, crude oil composition and equipment surface properties) to the formation of paraffin deposits was presented. The analysis made it possible to identify contradicting results and dependencies, confirming the need for further study of the principles of paraffin deposit formation.

Key words:

Asphalt-resin-paraffin deposits, wax deposit formation mechanisms, molecular diffusion, factors of asphalt-resin-paraffin deposits formation intensity.

REFERENCES

- Sousa A.L., Matos H.A., Guerreiro L.P. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 2091–2107.
- Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: Status and the outlook. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 21:8300, pp. 1–21.
- Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Yu.G. *Preduprezhdenie i ustranenie asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy* [Prevention and elimination of asphalt-resin-paraffin deposits]. Moscow, Intercontact Nauka Publ., 2009. 475 p.
- Korobov G.Yu., Parfenov D.V. Mekhanizmy obrazovaniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy. Metodiki issledovaniya [Mechanisms of the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Research methods]. *Neftegaz.ru*, 2022, no. 8(128), pp. 22–28.
- Khaibullina K.S., Sagirova L.R., Sandya M.S. Substantiation and selection of an inhibitor for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. *Periodico Tche Quimica*, 2020, vol. 17, no. 34, pp. 541–551.
- Litvinets I.V. *Vliyaniye ingibiruyushchikh prisadok na protsess obrazovaniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy neftyanykh dispersnykh sistem*. Dis. Kand. nauk [Influence of inhibiting additives on the formation of asphalt-resin-paraffin deposits in oil dispersed systems. Cand. Diss.]. Tomsk, 2015. 181 p.
- Le Vet Zung. *Sovershenstvovanie tekhnologii predotvrashcheniya i udaleniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy pri ekspluatatsii gazliftnykh skvazhin (na primere mestorozhdeniya «Belyj tigr»)*. Dis. Kand. nauk [Improving the technology for preventing and removing asphalt, resin and paraffin deposits during the operation of gas lift wells (on the example of the White Tiger field). Cand. Diss.]. Ufa, 2015. 121 p.
- Adeyanju O.A., Oyekunle L.O. Experimental study of wax deposition in single-phase subcooled oil pipelines. *ASPES*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 1–17.
- Ragunathan T., Husin H., Wood C.D. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. *Applied Sciences (Switzerland)*, 2020, vol. 10, no. 2:479, pp. 1–18.
- Ruwoldt J. Influence of wax inhibitor molecular weight: Fractionation and effect on crystallization of polydisperse waxes. *J Dispers Sci Technol*, 2020, vol. 41, no 8, pp. 1201–1216.
- Nguyen Q.K. Design of metal-organic polymers MIL-53(M³⁺): Preparation and characterization of MIL-53(Fe) and graphene oxide composite. *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 11:1281, pp. 1–18.
- Thota S.T., Onyeanuna C.C. Mitigation of wax in oil pipelines. *International Journal of Engineering Research and Reviews*, 2016, vol. 4, no. 4. pp. 39–47.
- Siljubergh M.K. *Modelling of paraffin wax in oil pipelines*. Trondheim, NTNU Publ., 2012. 68 p.
- Tananykhin D. An investigation into current sand control methodologies taking into account geomechanical, field and laboratory data analysis. *Resources*, 2021, vol. 10, no. 12:125, pp. 1–15.
- Lim B. A review of the mechanism and role of wax inhibitors in the wax deposition and precipitation. *Science and Technology*, 2019, vol. 27, no. 1, pp. 499–526.
- Podoprigora D., Shangaraeva L., Usenkov A., Ilyushin P. Development of acid composition for bottom-hole formation zone treatment at high reservoir temperatures. *Oil Industry*, 2016, vol. 2016, no. 4, pp. 122–124. In Rus.
- Tananykhin D. Experimental evaluation of the multiphase flow effect on sand production process: Prepack sand retention testing results. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 13:4657, pp. 1–17.
- Bai J., Jin X., Wu J.T. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines. *Pet Sci*, 2019, vol. 16, pp. 619–631.

19. Burger E.D., Perkins T.K., Striegler J.H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, 1981, vol. 33, no. 6, pp. 1075–1086.
20. Semenov A. Wax deposition forecast. *North Africa Technical Conference and Exhibition SPE 149793*. Cairo, Society of Petroleum Engineers Publ., 2012. pp. 371–375.
21. Yang J. Wax deposition mechanisms: Is the current description sufficient? *Fuel*, 2020, vol. 275, pp. 117937.
22. Yang F. Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors. *J Pet Sci Eng*, 2021, vol. 204, pp. 109723.
23. Ilyushin P. The efficiency assessment of the «Cold Flow» method against the deposition of asphaltenes, resins and paraffins. *PNRPU*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 53–62.
24. Liu Y. Wax deposition rate model for heat and mass coupling of piped waxy crude oil based on non-equilibrium thermodynamics. *J Dispers Sci Technol*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 259–269.
25. Sousa A.M., Matos H.A., Guerreiro L. Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: critical review. *Petroleum*, 2020, vol. 6, no. 3, pp. 215–225.
26. Azvan Harun. An overview of wax crystallization, deposition mechanism and effect of temperature & shear. *International Conference on Industrial Engineering, Management Science and Application (ICIMSA)*. Jeju, IEEE Publ., 2016. pp. 1–5.
27. Wang W. Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique. *J Therm Anal Calorim*, 2015, vol. 119, no. 1, pp. 471–485.
28. Makwashi N. Investigation of the severity of wax deposition in bend pipes under subcooled pipelines conditions. *The 81st EAGE Conference and Exhibition SPE 195559*. London, Society of Petroleum Engineers Publ., 2019. pp. 1–23.
29. Theyab M.A., Diaz P. Experimental study of wax deposition in pipeline – effect of inhibitor and spiral flow. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, 2016, vol. 5, no. 3, pp. 174–181.
30. Theyab M.A. *Study of fluid flow assurance in hydrocarbon production – investigation wax mechanisms*. PhD Thesis. London, 2017. 151 p.
31. Huang Z. The effect of operating temperatures on wax deposition. *Energy and Fuels*, 2011, vol. 25, no. 11, pp. 5180–5188.
32. Sarica C. *Paraffin deposition research and model development*. Tulsa, The University of Tulsa Publ., 2004. 114 p.
33. Dubey A., Chi Y., Daraboina N. Investigating the performance of paraffin inhibitors under different operating conditions. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE 187252*. San Antonio, Society of Petroleum Engineers Publ., 2017. pp. 1–20.
34. Lashkarbolooki M. Experimental investigation of wax deposition in Kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1234–1241.
35. Janamatti A. Influence of operating temperatures on long-duration wax deposition in flow lines. *J Pet Sci Eng*, 2019, vol. 183, pp. 106373.
36. Quan Q. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2016, vol. 33, no. 4, pp. 1055–1061.
37. Kelechukwu E.M. Influencing factors governing paraffin wax deposition during crude production. *International Journal of the Physical Sciences*, 2010, vol. 5, no. 15, pp. 2351–2362.
38. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures. *Ind Eng Chem Res*, 2004, vol. 43, no. 3, pp. 791–803.
39. Vikas Mahto, Ajay Kumar. Effect of several parameters on wax deposition in the flow line due to Indian waxy crude oil. *IJAERD*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 1–10.
40. Nazar A.R.S. Measurement and modeling of wax deposition in crude oil pipelines. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference SPE 69425*. Buenos Aires, Society of Petroleum Engineers Publ., 2001. pp. 1–7.
41. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Comments on «the effect of operating temperatures on wax deposition» by Huang et al. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 6, pp. 3963–3966.
42. Brown T.S., Nielsen V.G., Erickson D.D. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition. *The 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers SPE 26548*. Houston, Society of Petroleum Engineers Publ., 1993. pp. 353–368.
43. Nazar A.R.S., Dabir B., Islam M.R. Experimental and mathematical modeling of wax deposition and propagation in pipes transporting crude oil. *Energy Sources*, 2005, vol. 27, no. 1–2, pp. 185–207.
44. Corraera S. Calculating deposit formation in the pipelining of waxy crude oils. *Meccanica*, 2007, vol. 42, no. 2, pp. 149–165.
45. Santos G., Daraboina N., Sarica C. Dynamic microscopic study of wax deposition: Particulate deposition. *Energy and Fuels*, 2021, vol. 35, no. 15, pp. 12065–12074.
46. Hsu J.J.C., Santamaria M.M., Brubaker J.P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions. *The 69th Annual Technical Conference and Exhibition SPE 28480*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1994. pp. 179–192.
47. Lu Y. Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 4091–4097.
48. Gou Y. Progress of inertial microfluidics in principle and application. *Sensors (Switzerland)*, 2018, vol. 18, no. 6:1762, pp. 1–26.
49. Liu N. Spiral inertial microfluidics for cell separation and biomedical applications. *Applications of Microfluidic Systems in Biology and Medicine*, 2019, vol. 7, pp. 99–150.
50. Shi P., Rzehak R. Lift forces on solid spherical particles in wall-bounded flows. *Chem Eng Sci*, 2020, vol. 221, pp. 115264.
51. Mardashov D.V., Limanov M.N. Improving the efficiency of oil well killing at the fields of the Volga-Ural oil and gas province with abnormally low reservoir pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 7, pp. 185–194. In Rus.
52. Hamouda A.A., Davidsen S. An approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to Teesside oil pipeline. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry SPE 28966*. San Antonio, Society of Petroleum Engineers Publ., 1995. pp. 213–224.
53. Weingarten J.S., Co Euchner G.J. Methods for predicting wax precipitation and deposition. *Annual Technical Conference and Exhibition SPE 15654*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1988. pp. 121–126.
54. Merino-Garcia D., Margaroni M., Corraera S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 3, pp. 1287–1295.
55. Azevedo L.F.A., Teixeira A.M. A Critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Pet Sci Technol*, 2003, vol. 21, no. 3–4, pp. 393–408.
56. Majeed A., Bringedal B., Overa S. Model calculates wax deposition for N. Sea oils. *Oil and Gas Journal*, 1990, vol. 88, no. 1, pp. 63–69.
57. Banki R., Firoozabadi A. Modeling of wax deposition in pipelines from irreversible thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, vol. 51, pp. 1–12.
58. Zhu H. Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer/amino-functionalized polymethylsiloxane composite wax inhibitor on the rheological and wax depositing characteristics of waxy crude oil. *Energy and Fuels*, 2020, vol. 34, no. 7, pp. 8120–8128.
59. Zheng S. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian characteristics: Application on field-scale pipeline. *Energy and Fuels*, 2017, vol. 31, no. 5, pp. 5011–5023.
60. Singh P. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE Journal*, 2000, vol. 46, no. 5, pp. 1059–1074.
61. Quan Q. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils. *J Pet Sci Eng*, 2015, vol. 130, pp. 1–5.
62. Coutinho J.A.P. Evidence for the aging of wax deposits in crude oils by Ostwald ripening. *Pet Sci Technol*, 2003, vol. 21, no. 3–4, pp. 381–391.
63. Bruno A. *Paraffin deposition of crude oil and water dispersions under flowing conditions*. M.S. Thesis. Tulsa, 2006. 114 p.
64. Couto G.H. An investigation of two-phase oil/water paraffin deposition. *Offshore Technology Conference SPE 114735*. Houston, Society of Petroleum Engineers Publ., 2008. pp. 49–55.
65. Zhang Y. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1146–1155.
66. Zhang Y., Gong J., Wu H. An experimental study on wax deposition of water in waxy crude oil emulsions. *Pet Sci Technol*, 2010, vol. 28, no. 16, pp. 1653–1664.
67. Panacharoensawad E., Sarica C. Experimental study of single-phase and two-phase water-in-crude-oil dispersed flow wax depo-

- sition in a mini pilot-scale flow loop. *Energy and Fuels*, 2013, vol. 27, no. 9, pp. 5036–5053.
68. Visintin R.F.G. Structure of waxy crude oil emulsion gels. *J Nonnewton Fluid Mech*, 2008, vol. 149, no. 1–3, pp. 34–39.
 69. Palyanitsina A. Environmentally safe technology to increase efficiency of high-viscosity oil production for the objects with advanced water cut. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 3:753, pp. 1–20.
 70. Jessen F.W., Howell J.N. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe. *The Shell Oil Conference SPE 968-G*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1958. pp. 80–84.
 71. Tiwary R., Mehrotra A.K. Deposition from wax-solvent mixtures under turbulent flow: Effects of shear rate and time on deposit properties. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, no. 3, pp. 1299–1310.
 72. Islamov S.R., Bondarenko A.V., Mardashov D.V. Substantiation of a well killing technology for fractured carbonate reservoirs. *Youth Technical Sessions Proceedings: VI Youth Forum of the World Petroleum Council Future Leaders Forum*. London, Taylor & Francis Publ., 2019. pp. 256–264.
 73. Ulyasheva N.M., Leusheva E.L., Galishin R.N. Development of the drilling mud composition for directional wellbore drilling considering rheological parameters of the fluid. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 244, pp. 454–461.
 74. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 236, pp. 194–200.
 75. Namiot A.Y. Izmenenie temperatury po stvolu ekspluatiruyushchikhsya skvazhin [Change in temperature along the wellbore of operating wells]. *Tekhnika i tekhnologiya dobychi nefii*, 1955, vol. 55, no. 5, pp. 45–48.
 76. Mardashov D.V. Development of blocking compositions with a bridging agent for oil well killing in conditions of abnormally low formation pressure and carbonate reservoir rocks. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol. 251, pp. 667–677.
 77. Dzhemilev E., Shammazov I., Sidorkin D., Mastobaev B., Gumerov A. Developing technology and device for the main pipelines repair with cutting out their defective sections. *Oil Industry*, 2022, no. 10, pp. 78–82. In Rus.
 78. Korobov G.Yu., Rogachev M.K. Research of influence of asphaltene-resin substances into oil on the formation of asphaltene-paraffin-resin deposition. *NGD*, 2015, no. 3, pp. 162–173.
 79. Li C. Effect of asphaltene polarity on wax precipitation and deposition characteristics of waxy oils. *Energy and Fuels*, 2019, vol. 33, no. 8, pp. 7225–7233.
 80. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells. *Journal of Petroleum Technology*, 1966, vol. 18, pp. 1605–1612.
 81. Rashidi M.A. Study of a novel inter pipe coating material for paraffin wax deposition control and comparison of the results with current mitigation technique in oil and gas industry. *Offshore Technology Conference Asia OTC 26695*. Kuala, Offshore Technology Conference Publ., 2016. pp. 1–7.
 82. Kuchumov R.Ya., Pustovalov M.F., Kuchumov R.R. *Analiz i modelirovanie effektivnosti ekspluatatsii skvazhin, oslozhnennykh parafinootlozheniyami* [Analysis and modeling of well operation efficiency, complicated by paraffin-containing deposits]. Moscow, VNIIONG Publ., 2005. 186 p.

Received: 16 November 2022.

Reviewed: 27 November 2022.

Information about the authors

Grigory Y. Korobov, Cand. Sc., associate professor, Saint-Petersburg Mining University.

Dmitry V. Parfenov, postgraduate student, Saint-Petersburg Mining University.

Thang Nguyen Van, Cand. Sc., assistant, Saint-Petersburg Mining University.

УДК 622.244.442; 544.032.72

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ – ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

Логинова Марианна Евгеньевна¹,
ufamel@yandex.ru

Четвертнева Ирина Амировна¹,
chetvrtnevaia@mail.ru

Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович^{1,2},
eldarmm@yahoo.com

Ахтямов Эрик Касимович¹,
erik-ah@mail.ru

Чуйко Егор Валерьевич¹,
chuikeogor1997@yandex.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

² Российский государственный университет имени Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Россия, 117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью использования как невозобновляемых, так и возобновляемых природных ресурсов для обеспечения мировой энергетической потребности.

Цель: использование продуктов возобновляемого сырья, обладающих сходными технологическими характеристиками (крахмала, гуаровой камеди и нейтрального лигносульфоната), для создания новых реагентных систем ЛКР-1 и ЛГКР-1 с целью применения в нефтепромышленной химии, в частности в составе буровых растворов для использования при строительстве нефтегазовых скважин.

Методы: комплекс существующих базовых методов исследования свойств исходных сырьевых материалов и продуктов синтеза природных полимеров; оценка и анализ показателя консистенции и коэффициента нелинейности (вискозиметр Брукфильда), реологических (ротационный вискозиметр фирмы Fann) и фильтрационных свойств (фильтр-пресс фирмы Fann), разработанных реагентных систем и известных марок камедей.

Результаты. Показано, что для России вопрос грамотного использования продуктов возобновляемого сырья является актуальным, поскольку она является мировым лидером по владению лесными запасами и древесиной. Представлено строение древесины как полимерной композиции и основные компоненты как лиственных, так и хвойных пород – целлюлозы, камелей, крахмала, лигносульфонатов. Представлен перечень отечественных и зарубежных ученых, чьи работы посвящены исследованию и применению природных полимеров в нефтепромышленной химии, продуктов возобновляемого природного сырья. Рассмотрено влияние основных применяемых в нефтепромышленной химии природных полимеров и их модифицированных форм на технологические параметры технологических жидкостей. Рассмотрены свойства разработанных реагентных систем и составляющих их компонентов, и установлено наличие псевдопластичных свойств реагентной системы ЛКР-1 при том, что ее компоненты – крахмал и лигносульфонат – данными свойствами не обладают. Установлено, что компонент реагентной системы ЛГКР-1 – гуаровая камедь растительного происхождения, придает разработанному реагенту псевдопластичные свойства, сопоставимые со свойствами реагентов на основе более дорогой ксантановой камеди ферментативного способа получения.

Ключевые слова:

возобновляемое сырье, природные полимеры, камеди, крахмал, биополимерные реагентные системы, псевдопластика.

Уровень процветания каждой страны в мире определяется тем, сколько страна использует энергии, которую получает от возобновляемых и невозобновляемых источников энергии природного происхождения.

Невозобновляемые источники энергии в настоящее время являются основными для многих стран мира, обеспечивая мировую потребность в энергии не менее чем на 80 %. Природное невозобновляемое сырье представлено в основном нефтью, природным газом, твердым сланцем, каменным углем, а также торфом, запасы которых огромны, но безграничны, что требует рассмотрения использования других источ-

ников энергии [1–3]. Естественной альтернативой невозобновляемому сырью является сырье возобновляемое, которое представлено зеленой биомассой, древесиной, лесами, главным достоинством, которого является его экологичность. Эти ресурсы названы возобновляемыми, поскольку каждый год в мире возрождается порядка 170 млрд т этих природных ресурсов, что практически более чем в 10 раз превышает потребность мирового сообщества в энергии [4, 5].

Россия является мировым лидером по лесным ресурсам, обладает четвертью мировых запасов древесины, продуктов переработки растительного сырья,

поэтому именно для нашей страны наиболее актуален вопрос грамотного использования природных возобновляемых ресурсов (рис. 1).

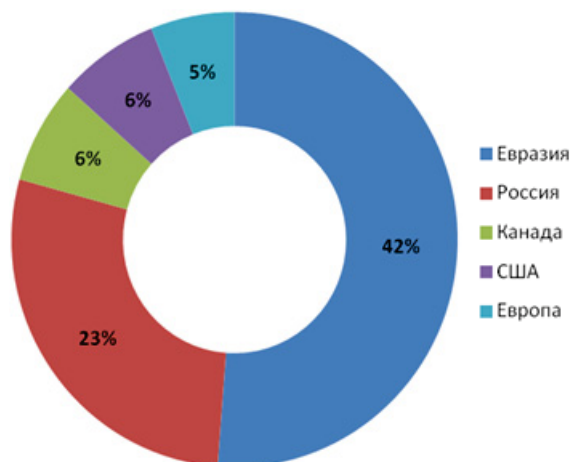


Рис. 1. Соотношение объемов возобновляемого растительного сырья стран мира и России

Fig. 1. Ratio of volumes of renewable plant raw materials of the countries of the world and Russia

Следует отметить, что в настоящее время для целей обеспечения энергией возобновляемое сырье в мировом масштабе используется не более чем на 4 %, но, несмотря на это, возобновляемые природные ресурсы являются перспективным сырьем для производства многих продуктов и материалов, востребованных на современных производствах химической, нефтехимической, текстильной, медицинской и других отраслей промышленности. Потенциально в недалеком будущем из возобновляемого сырья можно будет получать до 30 % различных химических продуктов. В подавляющем большинстве топливная составляющая биомассы (82–84 %) представлена древесиной, формирующей понятие лесные ресурсы [6–9].

Древесина содержит одновременно природные полимеры, которые представлены как углеводными (целлюлоза, крахмал, камеди, гемицеллюлозы), так и ароматическими – лигнином, лигносульфонатами, как сульфопроизводными лигнина. Данные полимеры находятся в различных частях древесного материала – в стенках клеток древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) и во внеклеточном пространстве (крахмал, камеди, терпены, смолистые вещества) [10, 11]. Условно компонентный состав древесины как хвойных, так и лиственных пород представлен на рис. 2.

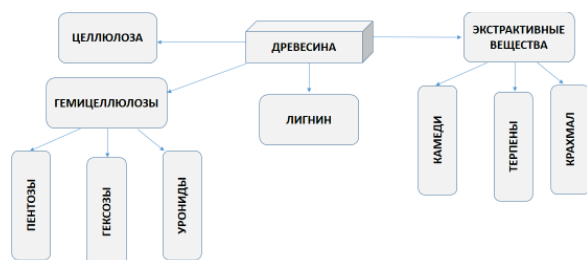


Рис. 2. Условный компонентный состав древесины

Fig. 2. Conditional component composition of wood

Количественное содержание (% мас.) компонентов древесины для различных пород древесины, по мнению ряда исследователей (В.В. Терентьев, Жозья Браун-Бланке, Б.Н. Уголев и др.), указано в таблице [11].

Таблица. Компонентный состав древесины различных пород

Table. Component composition of wood of various breeds

| Компоненты древесины Wood components | Лиственные Deciduous | Хвойные Coniferous |
|---|-------------------------|-----------------------|
| | % | |
| Целлюлоза/Cellulose | 41–51 | 44–51 |
| Гемицеллюлоза Hemicellulose | 24,5–35,5 | 22–31 |
| Лигнин/Лигнин | 22,5–28,5 | 24–31 |
| Экстрактивные/Extractive | 4–7,5 | 4–6,9 |

Составляющая наряду с гемицеллюлозами основу как лиственных, так и хвойных пород древесины целлюлоза является самым распространенным на Земле природным полимером [11–13].

Применение целлюлозы и гемицеллюлоз в качестве альтернативы невозобновляемым нефтяным углеводородам нашло в энергетическом комплексе – это получение ценных химических веществ: этилового спирта, ксилита, глицерина, ацетона, глюконовой, муравьиной, фурандикарбоновой, щавелевых кислот, метанола, этиленгликоля и др., перспективных для использования в химической, текстильной, строительной и нефтехимической промышленности [8–12]. Например, благодаря методу ферментативной переработки целлюлозы и гемицеллюлоз можно получить не только этанол и бутанол, но и углеводороды с более длинными цепями, применяемые для использования в присадках к дизельному топливу, а также в качестве топлива для реактивных двигателей.

Кроме целлюлозы наиболее известными природными полимерами являются крахмал, камеди, лигносульфонат (рис. 3).

Природные полимеры – крахмал, целлюлоза, камеди, лигнин, и их модифицированные формы с 30-х гг. прошлого века являются основной полимерной составляющей буровых растворов, промысловых и технологических жидкостей, которые применяются при строительстве нефтегазовых скважин [13–16].

Известно, что история развития мировых технологий бурения нефтегазовых скважин началась с первой «нефтяной» скважины, которая была пробурена в России в 1846 г. С середины XIX в. по настоящее время изменились траектории (с вертикальных до горизонтальных) и глубины нефтегазовых скважин (с 100 до 5000–11000 м), что повлекло необходимость в разработке и применении более совершенных и эффективных технологий и методов, в том числе применение в составе промысловых жидкостей реагентных систем и композиций на основе природных полимеров.

Наиболее значимые исследовательские работы в области применения полимеров в нефтепромысловой химии принадлежат как отечественным, так и зарубежным ученым: Б.А. Андресону, Г.А. Бабаляну,

А.И. Булатову, Ф.Э. Браунсу, В.Д. Городнову, Дж. Грей, Э.Г. Кистеру, Г.В. Конесеву, М.И. Липкесу, М.В. Мавлютову, В.И. Новикову, К.Г. Овчинникову,

А.И. Пенькову, П.А. Ребиндеру, В.Ф. Роджерсу, В.П. Рязанову, А.У. Шарипову и другим исследователям [11, 17–19].

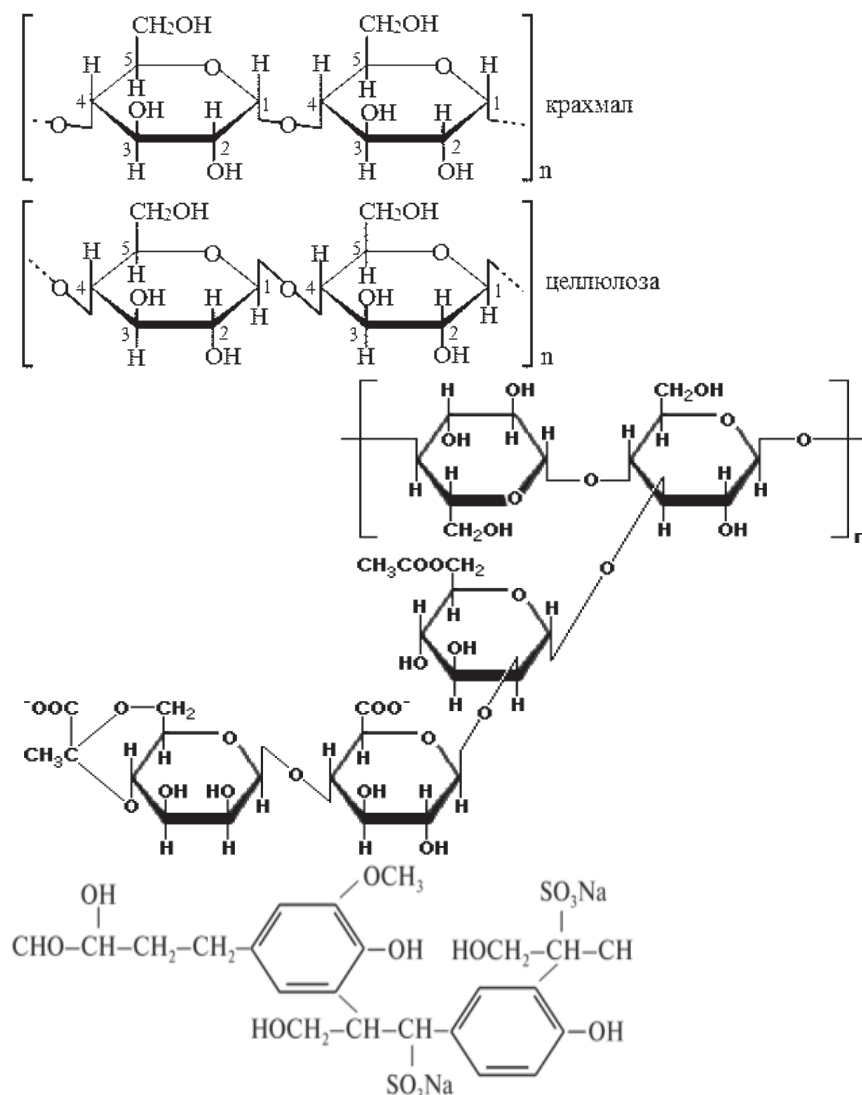


Рис. 3. Структурные формулы крахмала, целлюлозы, камеди (ксантановой), лигносульфоната
Fig. 3. Structural formulas of starch, cellulose, gum (xanthan gum), lignosulfonate

Например, фундаментальными исследованиями ароматических полимеров занимаются К.Г. Боголицин, Б.Д. Богомолов, А.В. Васильев, Э.И. Евстигнеев, К.В. Сарканен, Ю.Г. Хабаров и др. [10, 14, 15].

С 80-х гг. XX в. в нефтепромышленной химии начали применяться камеди, изучением которых в составе буровых растворов посвящены работы О.К. Ангелопуло, Б.А. Андресона, А.И. Булатова, Л.П. Вахрушева, Е.В. Беленко, В.Н. Кошелева, А.И. Пеньковой и др. [19].

Вопросы актуального и востребованного в последние годы научного направления по изучению продуктов возобновляемого сырья освещены в работах А.А. Берлина, А.И. Волошина, В.А. Докичева, М.П. Егорова, Э.М. Мовсумзаде, Н.Э. Нифантьева, С.И. Пахомова и др. [16, 20, 22].

Наряду с природными полимерами и их модифицированными формами в составе промывочных жидкостей и буровых растворов с 70-80-х гг. XX в. при-

меняются синтетические полимеры, которые имеют такие недостатки, как неустойчивость свойств при повышенных значениях коллоидной составляющей (при бурении глинистых пород), полиминеральной агрессии (при прохождении толщ ангидритов, каменной соли, гипса), чувствительность к значениям pH среды. Следует отметить, что неразлагаемость синтетических полимеров способствует загрязнению продуктивных пластов, что влечет снижение объемов добычи углеводородного сырья [17–20].

Достоинством природных полимеров (крахмала, целлюлозы, камедей, лигнина и их модифицированных форм) является их экологическая адаптивность, а также устойчивость при прохождении активных глин и, как следствие, устойчивость к повышенному содержанию в растворе коллоидных частиц, изменению pH, что делает их применение актуальным и востребованным [11, 21–25].

Важно отметить, что в настоящее время в составе буровых растворов применяются природные полимеры и их модифицированные формы, которые узконаправленно воздействуют на параметры буровых растворов и промывочных жидкостей, в то время как сложные горно-геологические условия и траектории

скважин требуют применения полимерных систем с многофункциональными свойствами, способных одновременно регулировать как фильтрационные, так и реологические, псевдопластичные и ингибирующие свойства буровых растворов (рис. 4).

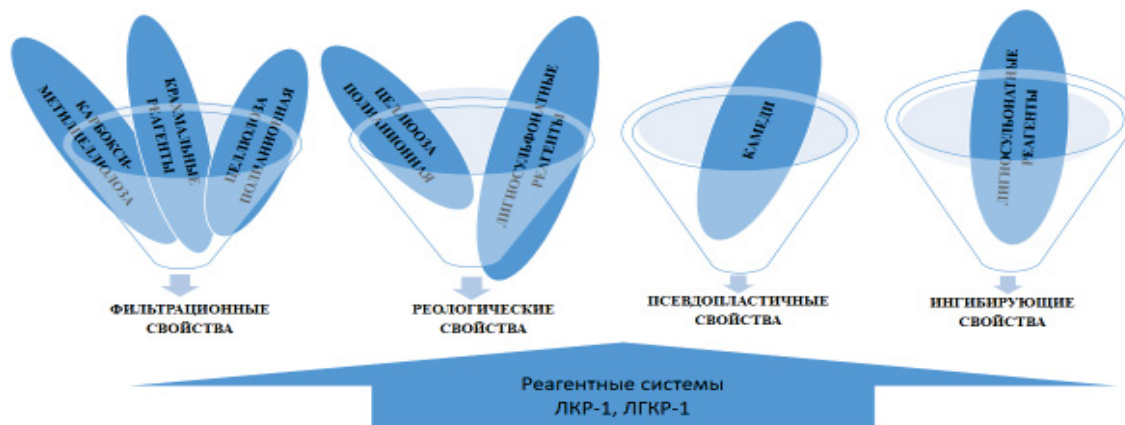


Рис. 4. Многофункциональные свойства разработанных реагентных систем на основе продуктов переработки возобновляемого природного сырья ЛКР-1 и ЛГКР-1

Fig. 4. Multifunctional properties of the developed reagent systems based on the products of processing of renewable natural raw materials LKR-1 and LGKR-1

Вследствие того, что бурение нефтегазовых скважин в современных условиях связано с возникновением рисков осложнений, проявляющихся при прохождении склонных к набуханию, осыпям и обвалам терригенных пород, а также необходимостью минимизации загрязнения продуктивных пластов с целью достижения или увеличения потенциальных дебитов углеводородного сырья, возникает потребность в разработке и применении новых биополимерных реагентных систем на основе продуктов переработки возобновляемого сырья с многофункциональными свойствами [18, 19, 25].

Наиболее распространенным продуктом переработки возобновляемого природного сырья является природный полимер крахмал, который в результате реакции этерификации может образовывать простые и сложные эфиры, например, с ОЭДФК [26]. Разработанный способ взаимодействия крахмального реагента с нейтральным лигносульфонатом позволил получить новый реагент – сульфолignoкарбоксиифир крахмала.

Некоторые модификации крахмала и лигносульфонаты, особенно нейтральные, обладают сходными технологическими характеристиками и способны взаимодействовать между собой с образованием сложных эфиров – сульфокарбоксиифиров. Получение эфира в работе рассматривается как двухстадийный процесс, где на первой стадии проводили окисление первичных гидроксильных групп крахмала до карбоксильных раствором пероксида водорода с получением карбоксикрахмала по разработанной методике. На второй стадии проводили сульфатирование полученного карбоксикрахмала лигносульфоновой кислотой. Полученный продукт быстро охлаждали, осадок промывали водным раствором этанола и после разде-

ления нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 8–9. Далее проводили очистку от низкомолекулярных примесей на целлофановых мембранах до отсутствия реакции на сульфат-ион. Полученный субстрат высушивали при комнатной температуре.

Сложные эфиры крахмалов получают реакцией этерификации между спиртовыми гидроксильными группами крахмальных молекул и ацилирующими или фосфорилирующими агентами (рис. 5). В качестве ацилирующего агента использован анион лигносульфоновой кислоты.

Получение эфира подтверждается данными ИК-спектра (Фурье-спектрометр, модель FTIR-8400S, Shimadzu), где эфирные группы имеют волновое число 1045 см^{-1} . Разработанная реагентная система, названная нами ЛКР-1, является многофункциональной, поскольку кроме стабилизирующих, фильтрационных, псевдопластичных свойств обладает ингибирующими свойствами, которые ей придает исходный компонент – лигносульфонат, обладающий дубящими (ингибирующими) свойствами [11, 24, 26].

Уникальность наличия свойства псевдопластичности ($n=0,413$, $K=6,72\text{ мПа}\cdot\text{с}$) у биополимерной реагентной системы ЛКР-1 состоит в том, что ни один из ее составляющих компонентов (крахмал и нейтральный лигносульфонат) не обладает данным свойством. Исследовались псевдопластичные свойства водных растворов одинаковой концентрации (2 %): исходных компонентов исследуемого реагента – крахмала, нейтрального лигносульфоната и самого реагента ЛКР-1. В результате водные растворы исходных компонентов практически не обладают псевдопластикой, т. е. имеют высокие значения коэффициента нелинейности ($n=0,58$; $n=0,67$) и низкие значения показателя консистенции ($K=2,5\text{ мПа}\cdot\text{с}$; $K=0,71\text{ мПа}\cdot\text{с}$).

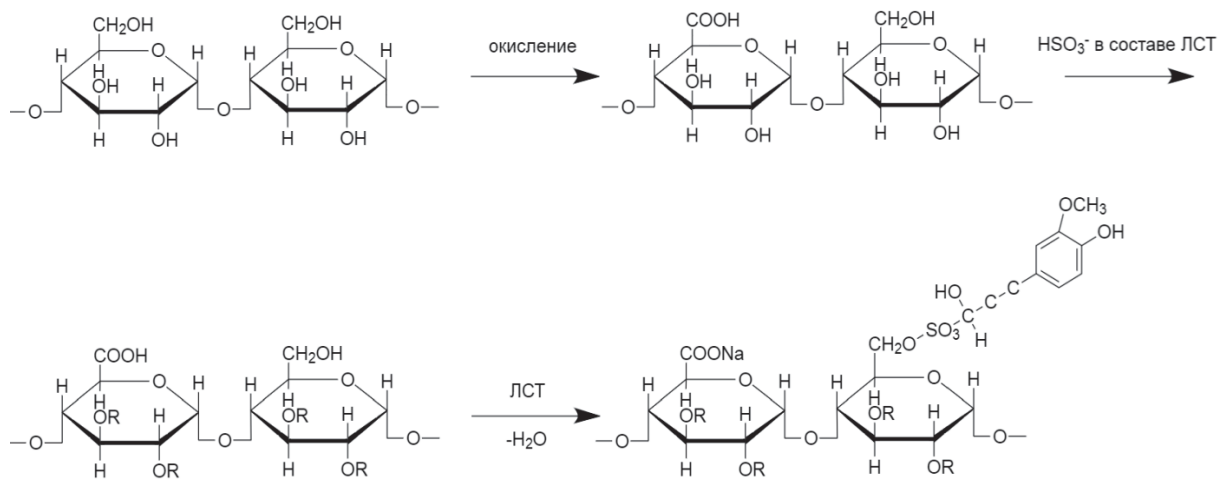


Рис. 5. Схема получения сложного эфира ЛСТ и крахмала – сульфолignoкарбоксииэфира крахмала (реагент ЛКР-1)
Fig. 5. Scheme for preparation of LST ester and starch – starch sulfolignocarboxyester (LCR-1 reagent)

Известно, что природными полимерами, придающими буровым растворам специфические псевдопластичные свойства, являются камеди, причем ферментативные камеди обладают наиболее ярко выраженными псевдопластичными свойствами в отличие от камедей растительного происхождения [19, 27]. Начиная с 80–90-х гг. прошлого века при вскрытии продуктивных пластов [11, 17, 27], преимущественно горизонтальными стволами, начали применяться биополимерные буровые растворы, полимерную основу которых составляли камеди, которые способствовали:

- эффективной работе долот за счет эффекта «мгновенной» фильтрации;
- повышенной удерживающей и выносящей способности благодаря повышению структуры растворов при снижении скоростей сдвига в затрубном пространстве;

- снижению давления на устье скважины на 3,5–5,5 МПа по сравнению с полимерными растворами, не обладающими псевдопластикой.

Промысловый опыт применения камедей в составе биополимерных буровых растворов при проводке горизонтальных интервалов показал, что важной является устойчивость применяемых камедей к механической деструкции в условиях бурения скважин [11, 27]. Камеди растительного происхождения неустойчивы к сдвиговым нагрузкам, что подтверждается экспериментальными данными на примере исследования камеди марки Робус (Башбиопол) (рис. 6). Реагент Робус на основе растительной камеди уступает камедям ферментативного происхождения (KelzanXC, KelzanXCD и XanthanGumIV) не только по устойчивости к сдвиговым нагрузкам, но и по свойствам псевдопластичности (рис. 8).

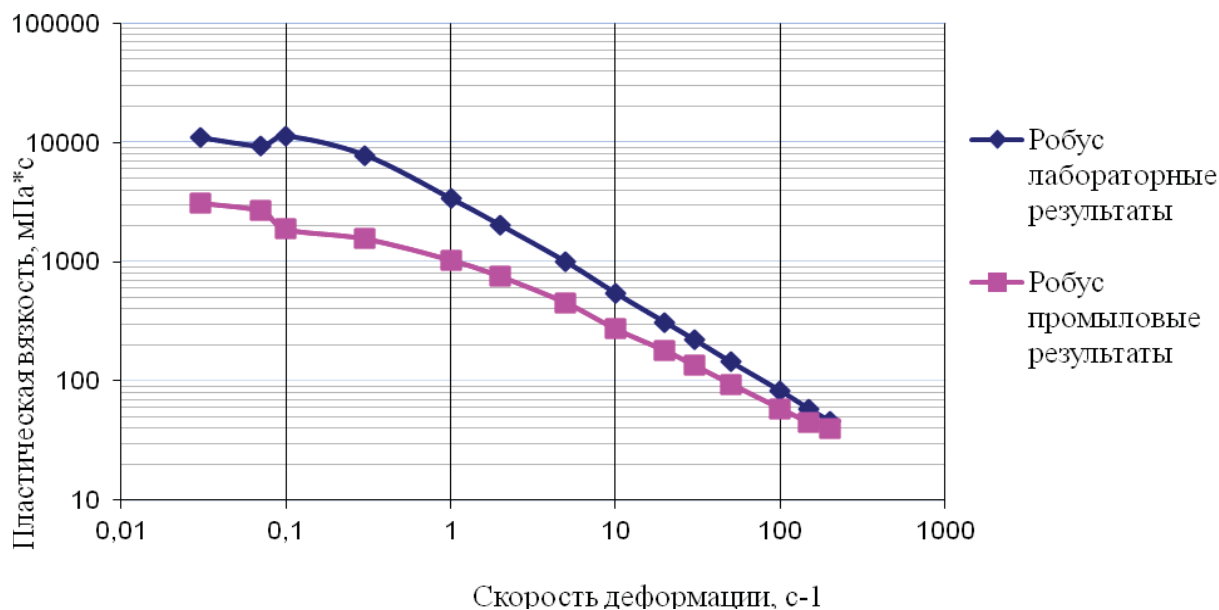


Рис. 6. Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водного раствора с 0,25 % содержанием камеди Робус

Fig. 6. Effect of the deformation rate on the plastic viscosity of an aqueous solution with 0,25 % of Robus gum content

Проведенные на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO экспериментальные исследования реологических свойств (пластической вязкости) в зависимости от изменения сдвиговых нагрузок раствора реагента марки Робус, имеющего в своей основе растительную камедь, показали ухудшение значений пластической вязкости в результате механической деструкции, что, в свою очередь, отражается на снижении удерживающих и выносящих способностей биополимерного раствора при бурении горизонталь-

ных стволов. Поэтому для повышения эффективности биополимерных растворов в условиях прохождения многометровых горизонтальных стволов скважин предложен способ повышения реологических и псевдопластичных свойств реагентов на основе камедей растительного происхождения путем их синтеза с нейтральным лигносульфонатом на основе вышеописанной реакции этерификации и разработанной методики [26] с получением нового биополимерного реагента (рис. 7).

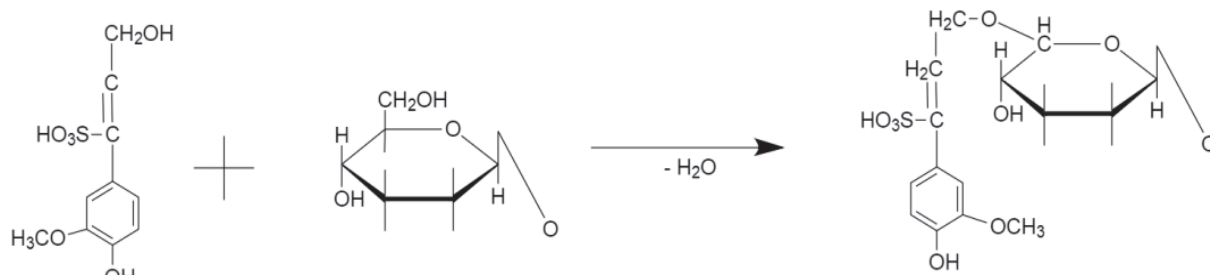


Рис. 7. Получение сложного эфира гуаровой камеди и НЛСТ (реагент ЛГКР-1)

Fig. 7. Preparation of guar gum ester and NLST (LGCR-1 reagent)

Созданный новый биополимерный реагент, названный нами ЛГКР-1 [28], по реологическим и псевдопластичным свойствам не уступает биополимерным реагентам на основе камедей, полученным

ферментативным способом, а также может быть альтернативой реагентам на основе ксантановой камеди, имеющей высокую стоимость (KelzanXC, KelzanXCD и XanthanGumIV) (рис. 8).

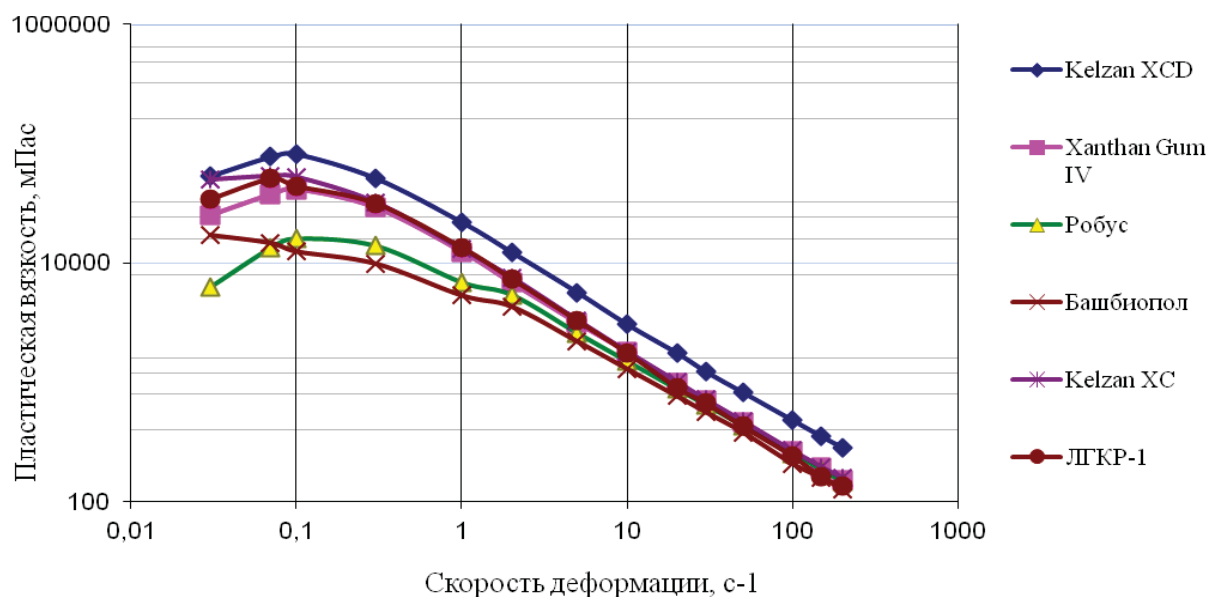


Рис. 8. Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водных растворов с 0,25 % содержанием камедей различного происхождения

Fig. 8. Effect of the deformation rate on the plastic viscosity of aqueous solutions with 0,25 % gum content of various origin

Разработанные биополимерные реагентные системы ЛКР-1 и ЛГКР-1 успешно прошли промышленные испытания в составе различных систем буровых растворов (эмульсионном, облегченном, полимер-коллоидном, полимер-хлоркалиевом, биополимерном) как при прохождении набухающих глинистых пород, так и при бурении продуктивного пласта скважины с горизонтальным окончанием на месторождении Астраханской и Оренбургской областей [11, 29, 30].

Таким образом, разработанные на основе продуктов переработки возобновляемого сырья новые биополимерные реагенты ЛКР-1 и ЛГКР-1, обладающие многофункциональными свойствами, увеличивают список эффективных отечественных реагентов, применяемых в нефтепромысловой химии, что в современных условиях импортозамещения является приоритетным направлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А.А., Митрова Т.А., Кулагин В.А. Прогноз развития энергетики мира и России 2019. – М.: ИНЭИ РАН – Московская школа управления СКОЛКОВО, 2019. – 210 с.
2. Yokohara T., Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS // *European Polymer Journal*. – 2008. – V. 44. – P. 677–685.
3. Green polymeric blends and composites from renewable resources/ L. Yu, S. Petinakis, K. Dean, A. Bilyk, D. Wu // *Macromolecular Symposia*. – 2007. – V. 249/250. – P. 535–539.
4. Kelland M.A. Production chemicals for the oil and gas industry. – Ft, USA: CRC Press, 2009. – 400 p.
5. Kumar S., Naiya T.K., Kumar T. Developments in oilfield scale handling towards green technology – a review // *Journal of Petroleum Science and Technology*. – 2018. – V. 169. – P. 428–444.
6. Oksman K., Skrifvars M., Selin J. Natural fibres as reinforcement in poly(lactic acid) (PLA) // *Composites Science and Technology*. – 2003. – V. 63. – P. 1317–1324.
7. Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов / А.Н. Филипчук, Б.Н. Моисеев, М.А. Медведева и др. // *Лесохозяйственная информация*. – 2017. – № 3. – С. 75–91.
8. Данилец А.В. Лес и лесопользование: устойчивое развитие и сохранение природного потенциала // *Геополитический журнал*. – 2017. – Вып. 31. – С. 34–78.
9. Колесникова А.В. Лесопользование на территории Сибири и Дальнего Востока: состояние и динамика // *Вестник Забайкальского государственного университета*. – 2015. – Вып. 6 (121). – С. 127–142.
10. Оболенская А.В., Леонович А.А. Химия древесины. – Л.: ЛТА, 1989. – 89 с.
11. Четвертнева И.А. Применение продуктов химической переработки природного сырья в качестве основы реагентов буровых растворов в решении вопросов нефтепромышленной химии. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. – 128 с.
12. Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch // *Macromolecular Symposia*. – 2005. – V. 223. – № 1. – P. 13–40.
13. Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F. Carboxymethylcellulose (CMC). The handbook of environmental chemistry // Ed. by O. Hutzinger. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. – V. 3. – Pt. F. – P. 329–336.
14. Mondal I.N. Carboxymethyl cellulose. V. II: Pharmaceutical and industrial applications. – NY: Nova Science Pub Inc., 2019. – 495 p.
15. Евстигнеев Е.И., Шевченко С.М. Лигнин, валоризация и расщепление арилэфирных связей при химической обработке древесины: мини-обзор // *Wood Science and Technology*. – 2020. – Т. 54. – С. 787–820.
16. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромышленных реагентов / В.А. Докичев, А.В. Фахреева, А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, Э.Р. Ишмяров, С.А. Грабовский // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. – 2018. – № 5. – С. 43–48.
17. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей). – М.: Недра, 1985. – 509 с.
18. Шарипов А.У. Научные и технологические основы применения полимерных растворов при бурении и заканчивании глубоких скважин. – М.: ВНИИОЭНГ, 1991. – 51 с.
19. Полимер-дисперсные синергетические явления и новые системы буровых растворов / В.Н. Кошелев, Л.П. Вахрушев, Е.В. Беленко, О.А. Лушпеева // *Нефтяное хозяйство*. – 2001. – № 4. – С. 22–23.
20. Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2019. – Т. 61. – № 4. – С. 291–315.
21. Betty A.B., Thatheyus A.J., Ramya D. Biodegradation of carboxymethyl cellulose using aspergillus flavus // *SCI Secure Internal*. – 2013. – V. 1. – № 4. – P. 85–91.
22. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы / С.З. Роговина, К.В. Алексанян, А.А. Козырев, Н.Е. Иванушкина, Э.В. Прут, А.А. Берлин // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 43–52.
23. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2019. – V. 19. – № 2. – P. 255–266.
24. Mazumder M.A.J. A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties // *Coatings*. – 2020. – V. 10. – № 928. – P. 1–29.
25. Aspects on the Interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption / K. Backfolk, S. Lagerge, J.B. Rosenholm, D. Eklund // *Journal Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 248. – P. 5–12.
26. Способ получения реагента для обработки бурового раствора: пат. Рос. Федерация, № 2738153, заявл. 21.04.2020; опубл. 08.12.2020, Бюл. № 34. – 11 с.
27. Псевдопластичные свойства реагентной системы на основе природных полимеров / М.Е. Логонова, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас // IX Международная (XVII Всероссийская) научно-практическая конференция по нефтепромышленной химии. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 67–69.
28. Способ получения реагента для обработки буровых растворов: пат. Рос. Федерация, № 2768208, заявл. 02.02.2021; опубл. 23.03.2021. Бюл. № 9. – 11 с.
29. Логонова М.Е., Четвертнева И.А. Исследования синергетического эффекта композиций крахмала и камеди для дисперсионных сред // Булатовские чтения: VI Международная научно-практическая конференция. – Краснодар, 2022. – Т. 1. – С. 399–401.
30. О профилях скоростей биополимерных буровых растворов / М.Е. Логонова, Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, А.М. Шаммазов // *Российский химический журнал*. – 2022. – Т. LXVI. – № 3. – С. 50–55.

Поступила: 02.09.2022 г.

Прошла рецензирование: 05.12.2022 г.

Информация об авторах

Логонова М.Е., кандидат физико-математических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Четвертнева И.А., кандидат технических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Мовсумзаде Э.М., доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАО, советник ректора Уфимского государственного нефтяного технического университета; профессор Российского государственного университета имени Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство).

Ахтямов Э.К., помощник президента Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Чуйко Е.В., аспирант, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

UDC 622.244.442; 544.032.72

RENEWABLE NATURAL RAW MATERIALS ARE THE BASIS FOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL BIOPOLYMER REAGENT SYSTEMS FOR USE IN OILFIELD CHEMISTRY

Marianna E. Loginova¹,
ufamel@yandex.ru

Irina A. Chetvertneva¹,
chetvrtnevaia@mail.ru

Eldar M. Movsumzade^{1,2},
eldarmm@yahoo.com

Eric K. Akhtyamov¹,
erik-ah@mail.ru

Egor V. Chuyko¹,
chuikegor1997@yandex.ru

¹ Ufa State Petroleum Technical University,
1, Kosmonavov street, Ufa, 450064, Russia.

² Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art),
33, bld. 1, Sadovnicheskaya street, Moscow, 117997, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to use both non-renewable and renewable natural resources to meet the energy needs. **The purpose:** the use of renewable raw materials with similar technological characteristics (starch, guar gum and neutral lignosulfonate) to create new reagent systems LKR-1 and LGKR-1 for application in oilfield chemistry, in particular as part of drilling fluids for use in the construction of oil and gas wells.

Methods: set of existing basic methods for studying the properties of raw materials and synthesis products of natural polymers; evaluation and analysis of consistency index and nonlinearity coefficient (Brookfield viscometer), rheological (Fann rotary viscometer) and filtration properties (Fann filter press) of the developed reagent systems and known brands of gums.

Results. It is shown that for Russia the issue of the competent use of renewable raw materials products is relevant, since it is a world leader in the possession of forest reserves and timber. The structure of wood as a polymer composition and the main components of both deciduous and coniferous species – cellulose, camels, starch, lignosulfonates – are presented. The paper introduces the list of domestic and foreign scientists whose works are devoted to the research and application of natural polymers in oilfield chemistry, products of renewable natural raw materials. The authors considered the influence of the main natural polymers used in oilfield chemistry and their modified forms on the technological parameters of process fluids. The properties of the developed reagent systems and their components are considered, and the presence of pseudoplastic properties of the LCR-1 reagent system is established, despite the fact that its components – starch and lignosulfonate – do not possess these properties. It was found that the component of the LGCR-1 reagent system, guar gum of plant origin, gives the developed reagent pseudoplastic properties comparable to the properties of reagents based on more expensive xanthan gum of the enzymatic production method.

Key words:

renewable raw materials, natural polymers, gums, starch, biopolymer reagent systems, pseudoplastics.

REFERENCES

- Makarov A.A., Mitrova T.A., Kulagin V.A. *Prognoz razvitiya energetiki mira i Rossii 2019* [Forecast for the development of energy in the world and Russia 2019]. Moscow, INEI RAS – Moscow School of Management SKOLKOVO, 2019. 210 p.
- Yokohara T., Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 677–685.
- Yu L., Petinakis S., Dean K., Bilyk A., Wu D. Green polymeric blends and composites from renewable resources. *Macromolecular Symposia*, 2007, vol. 249/250, pp. 535–539.
- Kelland M.A. *Production of chemicals for the oil and gas industry*. Fl, USA, CRC Press, 2009. 400 p.
- Kumar S., Naiya T.K., Kumar T. Developments in oilfield scale handling towards green technology – a review. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 2018, vol. 169, pp. 428–444.
- Oksman K., Skrifars M., Selin J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA). *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, pp. 1317–1324.
- Filipchuk A.N., Moiseev B.N., Medvedeva M.A. Comparative characteristics of forests according to the global assessment of forest resources. *Forestry information*, 2017, no. 3, pp. 75–91. In Rus.
- Danilets A.V. Forest and forest management: sustainable development and conservation of natural potential. *Geopolitical Journal*, 2017, no. 31, pp. 34–78. In Rus.
- Kolesnikova A.V. Forest use in Siberia and the Far East: state and dynamics. *Bulletin of Trans-Baikal State University*, 2015, no. 6 (121), pp. 127–142. In Rus.
- Obolenskaya A.V., Leonovich A.A. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood]. Leningrad, LTA Publ., 1989. 89 p.
- Chetvertneva I.A. *Primenenie produktov khimicheskoy pererabotki prirodnogo syrya v kachestve osnovy reagentov burovukh rastvorov v reshenii voprosov neftepromuslovoy khimii* [Use of products of chemical processing of natural raw materials as the basis of drilling mud reagents in solving issues of oil field chemistry]. Ufa, UGNTU Publ. House, 2021. 128 p.
- Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. *Macromolecular Symposia*, 2005, vol. 223, no. 1, pp. 13–40.
- Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F. *Carboxymethylcellulose (CMC). The handbook of environmental chemistry*. Ed. by O. Hutzinger. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1992. Vol. 3, P. F, pp. 329–336.
- Mondal I.H. *Carboxymethylcellulose: Vol. II: Pharmaceutical and industrial applications*. NY, Nova Science Publ Inc., 2019. 495 p.

15. Evstigneev E.I., Shevchenko S.M. Lignin, valorization and cleavage of aryl ester bonds in chemical processing of wood: mini-review. *Wood Science and Technology*, 2020, vol. 54, pp. 787–820. In Rus.
16. Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Ishmiyarov E.R., Grabovsky S.A. Sodium carboxymethyl cellulose salt as a basic reagent for creating a line of «green» oil field reagents. *Equipment and technologies for the oil and gas complex*, 2018, no. 5, pp. 43–48. In Rus.
17. Gray J.R., Darley G.S.G. *Sostav i svoystva burovyykh agentov (promyvochnyykh zhidkostey)* [Composition and properties of drilling agents (flushing fluids)]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 509 p.
18. Sharipov A.U. *Nauchnye i tekhnologicheskie osnovy primeneniya polimernyykh rastvorov pri burenii i zakanchivanii glubokikh skvazhin* [Scientific and technological basis for the use of polymer solutions in drilling and completion of deep wells]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1991. 51 p.
19. Koshelev V.N., Vakhrushev L.P., Belenko E.V., Lushpeeva O.A. Polymer-dispersed synergistic phenomena and new drilling mud systems. *Petroleum facilities*, 2001, no. 4, pp. 22–23. In Rus.
20. Rogovin S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. Composites based on synthetic polymers reinforced with fibers of natural origin. *High molecular weight compounds. Ser. A*, 2019, vol. 61, no. 4, pp. 291–315. In Rus.
21. Betty A.B., Thatheyus A.J., Ramya D. Biodegradation of carboxymethyl cellulose using aspergillus flavus. *SCI Secure Internal*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 85–91.
22. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Kozyrev A.A., Ivanushkina N.E., Prut E.V., Berlin A.A. Biorazlagaemye polimernye kompozitsii na osnove polilaktida i tsellyulozy [Biodegradable polymeric compositions based on polylactide and cellulose]. *High molecular weight compounds. Ser. B*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 43–52.
23. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 255–266.
24. Mazumder M.A.J. A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 928, pp. 1–29.
25. Backfolk K., Lagerge S., Rosenholm J.B., Eklund D. Aspects on the interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption. *Journal Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 248, pp. 5–12.
26. Movsumzade E.M., Chetvertnev I.A. *Sposob polucheniya reagent dlya obrabotki burovogo rastvora* [Method of producing a reagent for treating drilling solution]. Patent RF, no. 2738153, 2020.
27. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Tivas N.S. Pseudoplasticheskiye svoystva reagentnoy sistemy na osnove prirodnyykh polimerov [Pseudoplastic properties of a reagent system based on natural polymers]. *Mezhdunarodnaya (XVII Vserossiyskaya) nauchno-prakticheskaya konferentsiya po neftepromyslovoy khimii* [IX International (XVII All-Russian) scientific and practical conference on oil field chemistry]. Moscow, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), 2022. pp. 67–69.
28. Movsumzade E.M., Chetvertnev I.A. *Sposob polucheniya reagent dlya obrabotki burovyykh rastvorov* [Method of producing a reagent for treating drilling solution]. Patent RF, no. 2768208, 2021.
29. Loginova M.E., Chetvertnev I.A. Issledovaniya senergeticheskogo efekta kompozitsiy krakhmala i kamedii dlya dispersionnykh sred [Studies of the synergistic effect of starch and gum compositions for dispersion media]. *Bulatovskie chteniya. VI Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Bulatov readings. VI International Scientific and Practical Conference]. Krasnodar, 2022. Vol. 1, pp. 399–401.
30. Loginova M.E., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A., Shammazov A.M. On the velocity profiles of biopolymer drilling fluids. *Russian Chemical Journal*, 2022, vol. LXVI, no. 3, pp. 50–55. In Rus.

Received: 2 September 2022.

Reviewed: 5 December 2022.

Information about the authors

Marianna E. Loginova, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Irina A. Chetvertneva, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Eldar M. Movsumzade, corresponding member RAE, Dr. Sc., professor, adviser to the Rector, Ufa State Petroleum Technological University; professor, Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art).

Eric K. Akhtyamov, President's assistant, Ufa State Petroleum Technical University.

Egor V. Chuyko, postgraduate student, Ufa State Petroleum Technical University.

УДК 622.831.322

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА II КАЛИЙНОМ ГОРИЗОНТЕ СТАРОБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Андрейко Сергей Семенович¹,
ssa@mi-perm.ru

Литвиновская Наталья Александровна¹,
nlitvinovskaya@mail.ru

Папулов Артем Сергеевич¹,
asrapulov@gmail.com,

¹ Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук – филиал «Горный институт Уральского отделения Российской академии наук», Россия, 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78А.

Актуальность исследования продиктована необходимостью обеспечить безопасность ведения горных работ и в то же время минимизировать денежные и временные затраты на дегазацию пород почвы и кровли. Оценив возможность развития газодинамического явления в зависимости от различных условий проведения горных выработок, можно выявить те участки, где действительно требуются специальные мероприятия по предотвращению газодинамических явлений. Такое деление разрабатываемого пласта на участки по опасности развития газодинамических явлений позволяет дифференцированно подходить к обеспечению безопасности горных работ без лишних финансовых затрат.

Цель: провести оценку возможности развития газодинамических явлений из почвы и кровли горных выработок в различных горнотехнологических условиях при отработке запасов II калийного горизонта, дать рекомендации для ведения горных работ в местах, где возможно развития газодинамических явлений.

Объект: свободные газы глинистых контактов II калийного горизонта.

Метод исследования заключается в сравнении давления свободного газа в массиве пород с несущей способностью слоя пород между очагом газодинамического явления и кровлей/почвой горной выработки. В методике учитывается ширина выработки, расстояние от кровли/почвы до скопления свободного газа, давление свободного газа, прочностные свойства пород, геостатическая составляющая.

Результаты. Проведена оценка возможности развития газодинамических явлений в разных условиях как в выработке с пролетом кровли 3,2 м, так и в местах расширений, где пролет кровли достигал 6,0 м. При оценке учитывалось, подработан ли рассматриваемый участок или нет. Оценка проводилась для разных газонасыщенных слоев. В результате проведенного анализа выяснено, что для пород почвы не прогнозируются газодинамические явления вне зависимости от геотехнологической ситуации и ширины выработки. Дегазация пород почвы подготовительных выработок II калийного горизонта не требуется. Результат оценки возможности развития газодинамических явлений из пород кровли выработки шириной 3,2 м показал, что газодинамические явления из пород кровли не ожидаются и профилактические мероприятия по дегазации не требуются. Оценка возможности развития газодинамических явлений из кровли камер разворота автотранспорта показала, что в местах сопряжений, в расширениях выработок возможно запоздалое газодинамическое явление из кровли горной выработки. В этих местах необходима дегазация пород кровли. Глубина дегазационных шпуров должна составлять не менее 2,0 м.

Ключевые слова:

газодинамические явления, газоносность, газодинамические характеристики, калийный рудник, возможность развития газодинамического явления.

Введение

В феврале 2021 г. на II калийном горизонте в условиях шахтного поля рудника 3 РУ в транспортном штреке 23 юго-западного выемочного столба в камере разворота автотранспорта К2 произошло самопроизвольное обрушение пород кровли. На основании результатов обследования места самопроизвольного обрушения пород кровли в камере разворота автотранспорта К2, а также изучения геологического строения пород кровли и обстоятельств обрушения было предположено, что одной из причин обрушения может являться давление свободных газов в скоплениях, сформировавшихся в расслоившихся породах кровли камеры разворота автотранспорта. Данный участок подработан горными выработками III калийного горизонта. Несмотря на то, что расстояние между II и III горизонтами составляет 200 м, процессы

сдвигения от подработки могли сказаться на всей толще вышележащих пород, в том числе и на II калийном горизонте. Породы, находящиеся выше III калийного горизонта, оседают, расслаиваются, в них возрастают напряжения растяжения. Этот процесс распространяется вверх по разрезу и со временем доходит до II калийного горизонта. При проведении горных выработок уже на II калийном горизонте породы непосредственной кровли и породы почвы начинают испытывать напряжения растяжения дополнительно к тем, которые уже были в массиве. Это приводит к дополнительным расслоениям и формированию очагов возможных газодинамических явлений (ГДЯ). В этой связи на основании результатов экспериментальных исследований газоносности и газодинамических характеристик пород кровли и почвы горных выработок, пройденных в породах II калийно-

го горизонта, дана оценка возможности развития ГДЯ из пород кровли и почвы горных выработок.

Постановка задачи

Первые фундаментальные работы по исследованию ГДЯ в калийных рудниках были проведены ещё в 70-х гг. прошлого века [1]. Были разработаны способы предотвращения ГДЯ, например, с помощью разгрузочной дегазационной щели. Данный способ стал нормативным для угольных шахт [2]. Он хорошо себя зарекомендовал при отработке запасов лавами. Однако для камерной системы разработки данный способ предотвращения оказался неэффективен, и были разработаны другие варианты, основанные на дегазации массива шпурами и скважинами [1, 3, 4]. Вместе с тем любой из рассмотренных способов предотвращения ГДЯ подразумевает остановку горнопроходческих и добычных работ. В связи с этим был предложен оригинальный способ дегазации угольных пород с помощью гидроразрыва [5]. Однако этот способ не применим в соляных породах из-за их растворимости. Тем не менее обойтись совершенно без специальных мероприятий по дегазации пород невозможно, так как эти явления несут непосредственную опасность жизни шахтеров и также приводят к простоям оборудования. Данные, приведенные S. Wasilewski в его работе, посвященной ГДЯ угольных шахт Польши [6], убедительно показывают, что в случае внезапных выбросов метана в атмосферу шахты опасны не только непосредственно у очага ГДЯ, но и для работников, находящихся в других выработках. Похожие по своим катастрофическим последствиям явления характерны и для калийных шахт [7].

Один из способов снизить затраты на предотвращение газодинамических явлений – применять выбранные методы только в тех местах, где данные явления потенциально возможны. Это означает, что необходимо разрабатывать эффективные методы прогнозирования зон, опасных по ГДЯ. Разработка этих методов основывается на понимании природы образования очагов ГДЯ [8–13]. При этом очаги ГДЯ могут иметь как природную, так и техногенную составляющие. Техногенная составляющая формируется в процессе ведения горных работ, например, при подработке пласта [12], или в процессе перераспределения горного давления на уже отработанных участках [14]. Именно горное давление, наряду с газоносностью, является определяющим фактором для развития ГДЯ [1, 3, 4, 8–10, 12, 15–20].

Для условий подземной разработки калийных пластов развитие ГДЯ из кровли или почвы горных выработок возможно в двух случаях. Первый вариант возможен, когда в породах на контакте соляных слоев уже имеется очаговое скопление газа. При ведении горноподготовительных работ происходит подработка или надработка, если скопление газа расположено в почве горной выработки, и это приводит к развитию ГДЯ [12, 17–19]. Во втором случае очаг ГДЯ формируется уже в процессе горных работ. В этом случае при подвигании забоя происходит изменение напряженно-деформированного состояния горных пород,

под действием опорного давления и в результате того, что за фронтом горных работ формируется зона разгрузки, происходит миграция свободного газа в расслоение над или под горной выработкой [12, 17–19]. Для возникновения такого техногенного очага ГДЯ необходимо наличие достаточного количества свободного газа в окружающих породах, наличие глинистых прослоев, по которым происходит расслоение и создаются благоприятные условия для фильтрации газов и достаточный пролет выработки. Как правило, эти условия возникают в местах сопряжения горных выработок или в местах расширения, как, например, камера разворота автотранспорта К2. Во всех случаях для развития ГДЯ необходимо, чтобы давление приконтактных газов в очаге превысило силы сопротивления пород кровли или почвы выработки разрушению.

В виду того, что скопления свободного газа в калийных рудниках носят приконтактный характер, основание полости ГДЯ всегда расположено в месте контактов слоев, как правило, это галопелитовые слои или прослойки. Если в разрезе выделено несколько газоносных глинистых прослоев и слоев, то возможно многостадийное ГДЯ, развивающееся постепенно вглубь массива пород.

Все работы по обеспечению безопасности несут дополнительную финансовую нагрузку, увеличивают трудозатраты, не принося непосредственной прибыли горному предприятию. Однако они неизбежная часть рабочих процессов, и целесообразнее проводить такие работы на тех участках, где возможно развитие ГДЯ. Для этого и необходимо проводить оценку возможности ГДЯ. При этом проводится сравнение давления газа в массиве пород (определяется экспериментально) с расчетным максимальным давлением газа, которое способны выдержать горные породы. При этом учитывается то, что соляные породы плохо сопротивляются напряжениям растяжения, а именно эти напряжения возникают в породах почвы и кровли горной выработки. Они тем больше, чем больше ширина горной выработки. Дополнительные напряжения растяжения возникают при развитии ГДЯ. При этом быстрота, с которой происходит развитие процесса, исключает влияние пластических деформаций. Все это говорит о том, что задачи необходимо рассматривать в упругой постановке. Подробно этот вопрос рассмотрен в книге Н.М. Проскурякова [18. С. 125], где представлена расчетная схема оценки возможности развития ГДЯ.

Следует учитывать разницу напряженного состояния пород в рабочей зоне и вне призабойного пространства. Породы, находящиеся вне призабойной зоны, испытывают большие напряжения растяжения. Получено два выражения для оценки возможности развития ГДЯ в виде внезапного обрушения пород кровли, сопровождающегося газовыделениями в призабойной зоне (1) и вне призабойной зоны (2) [19. С. 328]:

$$P_r > (0,7925\sigma_p h_t^2 a^{-2} \pm \gamma h_t) + \Delta_{г.п.}, \quad (1)$$

$$P_r > (0,5\sigma_p h_t^2 a^{-2} \pm \gamma h_t) + \Delta_{г.п.}, \quad (2)$$

где P_r – давление приконтактного газа; σ_p – предел прочности пород при растяжении; h_r – высота слоя пород, пригруженного давлением газа; a – полупролет выработки; γ – плотность пород кровли; $\Delta_{г.п.}$ – сцепление по галопелитовому прослойку.

Знак «+» соответствует расчетам, выполняемым для газового скопления в почве горной выработки, а знак «–» – для газового скопления в кровле. Такая разница обусловлена влиянием геостатической составляющей.

Если полученные неравенства выполняются, то возможно развитие ГДЯ. В противном случае, давления свободного газа не достаточно для развития ГДЯ. Правую часть неравенства составляет безопасное давление газа (P_6).

Представленная модель учитывает все параметры, которые влияют на развитие ГДЯ в калийных шахтах. Она опробована на других калийных пластах Старобинского месторождения и других месторождений калийных солей [20].

Результаты экспериментальных исследований давления свободного газа в породах кровли и почвы горных выработок на II калийном горизонте

Шахтные экспериментальные исследования давления свободного газа кровли и почвы в подготовительных выработках, пройденных в породах II калийного горизонта в условиях шахтного поля рудника ЗРУ, не подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, проводились в шести исследовательских зонах подготовительных выработок. Было произведено 46 замеров давления свободного газа в породах кровли и почвы подготовительных горных выработок. Установлено, что породы кровли и почвы Второго калийного пласта газоносны.

Исследовательские зоны отличались друг от друга шириной горных выработок. Ширина одиночной выработки в месте исследования составляла 3,1 м, а ширина камер разворота автотранспорта в местах исследования достигала 8,2 м. При такой разнице пролетов выработок создаются принципиально разные условия для возможности развития ГДЯ. Результаты проведенных измерений указаны в табл. 1.

При анализе результатов стоит учитывать также и расположение газоносных слоев относительно горной выработки. Чем ближе к контуру выработки газовое скопление, тем вероятнее развитие ГДЯ даже при меньших значениях давления свободного газа. Так, в камерах разворота автотранспорта, не подработанных горными работами на Третьем калийном пласте, значение давления свободных газов возрастает в интервалах измерений на расстоянии от кровли 2,0–3,0 м и характеризует природно-техногенные показатели, достигая следующих максимальных значений в интервале 3,0–4,0 м. Количественное увеличение показателей давления свободных газов в породах кровли камер разворота автотранспорта обусловлено расслоением пород кровли в интервале 1,0–4,0 м и миграцией свободного газа из окружающего массива в образовавшиеся расслоения. В интервалах глубин 4,0–6,0 м давление свободных газов в породах кровли остается на уровне природных показателей.

Таблица 1. Результаты проведенных измерений давления свободного газа в массиве

Table 1. Results of the measuring of free gases pressure in rock massif

| Ширина выработки, м Mine working width, m | Место проведения исследования Position of measuring | Давление свободного газа в массиве, МПа Pressure of free gases in rock massif, MPa | | |
|--|--|---|--------------|---------------------|
| | | Мин/ Min | Макс/ Max | Среднее/ Average |
| Участок не подработан/Area is not underworked | | | | |
| 3,1 | кровля/roof | 0,19 | 0,195 | 0,191 |
| 3,1 | почва/sole | 0,19 | 0,199 | 0,191 |
| 8,2 | кровля/roof | 0,19 | 0,234 | 0,195 |
| 8,2 | почва/sole | 0,19 | 0,268 | 0,2 |
| Участок подработан горными работами на Третьем калийном пласте Area is underworked by mine workings of the Third potash stratum | | | | |
| 3,1 | кровля/roof | 0,19 | 0,211 | 0,191 |
| 3,1 | почва/sole | 0,19 | 0,19 | 0,19 |
| 8,2 | кровля/roof | 0,19 | 0,212 | 0,192 |
| 8,2 | почва/sole | 0,19 | 0,252 | 0,192 |

Влияние подработки очистными работами на Третьем калийном пласте на породы почвы камер разворота автотранспорта, пройденных в породах II калийного горизонта, приводит к формированию дополнительных расслоений в породах почвы и, соответственно, к перераспределению свободных газов по геологическому разрезу пород почвы, и в конечном итоге к значимым изменениям давления свободных газов.

Оценка возможности развития газодинамических явлений из кровли и почвы горных выработок на II калийном горизонте

В ходе проведенных шахтных исследований были установлены значения давления газа в породах почвы и кровли подготовительных выработок II калийного горизонта, а также наиболее газоносные слои, их расстояние от почвы и кровли выработок. Это позволило провести оценку возможности развития ГДЯ. При этом рассматривалась возможность того, что вследствие раскрытия глинистого контакта создавались условия для миграции свободного газа из окружающих пород в расслоение и создания очага газодинамического явления в почве или кровле горной выработки.

Оценка возможности развития газодинамических явлений из кровли и почвы выработок, пройденных по Второму калийному пласту, проводилась следующим образом. По формулам (1), (2) определяем величину безопасного давления в приконтактном скоплении свободного газа, при которой газодинамическое явление в виде обрушения пород кровли (разрушения пород почвы), сопровождающееся газовыделением, не происходит в призабойной зоне и вне ее. Далее производилось сравнение величины безопасного давления газа в приконтактном скоплении (P_6) с величиной давления газа (P_r), экспериментально определенной в шахтных условиях для данного интервала пород кровли (почвы) выработок. При $P_6 > P_r$ принималось, что газодинамическое явление не прогнозируются. При обратном соотношении $P_6 < P_r$ или близких значениях P_6 и P_r принималось, что ГДЯ из кровли выработки возможно.

Таблица 2. Результаты оценки возможности развития ГДЯ из кровли и почвы подготовительных горных выработок вне призабойных зон на II калийном горизонте

Table 2. Results of assessment of the possibility of gas dynamic phenomena appearing from the roof and sole of advanced mine workings away from the face zones on the II potash horizon

| Условие Condition | h_i , м/м | P_6 , МПа/МПа | P_r , Мпа/МПа | Результат оценки Result of assessment |
|--|----------------|--------------------|--------------------|---|
| Не подработан, кровля Not underworked, roof | 1,1 | 0,348 | 0,195 | $P_6 > P_r$, не прогно- зируются not predicted |
| Подработан, кровля Underworked, roof | 1,1 | 0,348 | 0,211 | |
| Не подработан, почва Not underworked, sole | 2,0 | 1,1 | 0,199 | |
| Подработан, почва Underworked, sole | 1,1 | 0,394 | 0,19 | |

Как показывает практика ведения подготовительных горных работ в породах II калийного горизонта, за все время на всех калийных рудниках 1–4 РУ не было отмечено случаев ГДЯ как в призабойной зоне, так и вне призабойных зон в одиночных подготовительных выработках с пролетом 3,0–3,2 м. В этой связи для одиночных подготовительных выработок была выполнена оценка возможности развития газодинамических явлений в виде внезапных обрушений пород кровли (разрушений пород почвы) подготовительных выработок вне призабойных зон (запоздалые

ГДЯ). При этом в расчетах учитывались результаты шахтных экспериментальных исследований газодинамических характеристик (максимальной величины давления свободных газов в приконтактных скоплениях) пород кровли и почвы подготовительных выработок с пролетом 3,0–3,2 м, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте. Результаты оценки возможности развития обрушений пород кровли (разрушений пород почвы), сопровождающихся газовыделением на Втором калийном пласте рудника 3 РУ, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, результаты оценки возможности развития ГДЯ из кровли и почвы в одиночных подготовительных выработках, пройденных в породах II калийного горизонта, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, свидетельствуют о том, что ГДЯ в виде внезапных обрушений пород кровли и разрушений пород почвы, сопровождающиеся газовыделением, не прогнозируются.

Для оценки возможности развития обрушений пород кровли и разрушений пород почвы камер разворота автотранспорта на II калийном горизонте, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, определим величину минимального давления свободных газов в приконтактном скоплении в породах кровли камеры разворота автотранспорта К2 после ее разделки, которое могло привести к обрушению (рисунк).

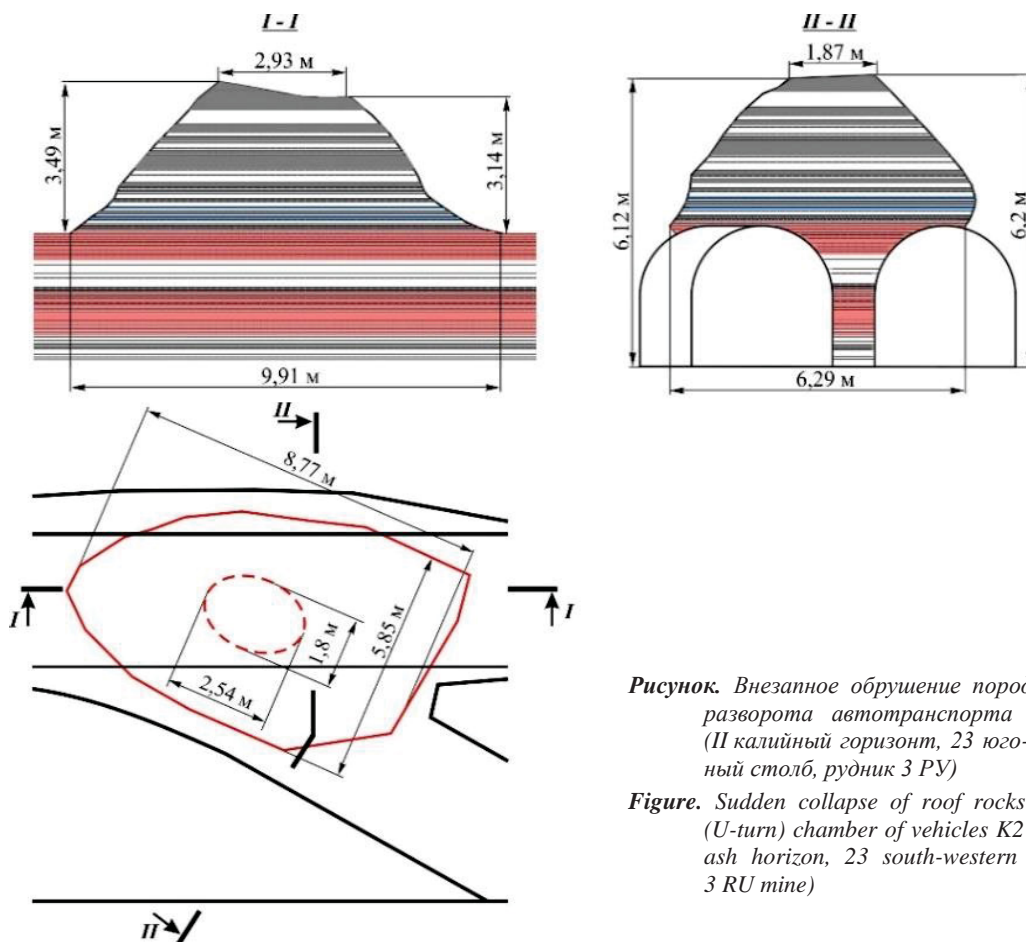


Рисунок. Внезапное обрушение пород кровли в камере разворота автотранспорта К2 28.02.2021 г. (II калийный горизонт, 23 юго-западный выемочный столб, рудник 3 РУ)

Figure. Sudden collapse of roof rocks in the turnaround (U-turn) chamber of vehicles K2 02/28/2021 (II potash horizon, 23 south-western extraction column, 3 RU mine)

Принимаем следующие исходные данные: $h_r=3,14$ м; $\sigma_p=1,1$ МПа; $a=3,65$ м; $\gamma=2100$ кг/м³; $\Delta_{r,п}=0,075$ МПа. Расчеты проводились на наиболее критические условия, предел прочности пород на растяжения выбран наименьшим для рассматриваемых панелей. Объемный вес и сцепление по галопелитовым прослойкам, по данным исследований, существенно не меняются. Такие условия расчетов выбраны исходя из оценки риска и обеспечения безопасности работ. Так, если проведенные исследования с минимальными значениями показывают, что газодинамическое явление не прогнозируется, то оно гарантированно не произойдет и при росте показателей σ_p , γ и $\Delta_{r,п}$.

Подставляя численные значения в формулу (2) и проводя необходимые вычисления, получаем величину давления свободного газа, равную 0,42 МПа. Следовательно, при давлении газа в приконтактном скоплении на расстоянии от кровли выработки 3,14 м, превышающем 0,42 МПа, могло произойти запоздалое ГДЯ в виде внезапного обрушения пород кровли камеры К2, сопровождающееся газовыделением. Следует отметить, что при многоярусном расположении приконтактных скоплений свободного газа на контактах слоев глинисто-карбонатных пород и слоев каменной соли обрушение пород кровли могло произойти и при меньших значениях давления свободных газов.

Рассмотрим возможность развития ГДЯ в виде внезапных обрушений пород кровли и разрушений пород почвы, сопровождающихся газовыделением, в камерах разворота автотранспорта на II калийном горизонте, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, на основании результатов шахтных экспериментальных исследований давления свободных газов в породах кровли и почвы горных выработок. Результаты оценки возможности развития обрушений пород кровли (разрушений пород почвы), сопровождающихся газовыделением, на II калийном горизонте рудника 3 РУ в камерах разворота автотранспорта, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, ГДЯ из кровли камер разворота прогнозируются в двух случаях. При этом подработка II калийного горизонта никак не сказывается на сложившейся ситуации, так как ГДЯ возможны как в условиях подработки II калийного горизонта, так и в не подработанных участках. В условиях, когда рассматриваемый участок не подработан горными работами на III калийном горизонте, ГДЯ из кровли прогнозируются при расстояниях до приконтактного скопления свободных газов до 1,1 м. Прогнозируемые ГДЯ носят запоздалый характер и происходят за счет расслоения и скопления в них свободного газа из близлежащих пород. Следует учитывать, что после разделки в камерах разворота автотранспорта осуществляется крепление пород кровли анкерной крепью длиной 1,5 м, что приводит к профилактической дегазации приконтактных скоплений, сформировавшихся в породах кровли в интервале до 1,5 м. Таким образом, при наличии анкерного крепления пород

кровли камер разворота автотранспорта, не подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, можно утверждать, что запоздалые ГДЯ в виде обрушений пород кровли, сопровождающиеся газовыделением, не прогнозируются.

Таблица 3. Результаты оценки возможности развития ГДЯ из кровли и почвы в камерах разворота автотранспорта на II калийном горизонте рудника 3 РУ

Table 3. Results of assessment of gas dynamic phenomena appearing from the roof and sole in the U-turn chambers of vehicles on the II potash horizon of the 3 RU mine

| Условие Condition | h_r , м/м | P_6 , МПа MPa | P_r , МПа MPa | Результат оценки Result of assessment |
|--|----------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Не подработан, кровля Not underworked, roof | 1,1 | 0,17 | 0,213 | $P_6 < P_r$, прогнозируются predicted |
| | 2,0 | 0,213 | 0,198 | |
| | 3,0 | 0,417 | 0,234 | |
| Не подработан, почва Not underworked, sole | 2,0 | 0,282 | 0,268 | $P_6 > P_r$, не прогнозируются not predicted |
| | 3,0 | 0,510 | 0,228 | |
| | 4,0 | 0,820 | 0,194 | |
| Подработан, кровля Underworked, roof | 2,0 | 0,198 | 0,212 | $P_6 < P_r$, прогнозируются predicted |
| | 3,0 | 0,384 | 0,203 | |
| | 3,5 | 0,507 | 0,201 | |
| | 4,0 | 0,652 | 0,200 | |
| Подработан, почва Underworked, sole | 2,0 | 0,282 | 0,193 | $P_6 > P_r$, не прогнозируются not predicted |
| | 3,0 | 0,510 | 0,198 | |
| | 4,0 | 0,820 | 0,252 | |

В условиях подработки II калийного горизонта в целом ситуация такая же, как и на участках, не подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте. Однако здесь расстояние от кровли камеры разворота до приконтактного скопления свободного газа составляет до 2,0 м. В этом случае необходима принудительная дегазация пород кровли, так как длина анкерной крепи меньше, чем расстояние до скопления свободного газа.

Из табл. 3 также видно, что ГДЯ в виде внезапных разрушений пород почвы камер разворота автотранспорта, сопровождающиеся газовыделением, в условиях, не прогнозируются как когда II калийный горизонт не подработан, так и при подработке его очистными работами на Третьем калийном пласте.

Результаты оценки возможности развития обрушений пород кровли камер разворота автотранспорта, сопровождающихся газовыделением, позволяют рассмотреть возможность многостадийного обрушения пород кровли при многоярусном расположении приконтактных скоплений свободных газов, находящихся под давлением, величина которого установлена шахтными экспериментальными исследованиями. Для примера рассмотрим возможность многостадийного обрушения пород кровли камеры разворота автотранспорта в условиях подработки очистными работами на Третьем калийном пласте. При этом принимаем следующие ярусы расположения приконтактных скоплений свободных газов в породах кровли:

1 ярус – расстояние до приконтактного скопления 2,0 м, давление свободного газа в приконтактном скоплении 0,212 МПа; 2 ярус – расстояние до приконтактного скопления 3,0 м, давление свободного газа в приконтактном скоплении 0,203 МПа; 3 ярус – расстояние до приконтактного скопления 3,5 м, давление свободного газа в приконтактном скоплении 0,201 МПа; 4 ярус – расстояние до приконтактного скопления 4,0 м, давление свободного газа в приконтактном скоплении 0,200 МПа. Результаты расчетов по оценке возможности развития многостадийного обрушения пород кровли, сопровождающегося газовой выделением, на II калийном горизонте в камерах разворота автотранспорта представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты расчетов по оценке возможности развития многостадийного обрушения пород кровли, сопровождающегося газовой выделением, на II калийном горизонте в камерах разворота автотранспорта

Table 4. Results of calculations to assess the possibility of appearing of multi-stage collapse of roof rocks, accompanied by gas emission, on the II potash horizon in the chambers of the U-turn of vehicles

| Условие Condition | h_r , м/м | P_6 , МПа MPa | P_r , МПа MPa | Результат оценки Result of assessment |
|---|----------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Подработан, кровля Underworked, roof | 2,0/2,0 | 0,198 | 0,212 | $P_6 < P_r$, прогнозируется 1-я стадия predicted stage 1 |
| | 3,0/1,0 | 0,10 | 0,203 | $P_6 < P_r$, прогнозируется 2-я стадия predicted stage 2 |
| | 3,5/0,5 | 0,094 | 0,201 | $P_6 < P_r$, прогнозируется 3-я стадия predicted stage 3 |
| | 4,0/0,5 | 0,094 | 0,200 | $P_6 < P_r$, прогнозируется 4-я стадия predicted stage 4 |

Как видно из табл. 4, при многоярусном расположении приконтактных скоплений свободного газа в породах кровли камер разворота автотранспорта под действием давления свободных газов возможно многостадийное разрушение пород кровли, которое будет продолжаться до тех пор, пока давление свободных газов в приконтактных скоплениях будет превышать силы сопротивления пород кровли разрушению.

Таким образом, в геологических и горнотехнических условиях ведения подготовительных горных работ на II калийном горизонте при отсутствии профилактической дегазации пород кровли в камерах разворота автотранспорта формирование приконтактных скоплений свободных газов может провоцировать

ГДЯ в виде запоздалых внезапных обрушений пород кровли, сопровождающихся газовой выделением.

Выводы

На основании оценки возможности развития газодинамических явлений из кровли и почвы горных выработок на II калийном горизонте в виде внезапных обрушений пород кровли (разрушений пород почвы), сопровождающихся газовой выделением, можно сделать следующие выводы:

1. Результаты оценки возможности развития газодинамического явления из кровли и почвы в одиночных подготовительных выработках с пролетом не более 3,2 м, пройденных на II калийном горизонте, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, свидетельствуют о том, что газодинамические явления в виде внезапных обрушений пород кровли и разрушений пород почвы, сопровождающиеся газовой выделением, не прогнозируются. В одиночных подготовительных выработках, пройденных на II калийном горизонте, не требуется применение профилактической дегазации пород кровли и почвы выработок.
2. Результаты оценки возможности развития запоздалых обрушений пород кровли, сопровождающихся газовой выделением, в камерах разворота автотранспорта не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, свидетельствуют о том, что газодинамические явления в виде внезапных обрушений пород кровли, сопровождающихся газовой выделением, возможны в виде одностадийных (вследствие формирования одного приконтактного скопления свободного газа) и многостадийных (вследствие формирования в породах кровли нескольких приконтактных скоплений свободного газа) разрушений пород кровли. Для предотвращения в камерах разворота автотранспорта запоздалых обрушений пород кровли, сопровождающихся газовой выделением, требуется применение профилактической дегазации пород кровли выработок.
3. Результаты оценки возможности развития запоздалых разрушений пород почвы, сопровождающихся газовой выделением, в камерах разворота автотранспорта, не подработанных и подработанных очистными работами на Третьем калийном пласте, свидетельствуют о том, что газодинамические явления в виде внезапных разрушений пород почвы, сопровождающихся газовой выделением, не прогнозируются. В камерах разворота автотранспорта не требуется применение профилактической дегазации пород почвы выработок.

4. Нестеров Е.А., Иванов О.В., Андрейко С.С. Борьба с газодинамическими явлениями при разработке Верхнекамского и Старобинского месторождений калийных солей // Научные исследования и инновации. – 2010. – Т. 3. – № 4. – С. 34–37.
5. Пласкин М.С. Технологические особенности выполнения гидро-разрыва угольного пласта при проведении подготовительных выработок с целью снижения вероятности проявления газодинамических явлений // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2022. – № 3. – С. 16–22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проскуряков Н.М. Внезапные выбросы породы и газа в калийных рудниках. – М.: Недра, 1980. – 263 с.
2. Николин В.И., Васильчук М.П. Прогнозирование и устранение выбросоопасности при разработке угольных месторождений. – Липецк: Липецкое издательство Роскомпечати, 1997. – 496 с.
3. Полянина Г.Д., Земсков А.Н., Падерин Ю.Н. Технология и безопасность разработки Верхнекамского калийного месторождения. – Пермь: Пермское кн. изд-во, 1990. – 262 с.

6. Wasilewski S. Gas-dynamic phenomena caused by rock mass tremors and rock bursts // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2022. – V. 30. – № 3. – P. 413–420.
7. Hedlund F.H. The extreme carbon dioxide outburst at the Menzengraben potash mine 7 July 1953 // *Safety science*. – 2012. – № 50 (3). – P. 537–553. DOI: 10.1016/j.ssci.2011.10.004.
8. Исследование механизма формирования опасных по газодинамическим явлениям зон в породах калийного горизонта / С.П. Береснев, В.В. Сенюк, В.И. Гончар, С.С. Андрейко, Н.А. Литвиновская // *Горный журнал*. – 2010. – № 8. – С. 31–33.
9. Механизм внезапных выбросов метана в угольных пластах / И.Е. Колесниченко, Е.А. Колесниченко, Е.И. Лобомещенко, Е.И. Колесниченко // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2020. – № 1. – С. 108–120. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-1-0-108-120
10. Квантово-электронные закономерности формирования метаморфических процессов и механизма внезапных выбросов метана в угольных пластах / И.Е. Колесниченко, В.Б. Артемьев, Е.А. Колесниченко, Е.И. Лобомещенко // *Уголь*. – 2020. – № 7 (1132). – С. 42–48 DOI: 10.18796/0041-5790-2020-7-42-48
11. Black D.J. Review of coal and gas outburst in Australian underground coal mines // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2019. – № 29 (6). – P. 815–824. DOI: 10.1016/j.ijmst.2019.01.007
12. Андрейко С.С., Иванов О.В., Литвиновская Н.А. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений из почвы при проходке подготовительных выработок в подработанном массиве соляных пород. – Пермь: Изд-во Перм. Нац. Исслед. Политехн. Ун-та, 2015. – 159 с.
13. Rong Z.H., Zhu Z.J. Optimization scheme in mining in hope to protect the ultra-thick suberect coal seams off the potential rock burst risks // *Journal of Safety and Environment*. – 2019. – № 19. – P. 1182–1191.
14. Evaluation of rockburst hazard under abandoned mine workings / D. Chlebowski, Z. Burtan, A. Zorychta // *Arch. Min. Sci.* – 2018. – № 63. – P. 687–699. DOI: 10.24425/123691
15. The current situation and prevention and control countermeasures for typical dynamic disasters in kilometer-deep mines in China / X. Chen, L. Li, L. Wang, L. Qi // *Safety science*. – 2019. – № 115. – P. 229–236. DOI: 10.1016/J.SSCI.2019.02.010
16. Gas and dolomite outbursts in ore mines—analysis of the phenomenon and the energy balance / K. Koziel, N. Skoczylas, K. Soroko, S. Gola // *Energies*. – 2020. – V. 13 (11). – 2999. DOI: 10.3390/en13112999
17. Ковалев О.В., Ливенский В.С., Былино Л.В. Особенности безопасной разработки калийных месторождений. – Минск: Польша, 1982. – 96 с.
18. Проскураков Н.М., Ковалев О.В., Мещеряков В.В. Управление газодинамическими процессами в пластах калийных руд. – М.: Недра, 1988. – 239 с.
19. Проскураков Н.М. Управление состоянием массива горных пород. – М.: Недра, 1998. – 391 с.
20. Андрейко С.С., Лялина Т.А. Оценка возможности развития газодинамических явлений в виде внезапных разрушений пород почвы горных выработок, сопровождающихся газовыделением, в условиях южной части Верхнекамского месторождения // *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2013. – Т. 12. – № 7. – С. 107–115.

Поступила: 20.06.2022 г.

Прошла рецензирование: 30.11.2022 г.

Информация об авторах

Андрейко С.С., доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией геотехнологических процессов и рудничной газодинамики Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук – филиал «Горный институт Уральского отделения Российской академии наук».

Литвиновская Н.А., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории геотехнологических процессов и рудничной газодинамики Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук – филиал «Горный институт Уральского отделения Российской академии наук».

Папулов А.С., инженер лаборатории геотехнологических процессов и рудничной газодинамики Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук – филиал «Горный институт Уральского отделения Российской академии наук».

UDC 622.831.322

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF APPEARING OF GAS-DYNAMIC PHENOMENA ON THE II POTASH HORIZON OF THE STAROBINSKY POTASH SALT DEPOSIT

Sergey S. Andreyko¹,
ssa@mi-perm.ru

Natalia A. Litvinovskaya¹,
nlitvinovskaya@mail.ru

Artem S. Papulov¹,
aspapulov@gmail.com

¹ Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – branch of the Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 78A, Sibirskaya street, Perm, 614007, Russia.

The relevance of the study is dictated by the need to ensure the safety of mining operations and at the same time to minimize the monetary and time costs of degassing sole and roof rocks. Having assessed the possibility of the appearing of a gas dynamic phenomenon depending on different conditions of mining, it is possible to identify those areas where special measures are really required to prevent gas dynamic phenomena. This kind of division of the productive formation into sections according to the danger of appearing of gas dynamic phenomena allows a differentiated approach to ensuring the safety of mining operations without unnecessary financial costs.

Objective: to assess the possibility of the appearing of gas dynamic phenomena from the sole and roof rocks of mine workings in various mining and technological conditions during the development of reserves of the II potash horizon; form recommendations for mining operations in places where it is possible to develop gas dynamic phenomena.

Object: free gases of clay contacts of the II potash horizon.

The research method consists in comparing the pressure of free gas in the rock mass with the bearing capacity of the rock layer between the center of the gas dynamic phenomenon and the roof/sole of the mine. The method takes into account the width of the workings, the distance from the roof/sole to the accumulation of free gas, the pressure of free gas, the strength properties of rocks, the geostatic component.

Results. The assessment of the possibility of appearing of gas dynamic phenomena is made in both types of mine workings, with a roof span of 3,2 m, and in places of extensions where the roof span reached 6,0 m. During the assessment, it was taken into account whether the area in question was underworked by mine workings below or not. The assessment was carried out for different gas-saturated layers. As a result of the analysis, it was found out that gas dynamic phenomena are not predicted for sole rocks, regardless of the geotechnological situation and the width of the workings. Degassing of sole rocks of advanced workings of the II potash horizon is not required. As a result of the assessment of the possibility of gas-dynamic phenomena appearing from the roof rocks of 3,2 m wide workings, it was shown that gas dynamic phenomena from the roof rocks are not expected and preventive measures for degassing are not required. The assessment of the possibility of gas dynamic phenomena appearing from the roof of the chambers of the U-turn of vehicles showed that in the places of crossing of working, in the extensions of workings, a belated gas dynamic phenomenon from the roof of the mine working is possible. In these places, degassing of roof rocks is necessary. The depth of the degassing boreholes should be at least 2,0 m.

Key words:

gas dynamic phenomena, gas content, gas dynamic characteristics, potash mine, conditions for appearing of gas dynamic phenomena.

REFERENCES

1. Proskuryakov N.M. *Vnezapnyye vybrosy porody i gaza v kaliynykh rudnikakh* [Sudden emissions of rock and gas in potash mines]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 263 p.
2. Nikolin V.I., Vasilchuk M.P. *Prognozirovanie i ustranenie vybrosopasnosti pri razrabotke ugolnykh mestorozhdeniy* [Forecasting and elimination of outburst hazards in the development of coal deposits]. Lipetsk, Roskompechaty Publ, 1997. 496 p.
3. Polyamina G.D., Zemskov A.N., Paderin Yu.N. *Tekhnologiya i bezopasnost razrabotki Verkhnekamskogo kaliynogo mestorozhdeniya* [Technology and safety of development of the Verkhnekamskoe potash deposit]. Perm, Perm Publ. House, 1990. 262 p.
4. Nesterov E.A., Ivanov O.V., Andreiko S.S. *Borba s gazodinamicheskimi yavleniyami pri razrabotke Verkhnekamskogo i Starobinskogo mestorozhdeniy kaliynykh soley* [The control of gas dynamic phenomena in the development of Verkhnekamskoe and Starobinskoe potash salt deposits]. *Nauchnye issledovaniya i innovatsii*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 34–37.
5. Plaksin M.S. Technological features of a coal seam hydraulic fracturing during development opening heading in order to reduce gas dynamic phenomena manifestation probability. *Bulletin of the Scientific Center for Work Safety in the Coal Industry*, 2022, no. 3, pp. 16–22. In Rus.
6. Wasilewski S. Gas-dynamic phenomena caused by rock mass tremors and rock bursts. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2022, vol. 30, no. 3, pp. 413–420.
7. Hedlund F.H. The extreme carbon dioxide outburst at the Menzengraben potash mine 7 July 1953. *Safety science*, 2012, no. 50 (3), pp. 537–553. DOI: 10.1016/j.ssci.2011.10.004
8. Beresnev S.P., Senyuk V.V., Gonchar V.I., Andreiko S.S., Litvinovskaya N.A. Research of the mechanism forming the zones that are dangerous on gas and dynamic phenomena in the first potash level rocks. *Gornyi Zhurnal*, 2010, no. 8, pp. 31–33. In Rus.
9. Kolesnichenko I.E., Kolesnichenko E.A., Lyubomishchenko E.I., Kolesnichenko E.I. Mechanism of methane outbursting in coal seams. *Mining Inf. Anal. Bull.*, 2020, no. 1, pp. 108–120. In Rus. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-1-0-108-120.
10. Kolesnichenko I.E., Artemiev V.B., Kolesnichenko E.A., Lubomishchenko E.I. Quantum-electron laws of the formation of metamorphic processes and the mechanism of sudden methane emissions in coal seams. *Ugol*, 2020, no. 07, pp. 42–48. In Rus.
11. Black D.J. Review of coal and gas outburst in Australian underground coal mines. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, no. 29 (6), pp. 815–824. DOI: 10.1016/j.ijmst.2019.01.007
12. Andreyko S.S., Ivanov O.V., Litvinovskaya N.A. *Prognozirovanie i predotvrashchenie gazodinamicheskikh yavleniy iz pochvy pri*

- prokhodke podgotovitelnykh vyrabotok v podrobotanom massive solyanykh porod* [Forecasting and prevention of gas dynamic phenomena from the sole rocks during the mining of advanced workings in an underworked massif of salt rocks]. Perm, Perm. National Research Polytechnic University Publ. House, 2015. 159 p.
13. Rong Z.H., Zhu Z.J. Optimization scheme in mining in hope to protect the ultra-thick suberect coal seams off the potential rock burst risks. *Journal of Safety and Environment*, 2019, no. 19, pp. 1182–1191.
 14. Chlebowski D., Burtan Z., Zorychta A. Evaluation of rockburst hazard under abandoned mine workings. *Arch. Min. Sci.*, 2018, no. 63, pp. 687–699. DOI: 10.24425/123691
 15. Chen X., Li L., Wang L., Qi L. The current situation and prevention and control countermeasures for typical dynamic disasters in kilometer-deep mines in China. *Safety science*, 2019, no. 115, pp. 229–236. DOI: 10.1016/j.ssci.2019.02.010
 16. Kozieł K., Skoczylas N., Soroko K., Gola S. Gas and dolomite outbursts in ore mines – analysis of the phenomenon and the energy balance. *Energies*, 2020, no. 13 (11), 2999. DOI: 10.3390/en13112999
 17. Kovalev O.V., Livensky V.S., Bylino L.V. *Osobennosti bezopasnoy razrabotki kaliynykh mestorozhdeniy* [Features of safe development of potash deposits]. Minsk, Polymya Publ., 1982. 96 p.
 18. Proskuryakov N.M., Kovalev O.V., Meshcheryakov V.V. *Upravlenie gazodinamicheskimi protsessami v plastakh kaliynykh rud* [Control of gas-dynamic processes in potash ore formations]. Moscow, Nedra Publ., 1988. 239 p.
 19. Proskuryakov N.M. *Upravlenie sostoyaniem massiva gornykh porod* [Management of the state of the rock mass]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 391 p.
 20. Andreiko S.S., Lyalina T.A. Otsenka vozmozhnosti razvitiya gazodinamicheskikh yavleniy v vide vnezapnykh razrusheniy porod pochvy gornykh vyrabotok, soprovozhdayushchikhsya gazovydeleniem, v usloviyakh yuzhnoy chasti Verkhnekamskogo mestorozhdeniya [Assessment of the possibility of the appearing of gas-dynamic phenomena in the form of sudden destruction of the rocks of the sole of mine workings, accompanied by gas emissions, in the conditions of the southern part of the Verkhnekamskoye field]. *Bulletin of PNIPU. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2013, vol. 12, no. 7, pp. 107–115.

Received: 20 June 2022.

Reviewed: 30 November 2022.

Information about the authors

Sergey S. Andreyko, Dr. Sc., professor, head of the Laboratory of Geotechnological Processes and Mine Gas Dynamics, Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – branch of the Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Natalia A. Litvinovskaya, Dr. Sc., researcher, Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – branch of the Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Artem S. Papulov, engineer, Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – branch of the Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 556.314

КОНЦЕНТРАЦИИ И ИСТОЧНИКИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕК СЕВЕРНЫХ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Волкова Наталья Андреевна^{1,2},
Volkovana@ipgg.sbras.ru

Иванова Ирина Сергеевна¹,
IvanovaIS_1986@mail.ru

Соколов Денис Александрович^{1,3},
sokolovdenis@mail.ru

Колубаева Юлия Викторовна¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Чуйкина Дарья Ивановна¹,
ChuykinaDI@ipgg.sbras.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

³ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8/2.

Актуальность. На территории Западной Сибири сосредоточены огромные запасы как пресных вод, так и углеводородов, добыча и разработка которых увеличивается с каждым годом. Нефть является одним из главных факторов экологического риска для природных экосистем Севера. Среди компонентов нефти выделяются полициклические ароматические углеводороды, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и оказывающими негативное влияние на природные экосистемы. Однако источников поступления в окружающую среду данных органических поллютантов достаточно много, в том числе они могут быть как природного, так и антропогенного происхождения. Актуальность исследования содержания и состава данных компонентов обусловлена не только их токсичностью, но и их устойчивостью к химической и биологической трансформации, высокой миграционной активностью и способностью к накоплению в природных средах.

Целью данного исследования являлось изучение индивидуального состава и особенностей распределения полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек, установление возможных источников поступления полициклических ароматических углеводородов в водные объекты Арктической зоны Западной Сибири.

Объекты: речные воды и донные отложения, отобранные из 8 водотоков на территории Ямало-Ненецкого автономного округа. Объекты были выбраны таким образом, чтобы охватить реки различного порядка в пределах водосборных бассейнов основных рек ЯНАО.

Методы. Содержание и индивидуальный состав полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек определялось в лаборатории физико-химических исследований керн и пластовых флюидов Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (Томск) с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Статистическая обработка полученных данных проводилась при помощи пакетов программ Microsoft Office Excel и PAST V2.17.

Результаты. Изучены особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных территорий Западной Сибири. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в речных водах ЯНАО изменяется от 292,8 до 1098,0 нг/л. Минимальное содержание полициклических ароматических углеводородов, представленных в основном низкомолекулярными соединениями (главным образом фенантrenom), связанными с наземной высшей растительностью, установлено в р. Маханяд-Пусьяха, являющейся притоком р. Надым. Наибольшая концентрация изучаемых соединений, представленных в основном высокомолекулярными полициклическими ароматическими углеводородами, идентифицирована в воде р. Апоку-яха, опробованной вблизи разрабатываемых месторождений и относящейся к водосборному бассейну р. Пур. Источники идентифицированных соединений в данной пробе могут быть связаны как с петрогенными, так и пирогенными процессами. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях изменяется от 1900 до 20000 мкг/кг, что обусловлено наличием не только природного, но и антропогенного загрязнения. Максимальная концентрация данных соединений выявлена в донных отложениях р. Апоку-яха. При использовании статистического анализа были установлены индексы, диагностирующие источники ПАУ: для вод пригодными для идентификации источников полициклических ароматических углеводородов являются Flu/Pyr и $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$, для донных отложений рек ЯНАО – соотношения $BaA/(BaA+Chr)$, $Phen/(Phen+Chr)$ и $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$. На основе полученных данных установлено, что в реки полициклические ароматические углеводороды поступают, как правило, из природных источников. Вероятные источники поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения можно разделить на несколько групп: сжигание нефти, процессы горения, а также смешанные источники. Полициклические ароматические углеводороды, идентифицированные в воде и донных отложениях р. Апоку-яха, имеют антропогенный генезис. Проведенная экологическая оцен-

ка состояния рек, основанная на расчетах коэффициента опасности полициклических ароматических углеводородов и коэффициента донной аккумуляции, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов. Установлено, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет наиболее активная добыча углеводородного сырья.

Ключевые слова:

полициклические ароматические углеводороды, речные воды – донные отложения, источники, высокоэффективная жидкостная хроматография, Западная Сибирь.

Введение

На территории Российской Федерации сосредоточены огромные запасы водных ресурсов, однако более 90 % общего объема речного стока приходится на северные территории Европейской части, а также Сибири и Дальнего Востока. В Западной Сибири сосредоточены запасы не только пресных вод, но и углеводородов, добыча и разработка которых увеличивается с каждым годом. Более 500 месторождений, эксплуатируемых на территории Западной Сибири, являются источниками нефтяных загрязнений природных сред. Установлено, что воды большинства рек на территории нефтедобывающих комплексов загрязнены нефтепродуктами, фенолами [1, 2]. Объемы органических поллютантов, поступающих в природу при освоении нефтегазовых месторождений, делают данный вид загрязнения особенно актуальным для северных территорий Западной Сибири. В связи с этим экологические проблемы северных территорий становятся все более актуальными, поскольку природные факторы и интенсивная хозяйственная деятельность человека оказывают значительное влияние на экосистемы северных районов [3, 4].

Нефть – один из основных компонентов, способствующих загрязнению природных экосистем Севера. В ее состав входят токсичные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – большая группа органических соединений, структуру которых образуют два и более ароматических кольца. Данные соединения устойчивы к химической и биологической трансформации и характеризуются высокой миграционной активностью. Так, попадая в водоемы, ПАУ сорбируются взвешенными частицами, оседают и накапливаются в донных отложениях, что способствует включению ПАУ в пищевые цепи гидробионтов, а также может привести к вторичному загрязнению вод водоемов [5].

Актуальность исследования содержания и состава данных компонентов заключается в том, что некоторые индивидуальные ПАУ, а также продукты их деградации и биотрансформации обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, оказывающими негативное влияние на природные экосистемы [6–9]. Однако их содержание в водах не регламентируется российским законодательством, за исключением бенз(а)пирена и нафталина [10, 11]. В питьевых водах установлены ПДК на уровне 10 мкг/л для нафталина и 10 нг/л для бенз(а)пирена [10], в водах рыбохозяйственного значения нормируется лишь нафталин (4 мкг/л) [11]. Для донных отложений в отличие от природных вод нормативы содержания индивидуальных ПАУ отсутствуют, существуют лишь нормы для бенз(а)пирена в почве – 0,02 мг/кг [10]. Авторами данного исследования также проводилось изучение

распределения ПАУ в почвах Крайнего Севера, результаты которого представлены в [4, 12].

Источники поступления ПАУ в окружающую среду достаточно многочисленны и имеют как природное (естественное), так и антропогенное (техногенное) происхождение. К природным источникам относят лесные пожары и горение торфа (пирогенные источники), биохимическую и абиогенную трансформацию органического сырья (биогенные), приток нефти с нижележащих горизонтов (петрогенные) [13]. Также в естественных условиях может протекать высокотемпературный синтез ПАУ, следствием чего является поступление в окружающую среду пирогенных полиаренов, образующихся при относительно высоких температурах до 650–690 °С [14].

К антропогенными источниками относятся такие процессы, как сжигание ископаемого топлива, автомобильные выбросы (пирогенные источники), разливы нефти и продуктов ее переработки (петрогенные источники). В высоких широтах и при низких температурах Арктики процессы осаждения становятся более значительными, чем испарение [15], способствуя суммарному осаждению ПАУ в поверхностные воды, почвы и отложения.

ПАУ природного и антропогенного происхождения существенно различаются по составу, что позволяет определить их источники поступления в экосистемы. Природные ПАУ представлены в основном петрогенными 2-3-ядерными соединениями (нафталин, фенантрен) и их алкилированными соединениями. ПАУ антропогенного происхождения представлены преимущественно пирогенными 4-6-ядерными соединениями с незамещенной структурой. Флуорантен, пирен и антрацен могут использоваться как маркеры процессов горения угля [4, 16]. Бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен и бенз(ghi)перилен также упоминаются как маркеры выбросов при горении бензинового и дизельного топлива [17].

Цель данного исследования – изучение особенностей распределения ПАУ и их индивидуального состава в воде и донных отложениях рек, установление возможных источников поступления ПАУ в водные объекты Арктической зоны Западной Сибири.

Объекты и методы исследования

Площадь Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) составляет 769,3 тыс. км², где более 17 % покрыто водными объектами (озерами и болотами). Речная сеть представлена в основном малыми реками и ручьями, питание которых в основном происходит за счет снеговых осадков, а также за счет болотно-грунтовых вод [18]. Наиболее крупными реками являются Обь, Таз, Надым и Пур.

В сентябре 2020 г. на территории ЯНАО были проведены экспедиционные работы, в результате которых были отобраны воды и донные отложения из восьми рек, которые относятся к большим рекам –

Таз (983), Пур (1005); средним – Тьяха (1018); и малым – Халытахояха (990), Лимбяха (999), Ханмей (1008), Маханяд-Пусьяха (1017), Апоку-яха (1029). Схема отбора проб представлена на рис. 1.

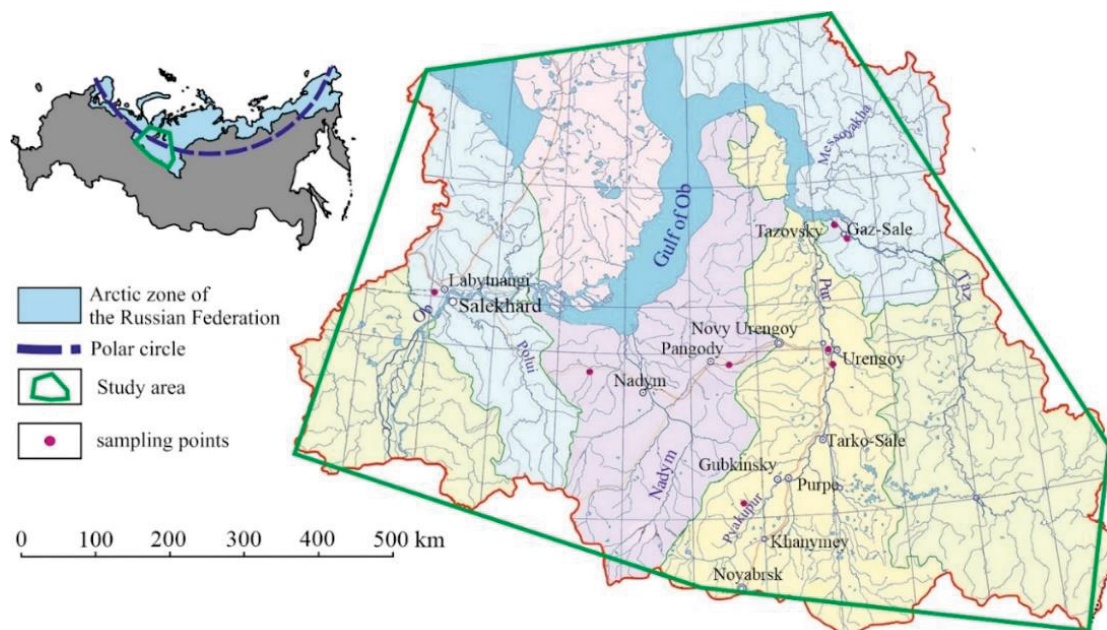


Рис. 1. Схема отбора проб речных вод и донных отложений на территории ЯНАО

Fig. 1. Scheme of sampling of surface waters and bottom sediments on the territory of the Yamalo-Nenets Autonomous District (YaNAD)

Для изучения ПАУ пробы воды отбирались в стеклянные емкости объемом 1 л, предварительно трижды промытые исследуемой водой, консервировались гексаном. До момента доставки в лабораторию пробы воды хранились в защищенном от света месте при температуре около 4 °С. Пробы донных отложений, представленных во всех водотоках песком (за исключением пробы, отобранной из р. Апоку-яха, донные отложения которой сложены торфом), отбирались дночерпателем с ненарушенного поверхностного слоя отложений (глубина 0–10 см) и хранились в замороженном состоянии.

Определение содержания ПАУ в речной воде проводили в соответствии с действующей методикой, допущенной для целей государственного экологического контроля [19]. Экстракцию ПАУ проводили с использованием гексана. Полученный экстракт упаривали до едва заметных следов гексана, далее доводили объем до 1 мл ацетонитрилом [4]. Пробы донных отложений были высушены при комнатной температуре (не более 25 °С), растерты в ступе до мелкого порошка и просеяны через сито. Экстракцию ПАУ из донных отложений проводили по методике [20]. Навеску пробы (10 г) трижды экстрагировали смесью гексана и ацетонитрила, взятых в соотношении 10:1. Экстракты отфильтровывали и концентрировали на вакуумном роторном испарителе до объема 0,5 мл. Далее полученный экстракт очищали методом тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия и доводили объем исследуемого образца до 1 мл ацетонитрилом [4].

Аналитические работы выполнялись в лаборатории физико-химических исследований керн и пластовых флюидов Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (г. Томск) с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu LC-20 с диодно-матричным и флуоресцентным детектором. Разделение проводилось на обращенно-фазовой колонке 15×4,6 мм SupelcoSil LC-PAH, фаза C₁₈, размер частиц 5 мкм. В качестве элюента использовали ацетонитрил (1 сорт) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил/вода=(50:50)–(100:0) первые 20 минут, 100 % ацетонитрила с 20-й по 40-ю минуту анализа. Скорость потока растворителя – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 20 мкл, рабочая температура колонки – 40 °С. Время анализа в выбранных условиях составляло 32 минуты. Спектры снимали в интервале 190–500 нм, для количественного определения сигнал регистрировали на длине волны 254 нм. Идентификацию и расчет концентраций ПАУ в исследуемых образцах проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровку прибора проводили с использованием государственных стандартных образцов индивидуальных ПАУ («Экротхим») и их смесей. В пробах речных вод и донных отложениях были количественно определены в порядке выхода на хроматограммах следующие индивидуальные ПАУ: нафталин (*Naph*), 2-метилнафталин (*2-MeNaph*), флуорен (*Flu*), фенантрен (*Phen*), антрацен (*Antr*), флуорантен (*Flt*), пирен (*Pyr*), бенз(а)антрацен (*BaA*), хризен

(Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,һ)антрацен (DBA) [4].

Статистическая обработка данных проводилась при помощи пакетов программ Microsoft Office Excel и PAST V2.17. При проведении статистической обработки к пробам были добавлены буквы: В – образец воды, Д – образец донных отложений, поскольку и пробы воды, и пробы донных отложений имели одинаковую нумерацию. Методы многомерного анализа данных использовались применительно к процентному соотношению ПАУ, так как суммарное содержание и концентрации идентифицированных соединений ПАУ в исследуемых образцах различались на несколько порядков. Для проведения кластерного анализа был использован коэффициент близости Евклидово расстояние, который позволил разделить исследуемые объекты на группы по составу ПАУ. Также был использован алгоритм одиночной связи (метод ближайшего соседа). С целью выявления индивидуальных ПАУ, определяющих характерные для рассматриваемых объектов диагностические соотношения, был использован метод главных компонент.

Результаты и обсуждение

Исследуемые речные воды, минерализация которых минимальная в водах малых рек, а максимальная – в водах крупных рек, являются ультрапресными. Значения рН вод также характеризуются значительным разбросом: от кислых до более щелочных. В химическом составе преобладает гидрокарбонат-ион и кальций, редко появляется натрий и магний. По сравнению с болотными и озерными водами региона, речные воды характеризуются наиболее низкими концентрациями Сорг. Более подробно химический со-

став речных вод и содержание в них растворенных органических веществ описаны в работах [21–23]. Помимо гумусовых кислот, в природных водах имеется ряд других органических соединений, в том числе и канцерогенные ПАУ, изучению которых посвящена данная работа.

Распределение ПАУ в речных водах ЯНАО. Содержание ПАУ в водной среде зависит от их молекулярной массы и физико-химических свойств. Известно, что низкомолекулярные ПАУ обладают более высокой растворимостью в ультрапресных и пресных водах, которая повышается при увеличении температуры [24, 25]. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в речных водах ЯНАО изменяется от 292,8 до 1098,0 нг/л при среднем значении 753,7 нг/л. Минимальное содержание ПАУ установлено в р. Маханяд-Пусьяха (1017), относящейся к водосборному бассейну р. Надым (рис. 2, а). Среди рассматриваемых водотоков данная река относится к средним. В индивидуальном составе ПАУ речных вод присутствуют низкомолекулярные 2-3-ядерные соединения (от 116,1 до 427,0 нг/л), представленные преимущественно фенантреном (табл. 1, рис. 2, б), происхождение которого связано с наземной высшей растительностью. Однако в пробах воды, отобранных из рек, находящихся вблизи разрабатываемых месторождений, – р. Лимбяха (999) и р. Тыяха (1018), преобладающими соединениями являются нафталин, 2-метилнафталин, флуорантен, что можно объяснить их высокой растворимостью в воде [26]. Природа образования этих соединений может быть связана как с петрогенными, так и пирогенными про-

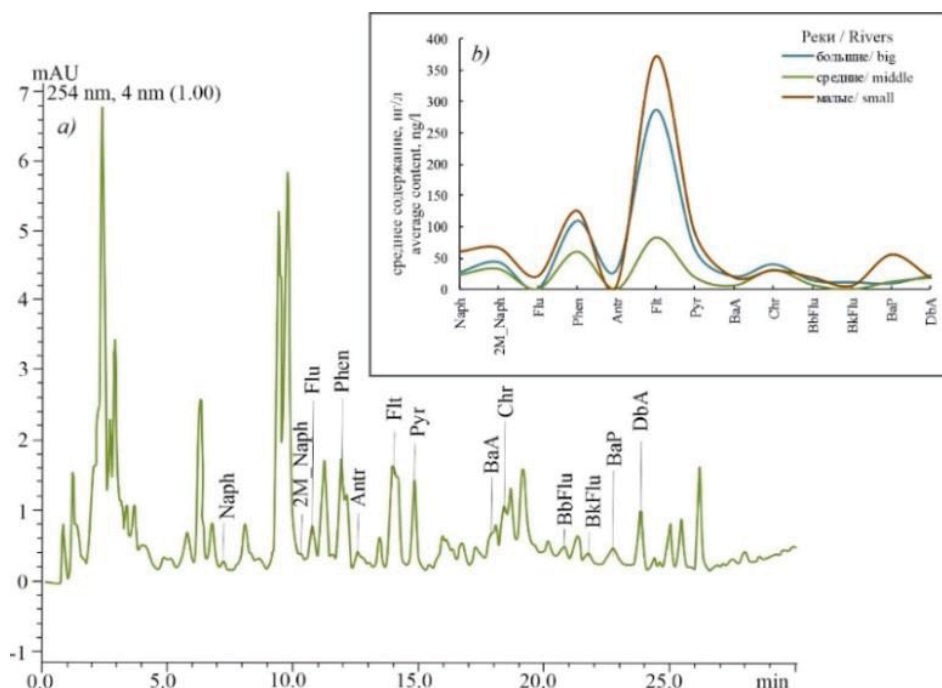


Рис. 2. Хроматограмма экстракта воды р. Маханяд-Пусьяха (а) и среднее содержание ПАУ в речных водах (б) ЯНАО
Fig. 2. Chromatogram of extract from water of r. Makhanyad-Pusyakha (a) and the average content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river waters (b) in YaNAD

Наибольшая концентрация изучаемых соединений (Σ ПАУ, табл. 1) идентифицирована в воде р. Апоку-яха (1029) – малого притока р. Пякупур, относящегося к водосборному бассейну р. Пур, воды которой ха-

рактеризуются минимальным значением минерализации. В целом отмечена тенденция снижения суммарного содержания ПАУ с ростом общей минерализации.

Таблица 1. Содержание индивидуальных ПАУ в речных водах ЯНАО, нг/л

Table 1. Content of individual PAHs in the river waters of the YaNAD, ng/l

| Соединения/Compounds | 990 | 983 | 999 | 1005 | 1008 | 1018 | 1017 | 1029 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Naph | 41,4 | 27,2 | 118,9 | 24,9 | 34,5 | 73,7 | 23,1 | 29,1 |
| 2-MeNaph | – | 85,6 | 146,5 | – | 10,5 | 172,4 | 32,7 | – |
| Flu | – | – | 69,7 | – | 31,1 | – | – | – |
| Phen | 71,2 | 131,7 | 91,8 | 85,7 | 99,4 | 115,6 | 60,4 | 247,5 |
| Antr | 20,3 | 46,4 | – | 13,0 | – | – | – | – |
| Flt | 603,8 | 168,1 | 76,5 | 404,9 | 433,8 | 176,3 | 83,0 | 570,4 |
| Pyr | 39,1 | 36,9 | 207,4 | 89,7 | 41,1 | 101,8 | 19,2 | 57,0 |
| BaA | 38,0 | 39,8 | 9,7 | – | 5,2 | 14,7 | 6,0 | 23,7 |
| Chr | 28,6 | 60,2 | 14,8 | 17,9 | 44,4 | 22,1 | 30,9 | 38,7 |
| BbF | 11,5 | 26,2 | 56,7 | – | 8,6 | – | 6,7 | 13,0 |
| BkF | 9,9 | 21,2 | – | – | 5,8 | – | – | 10,1 |
| BaP | 14,1 | 17,3 | 37,4 | – | 31,5 | 82,8 | 12,1 | 108,6 |
| DBA | – | 43,1 | 19,0 | – | 37,0 | 30,7 | 18,8 | – |
| Σ HM ПАУ/ Σ BM ПАУ/LMW PAHs/ HMW PAHs ratio | 0,2 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,3 | 0,8 | 0,7 | 0,3 |
| Σ ПАУ/ Σ ПАHs | 878,0 | 703,5 | 848,4 | 636,2 | 782,8 | 790,1 | 292,8 | 1098,0 |

Примечание: «–» соединение отсутствует; нафталин (Naph), 2-метилнафталин (2-MeNaph), флуорен (Flu), фенантрен (Phen), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), антрацен (Antr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbFlu), бенз(к)флуорантен (BkFlu), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,һ)антрацен (DBA).

Note: «–» no chemical compound; naphthalene (Naph), 2-methylnaphthalene (2-MeNaph), fluorene (Flu), phenanthrene (Phen), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), anthracene (Antr), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenz(a,h)anthracene (DBA).

Наибольшую опасность для водных экосистем представляют высокомолекулярные четырехшестишестидерные ПАУ (BM ПАУ) [27], наличие которых считается показателем техногенного загрязнения. Большая часть высокомолекулярных ПАУ способствует развитию мутагенных и тератогенных процессов в живых организмах. Для природных вод среди ПАУ выделяют сильно канцерогенные (бензфлуорантен, бенз(а)пирен), слабо канцерогенные (бензперилен и фениленпирен) и токсичные углеводороды (флуорантен и бензфлуорантен) [4]. В исследуемых речных водах в основном обнаружены BM ПАУ, доля которых составляет от 50 до 85 % и варьируется в пределах 176,7–821,4 нг/л. Максимальные концентрации BM ПАУ установлены в р. Апоку-яха (1029) и в

р. Халытахояха (990). Преобладающими соединениями являются флуорантен и пирен, которые образуются в основном при протекании пиролитических процессов.

Распределение ПАУ в донных отложениях рек ЯНАО. Общее содержание ПАУ в донных отложениях существенно варьирует (от 1900 до 20000 мкг/кг), что может быть обусловлено как разнообразием естественных источников ПАУ (влияние верховых и низинных болот, а также продуктов разложения древесной и травяной растительности), так и наличием антропогенных источников, связанных с добычей нефти и газа на исследуемой территории (табл. 2, рис. 3, а, б). Значения средних концентраций в 1,4 раза превышают значения медианных, что также свидетельствует о наличии аномальных концентраций ПАУ.

Таблица 2. Содержание индивидуальных ПАУ в донных отложениях, мкг/кг

Table 2. Content of individual PAHs in the river bottom sediments, μ g/kg

| Соединения/Compounds | 990 | 983 | 999 | 1005 | 1008 | 1018 | 1017 | 1029 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Naph | 64,5 | – | – | 139,7 | – | 63,9 | 158,4 | 930,5 |
| 2-MeNaph | 12,4 | – | – | 16,4 | – | 18,7 | 187,2 | 933,4 |
| Flu | 46,8 | 440,3 | 571,6 | 546,8 | 238,8 | 549,3 | 442,0 | 504,4 |
| Phen | 943,7 | 1157,1 | 890,5 | 1666,0 | 683,4 | 1853,1 | 848,9 | 1950,5 |
| Antr | 17,7 | – | 70,1 | – | 29,2 | 127,6 | 74,3 | 68,1 |
| Flt | 169,0 | 1158,7 | 595,9 | 2179,5 | 416,8 | 1464,3 | 289,4 | 1992,5 |
| Pyr | 218,7 | 396,2 | 274,9 | 458,8 | 63,4 | 741,1 | 236,6 | 514,9 |
| BaA | 136,3 | 191,1 | 87,6 | 51,0 | 93,6 | 133,0 | 56,6 | 86,0 |
| Chr | 226,7 | 628,3 | 235,9 | 379,9 | 336,2 | 262,1 | 299,3 | 13,3 |
| BbF | 13,5 | 256,1 | – | 231,6 | 46,3 | 145,1 | 63,6 | 153,0 |
| BkF | 56,7 | 53,9 | – | 131,9 | 18,6 | 59,9 | 115,9 | 41,4 |
| BaP | 154,6 | – | 29,1 | 1647,6 | – | – | – | 12249,4 |
| DBA | 58,2 | 1317,7 | 13,8 | 158,6 | 47,6 | 279,2 | 287,7 | – |
| Σ HM ПАУ/LMW PAHs | 1085,2 | 1597,4 | 1532,1 | 2368,9 | 951,4 | 2612,6 | 1710,8 | 4386,9 |
| Σ BM ПАУ/HMW PAHs | 1033,7 | 4002,1 | 1237,1 | 5238,8 | 1022,4 | 3084,7 | 1349,0 | 15050,5 |
| Σ ПАУ/Total PAHs | 2118,9 | 5599,4 | 2769,2 | 7607,7 | 1973,9 | 5697,2 | 3059,8 | 19437,3 |

Примечание: «–» соединение отсутствует/Note: «–» no chemical compound.

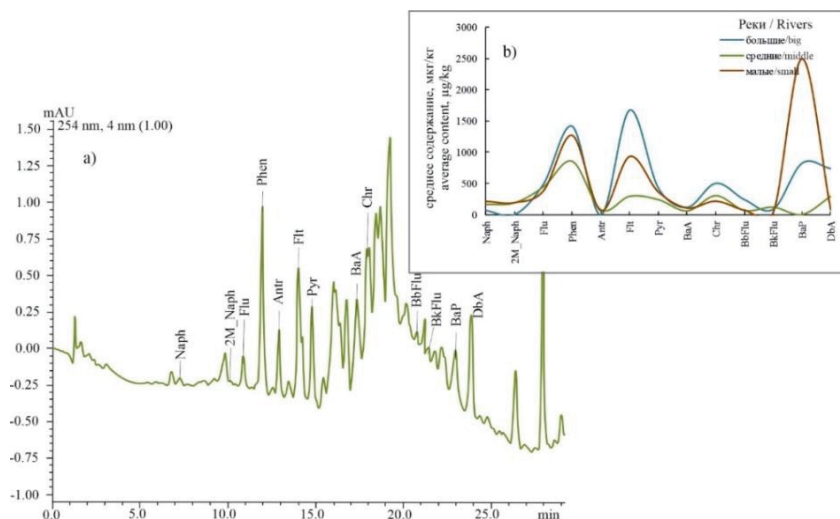


Рис. 3. Хроматограмма экстракта донных отложений р. Маханяд-Пусьяха (а) и среднее содержание ПАУ в донных отложениях (б) рек ЯНАО

Fig. 3. Chromatogram of extract from bottom sediments of r. Makhanyad-Pusyakha (a) and the average content of PAHs in river bottom sediments (b) in YaNAD

В то же время при анализе индивидуальных ПАУ отмечается, что средние и медианные значения остаются на одном уровне для Flu, Phen, Antr, Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF и BkF; отличаются от 2,5 до 10 раз для Naph, 2-МеNар и DBA, что может быть обусловлено наличием загрязнения пластовыми водами; более чем на два порядка отличаются для BaP. Последнее служит подтверждением проявления антропогенного загрязнения.

Содержание низкомолекулярных (НМ) полициклических углеводородов (нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, антрацен) в образцах донных отложений определено в диапазоне от 951,4 до 4386,9 мкг/кг, преобладают фенантрен и флуорантен. Наиболее высокая концентрация НМ ПАУ обнаружена в донных отложениях р. Апоку-яха (1029) – 4386,9 мкг/кг. Общее содержание высокомолекулярных (ВМ) ПАУ в донных отложениях рек варьирует от 1022,4 до 15050,5 мкг/кг. Практически во всех образцах среди ВМ соединений преобладает флуорантен. По литературным данным, это соединение образуется в основном в результате протекания пирогенных процессов (исключение составляют реки Хальтахояха и Апоку-яха). В первом случае доминируют пирен и хризен, а во втором зафиксировано максимальное содержание бенз(а)пирена. Максимальная концентрация ВМ ПАУ

выявлена в донных отложениях р. Апоку-яха – 15050,5 мкг/кг.

Статистическая обработка результатов оценки содержания ПАУ в водах и донных отложениях рек ЯНАО. ПАУ широко распространены в природных средах, что обусловлено их образованием при протекании как природных, так и техногенных процессов. Для идентификации источников данных соединений были введены маркеры и индикаторные соотношения, рассчитываемые по концентрациям индивидуальных ПАУ [28]. На основе полученных соотношений можно сделать вывод об основных антропогенных источниках загрязнения водных объектов.

На основе кластерного анализа, который проводился с использованием индекса Евклидова расстояния и метода одиночной связи (ближайшего соседа), было выделено две группы объектов: воды и донные отложения (рис. 4). При этом был обособлен образец донных отложений с максимальной концентрацией ПАУ (1029Д). В группе донных отложений более близкую связь между собой продемонстрировали пробы 1008Д и 1018Д. В группе водных проб 1005В и 1008В, а также 1018В и 1017В.

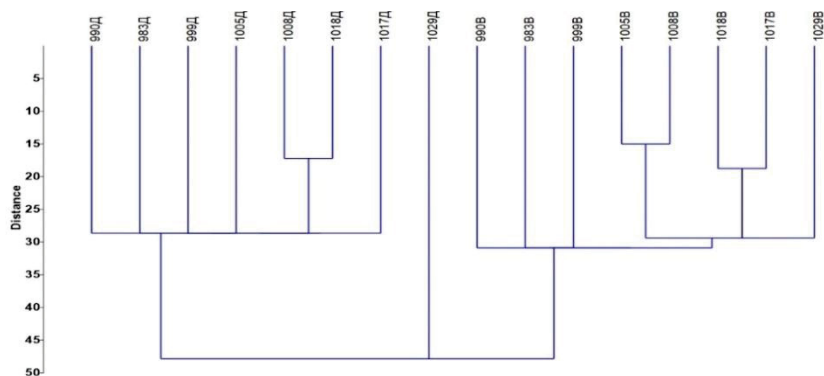


Рис. 4. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (индекс Евклида, метод одиночной связи)

Fig. 4. Dendrogram of hierarchical clustering of research objects (Euclidean distance, single-linkage clustering)

Таблица 3. Корреляционная связь главных компонент и содержания индивидуальных ПАУ

Table 3. Correlation between the main components and the content of individual PAHs

| Соединения Compounds | Компонента 1 (30,5 % дисперсии) Component 1 (30,5 % variance) | Компонента 2 (19,6 % дисперсии) Component 2 (19,6 % variance) | Компонента 3 (12,3 % дисперсии) Component 3 (12,3 % variance) | Компонента 4 (10,1 % дисперсии) Component 4 (10,1 % variance) |
|-------------------------|--|--|--|--|
| Naph | -0,78 | 0,46 | 0,21 | 0,15 |
| 2-MeNaph | -0,59 | 0,59 | 0,28 | 0,20 |
| Flu | 0,43 | 0,32 | -0,58 | -0,10 |
| Phen | 0,75 | 0,15 | -0,38 | 0,40 |
| Antr | 0,38 | 0,10 | 0,66 | 0,10 |
| Flt | -0,28 | -0,87 | 0,26 | -0,29 |
| Pyr | -0,63 | 0,47 | -0,28 | 0,04 |
| BaA | 0,66 | 0,19 | 0,46 | 0,15 |
| Chr | 0,85 | 0,25 | -0,04 | -0,10 |
| BbF | -0,17 | 0,72 | 0,13 | -0,28 |
| BkF | 0,53 | 0,17 | 0,37 | 0,35 |
| BaP | -0,31 | -0,16 | -0,22 | 0,62 |
| DBA | 0,29 | 0,45 | 0,00 | -0,59 |

Примечание. Цветом выделены достоверные значения
 Note. Reliable values are highlighted in color.

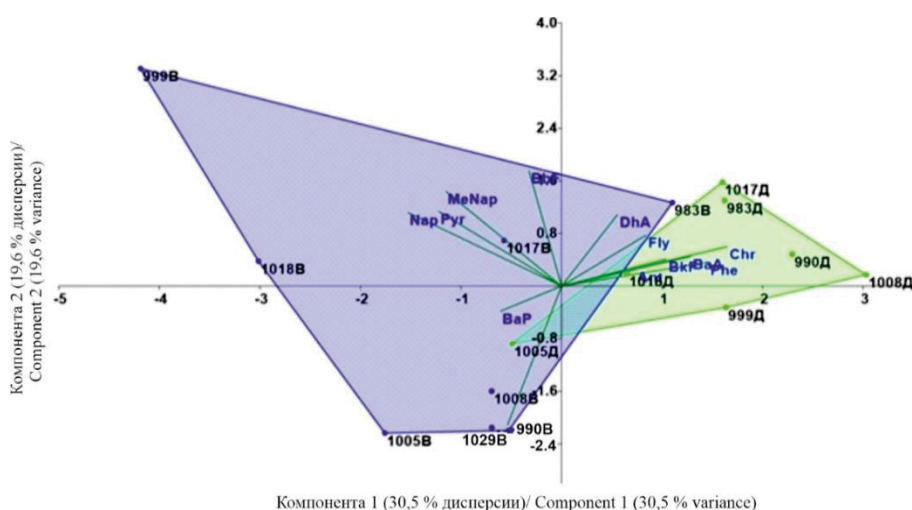


Рис. 5. Распределение объектов исследований в пространстве двух главных компонент
Fig. 5. Distribution of research objects in the space of two principal components

Как правило, для идентификации источников используют соотношения, состоящие из ПАУ одной или близких молекулярных масс [29, 30]. Однако наиболее распространенное соотношение $Antr/(Antr+Phen)$, используемое для выявления природы источников, не может быть использовано по причине отсутствия связи *Antr* с первой и второй компонентами, описывающими более 50 % дисперсии. Не менее часто упоминающееся в литературе $Flt/(Flt+Pyr)$ также не может быть использовано для донных отложений, поскольку *Flt* не коррелирует с первой компонентой. В противном случае применение этих индексов приводит к тому, что все исследуемые пробы имеют петрогенную, как в случае с $Antr/(Antr+Phen)$, или пирогенную, как в случае с $Flt/(Flt+Pyr)$, природу (табл. 4).

По результатам анализа данных, проведенного с использованием метода главных компонент (табл. 3), было установлено, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеют такие соединения, как *Chr*, *Phen* и *BaA*. Обратную корреляцию с первой главной компонентой демонстрируют *Naph* и *Pyr*. Вторая компонента тесно связана с *BbF* и *Flt*. Третья компонента коррелирует с *Antr*, четвертая – с *BaP*.

При оценке расположения объектов исследований в пространстве двух главных компонент (рис. 5) отмечается, что по отношению к первой главной компоненте донные отложения находятся в области положительных значений, водные пробы – в отрицательной. При этом в локализации водных проб помимо ПАУ, определяющих первую главную компоненту (*Chr*, *Phen*, *BaA*, *Naph* и *Pyr*), участвуют также полиароматические соединения, коррелирующие со второй компонентой (*Flt* и *BbF*).

Исходя из особенностей распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, установлено, что ключевыми показателями для речных вод являются ПАУ, коррелирующие с первой и второй главной компонентой, для донных отложений рек – с первой главной компонентой. Данные соединения и определяют набор соотношений, диагностирующих их источники и степень «техногенности».

Для донных отложений исследуемых рек единственным пригодным из соотношений с одинаковой молекулярной массой является $BaA/(BaA+Chr)$. Оно показывает, что пирогенная природа ПАУ ($>0,35$) [31] характерна для проб 990Д и 1029Д (рис. 6, табл. 4). ПАУ в пробах 1005Д и 1017Д имеют петрогенный генезис (т. к. $<0,2$). Значения диагностических соотношений в интервале 0,2–0,35 в некоторых источниках относят к смешенному петрогенному и пирогенному генезису. Тем не менее представляется очевидным, что в донных отложениях рек происходит накопление пирогенных ПАУ, имеющих природное происхождение, поскольку имеются сведения о близости состава нефтяных проб и углеводородов торфа [32]. Исключением являются донные отложения р. Апоку-яха

(1029Д), в которых происходит аккумуляция пирогенных ПАУ, имеющих техногенный источник, что вполне можно объяснить наличием эксплуатируемого месторождения углеводородов выше по течению реки.

Перспективными для оценки антропогенного влияния для донных отложений являются соотношения различных по молекулярной массе ПАУ. Так, применение индекса $(\text{Pyr}+\text{BaP})/(\text{Chr}+\text{Phen})$ показывает явную антропогенную природу ПАУ в донных отложениях р. Апоку-яха [33], в то же время донные отложения р. Пур характеризуется пограничным соотношением ПАУ (табл. 4). Наиболее тесно связанные с первой главной компонентой ПАУ присутствуют в индексе $\text{Phen}/(\text{Phen}+\text{Chr})$, высокие значения которого свидетельствуют о природных источниках ПАУ в донных отложениях (рис. 6). При этом индекс $\text{Phen}/(\text{Phen}+\text{Chr})$ представляется нами более перспективным, чем $(\text{Pyr}+\text{BaP})/(\text{Chr}+\text{Phen})$, поскольку в последнем присутствует BaP, имеющий достоверную связь только с четвертой компонентой и отсутствующий в трех пробах из восьми.

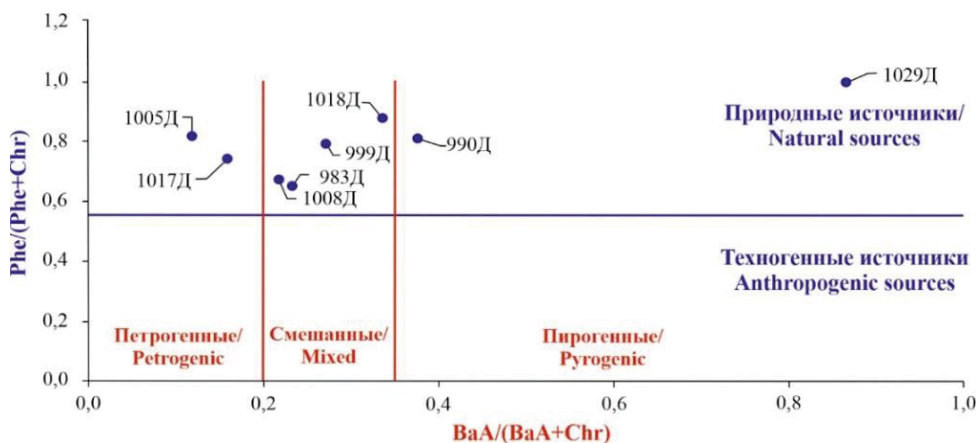


Рис. 6. Диаграммы соотношений приоритетных ПАУ в пробах донных отложений
 Fig. 6. Diagrams of ratios of priority PAHs in samples of bottom sediments

В силу того, что область проб вод в пространстве двух главных компонент формирует большее число полиаренов (рис. 5), для идентификации их источников в водах можно использовать также и другие индексы (табл. 5). Наряду с уже описанными нами выше соотношениями могут быть использованы также $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$, Flt/Pyr , а также $(\text{Pyr}+\text{Flt})/(\text{Chr}+\text{Phen})$. Однако по причине высокой концентрации Flt в водах, индексы, включающие только Flt и Pyr, демонстрируют противоположные результаты. Соотношение $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ показывает, что ПАУ всех, за исключением 999В, проб имеет пирогенное происхождение, Flt/Pyr, наоборот, петрогенное. По всей видимости, по той же причине все исследуемые пробы имеют пирогенный генезис при использовании индекса $(\text{Pyr}+\text{Flt})/(\text{Chr}+\text{Phen})$. Сложности также возникают при идентификации источников при помощи соотношения $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$, что, вероятно, связано с различной растворимостью Chr и BaA в воде, а также с большей податливостью BaA к фотохимической трансформации.

Таблица 4. Диагностические соотношения, используемые для идентификации источников ПАУ в донных отложениях исследуемых рек

Table 4. Diagnostic ratios used to identify sources of PAHs in bottom sediments of the studied rivers

| Номер пробы Sample number | Antr/ (Antr+Phen) | Flt/ (Flt+Pyr) | BaA/ (BaA+Chr) | Phen/ (Phen+Chr) | (Pyr+BaP) (Chr+Phen) |
|------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| 990Д | 0,02 | 0,44 | 0,38* | 0,81 | 0,32 |
| 983Д | «-» | 0,75 | 0,23 | 0,65 | 0,22 |
| 999Д | 0,07 | 0,68 | 0,27 | 0,79 | 0,27 |
| 1005Д | «-» | 0,83 | 0,12 | 0,81 | 1,03 |
| 1008Д | 0,04 | 0,87 | 0,22 | 0,67 | 0,06 |
| 1018Д | 0,06 | 0,66 | 0,34 | 0,88 | 0,35 |
| 1017Д | 0,08 | 0,55 | 0,16 | 0,74 | 0,21 |
| 1029Д | 0,03 | 0,79 | 0,87 | 0,99 | 6,50 |

Примечание. Жирным выделены значения, свойственные для пирогенных и техногенных источников; «-» – данные отсутствуют.

Note. Bold values are typical for pyrogenic and technogenic sources; «-» – no data available.

Таблица 5. Диагностические соотношения, пригодные для идентификации источников ПАУ в водах исследуемых рек

Table 5. Diagnostic ratios suitable for identifying PAHs sources in the river waters

| Номер пробы Sample number | BaA/ (BaA+Chr) | Flt/ (Flt+Pyr) | Flt/Pyr | Phen/ (Phen+Chr) | (Pyr+Flt)/ (Chr+Phen) | (Pyr+BaP)/ (Chr+Phen) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| 990В | 0,57 | 0,94 | 15,0 | 0,70 | 6,40 | 0,50 |
| 983В | 0,40 | 0,81 | 4,3 | 0,68 | 1,11 | 0,32 |
| 999В | 0,50 | 0,28 | 0,4 | 0,90 | 2,90 | 2,50 |
| 1005В | «-» | 0,82 | 4,4 | 0,82 | 4,45 | 0,82 |
| 1008В | 0,20 | 0,91 | 10,8 | 0,71 | 3,36 | 0,50 |
| 1018В | 0,33 | 0,64 | 1,8 | 0,86 | 2,00 | 1,29 |
| 1017В | 0,25 | 0,80 | 4,0 | 0,67 | 1,11 | 0,33 |
| 1029В | 0,33 | 0,90 | 9,5 | 0,86 | 2,17 | 0,59 |

Примечание. Жирным выделены значения, свойственные для пирогенных и техногенных источников; «-» – данные отсутствуют.

Note. Values in bold are typical for pyrogenic and technogenic sources; «-» – no data available.

Индексы, отражающие степень «техногенности» (Phen/(Phen+Chr)) и (Pyr+BaP)/(Chr+Phen)) объектов исследования, указывают на природное происхождение ПАУ в водах. Исключением в случае с (Pyr+BaP)/(Chr+Phen) являются пробы, отобранные в реках Тыха и Лимбьяха. Учитывая то, что последняя из всех ис-

следуемых проб характеризуется максимальной концентрацией Pyr и минимальной Ft, можно сделать вывод о антропогенном генезисе ПАУ, содержащихся в водах данных рек. В итоге диаграмма соотношений приоритетных ПАУ в водных пробах рек ЯНАО будет выглядеть следующим образом (рис. 7).

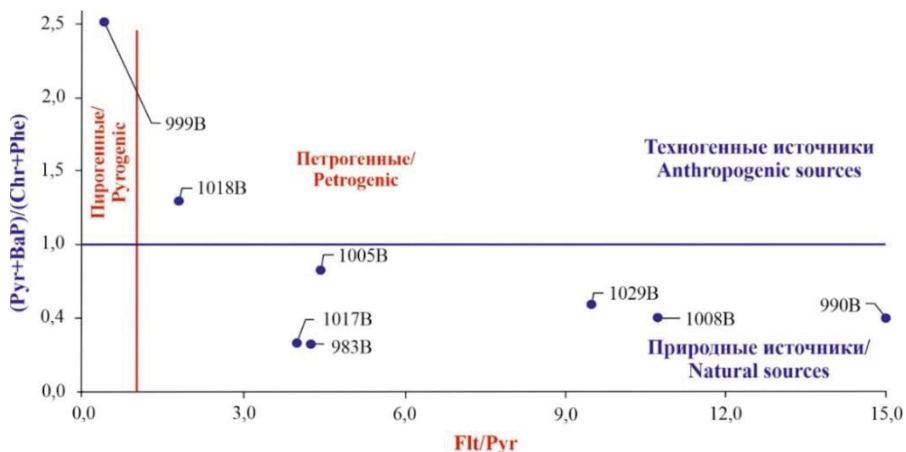


Рис. 7. Диаграммы соотношений приоритетных ПАУ в пробах вод исследуемых рек
 Fig. 7. Diagrams of ratios of priority PAHs in river waters

Оценка экологического состояния рек ЯНАО. На основе полученных данных о составе ПАУ можно провести оценку загрязнения исследуемых рек ЯНАО, методика расчета которой предложена в ряде опубликованных работ [34–36]. Степень канцерогенности донных отложений оценивалась с использованием коэффициента опасности ПАУ ($K_{ПАУ}$), расчет которого основывается на индексе токсичности (I_t) и концентрации ПАУ в донных отложениях (C_i , мкг/кг):

$$K_{ПАУ} = \sum_{i=1}^n (I_{t_i} \times C_i),$$

где I_t – индекс токсичности индивидуального ПАУ, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; для исследуемых веществ он равен: 0,001 – для нафталина, флуорена, фенантрена, 0,01 – антрацена, 0,08 – пирена, 1 для

бенз(а)пирена, 0,034 – флуорантена, 0,033 – бенз(а)антрацена, 0,26 – хризена, 0,1 – бенз(б)флуорантена, 0,01 бенз(к)флуорантена и 1,4 дифенз(а,н)антрацена [37]. Результаты расчета коэффициента опасности представлены на рис. 8, а.

На основе полученных данных установлено, что значение $K_{ПАУ}$ зависит от содержания НМ и ВМ соединений. Чем выше концентрация ВМ ПАУ, тем больше значение коэффициента опасности. Высокое значение $K_{ПАУ}$ зафиксировано в р. Апоку-яха (1029). Так, при одинаковой суммарной концентрации ПАУ в донных отложениях, $K_{ПАУ}$ для донных отложений, отобранных в р. Халытахояха (990), выше, чем для отложений р. Ханмей (1008), что обусловлено высоким содержанием ВМ соединений. Аналогичная картина прослеживается в образцах р. Таз (983) и р. Тыха (1018).

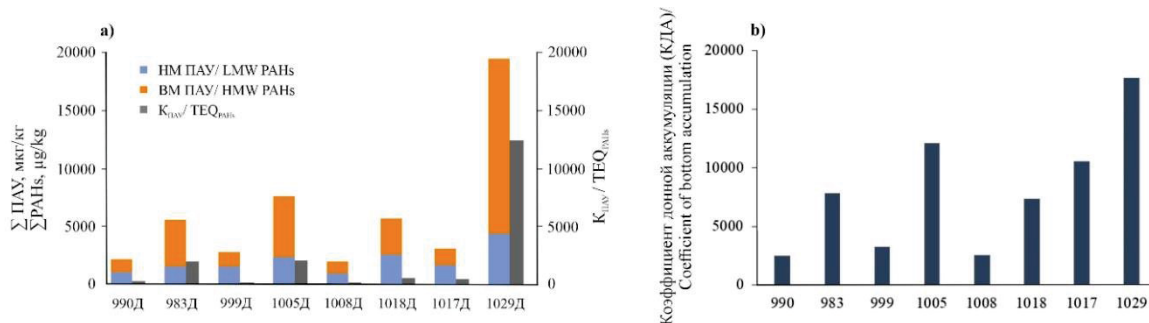


Рис. 8. Коэффициент опасности ПАУ (а) и коэффициент донной аккумуляции общего содержания ПАУ (б) в реках ЯНАО
 Fig. 8. PAHs hazard coefficient (a) and coefficient of bottom accumulation of total PAHs content (b) in YaNAD rivers

В качестве ориентировочно-допустимой величины для $K_{ПАУ}$ А.Ю. Опекунов в своей работе предложил использовать ПДК бенз(а)пирена в почве 20 мкг/кг [34]. Таким образом, полученные значения $K_{ПАУ}$ для

исследуемых рек ЯНАО превышают ориентировочно-допустимую величину от 8 (999, р. Лимбьяха) до 620 (1029, р. Апоку-яха) раз.

Для характеристики процессов, происходящих в водных объектах, был использован коэффициент донной аккумуляции (КДА), отражающий способность загрязняющих веществ накапливаться в донных отложениях. Данный коэффициент рассчитан для всех исследуемых образцов по формуле:

$$КДА = \frac{C_{до}}{C_{вода}},$$

где $C_{до}$ – концентрация загрязняющего вещества в донных отложениях, мг/кг или мкг/кг; $C_{вода}$ – концентрация загрязняющего вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мг/л или мкг/л [27].

Как правило, данный коэффициент используется для оценки экологического неблагополучия водных объектов, подвергающихся техногенному воздействию. Принято считать, что чем больше значение КДА, тем более сильному антропогенному воздействию подвергается водный объект [27]. Однако данный коэффициент стоит рассматривать в совокупности с другими показателями, характеризующими экологическое состояние водных объектов. Нами также были рассчитаны КДА для исследуемых рек ЯНАО, значения которых представлены на рис. 8, б.

Во всех случаях полученные коэффициенты свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов [27]. Однако стоит отметить, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет активная добыча углеводородного сырья. При сравнении расчетных значений коэффициентов КПАУ и КДА отмечается схожий характер распределения их величин.

Заключение

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что в донных отложениях рек содержание ПАУ выше, чем в поверхностных водах, что связано со способностью гидрофобных органических веществ, в том числе и ПАУ, накапливаться в донных отложениях. Однако и сам торф может быть источником данных соединений, поскольку установлено, что

ПАУ входят в состав почвенных липидов, в которых также обнаружены флуорантен, фенантрен, пирен, бензфлуорантены, хризен, бензпирен, бензантрацен, перилен.

Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент позволили выбрать индексы, диагностирующие источники ПАУ. Для донных отложений рек ЯНАО пригодными для идентификации источников ПАУ являются BaA/(BaA+Chr), Phen/(Phen+Chr) и (Pyg+BaP)/(Chr+Phen), для вод – Flt/Pyg и (Pyg+BaP)/(Chr+Phen). На основе полученных расчетных соотношений установлено, что источники поступления ПАУ в водотоки исследуемой территории имеют как природное, так и техногенное происхождение.

Оценка содержания и состава полициклических ароматических углеводородов в водах и донных отложениях рек ЯНАО, выполненная при помощи статистических методов, показала, что ПАУ поступают в речные воды в основном из природных петрогенных источников. Исключением являются реки Лимбьяха (999) и Тьяха (1018), в водах которых данные соединения, вероятнее всего, имеют пирогенный и петрогенный источник техногенного происхождения. Также ПАУ, идентифицированные и в воде, и в донных отложениях р. Апоку-яха (1029), имеют пирогенный источник, указывающий на антропогенное загрязнение, связанное, скорее всего, с процессами сжигания нефтей.

Проведенная экологическая оценка состояния рек, основанная на расчетах коэффициента опасности ПАУ и коэффициента донной аккумуляции, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов. Установлено, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет наиболее активная добыча углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (номер соглашения в ГИИС «Электронный бюджет» 075-15-2022-241).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорошавин В.Ю., Моисеенко Т.И. Вынос нефтяных углеводородов реками с территорий нефтегазодобывающих районов севера Западной Сибири // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 5. – С. 518–529.
2. Экологическое состояние водных объектов на территории нефтедобывающих комплексов Среднего Приобья / Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, И.Г. Ященко, Е.А. Ельчанинова // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3. – С. 340–345.
3. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic / J.E. Balmer, H. Hung, Y. Yu, R.J. Letcher, D.C.G. Muir // Emerging Contaminants. – 2019. – V. 5 – P. 128–142.
4. Содержание полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях оз. Кирилл-Выселор (ХМАО, Россия) / Н.А. Волкова, И.С. Иванова, Д.И. Чуйкина, И.С. Король // XXIII Всероссийское совещание по подземным водам востока России с международным участием. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2021. – С. 321–325.
5. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: НОК, 2008. – 222 с.
6. Yu H. Environmental carcinogenic polycyclic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity // J. Environ. Sci. Health Part C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. – 2002. – V. 20 (2). – P. 149–183.
7. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the dissolved phase, particulate matter, and sediment of the Sele River, Southern Italy: a focus on distribution, risk assessment, and sources / P. Montuori, E. De Rosa, F. Di Duca, B. De Simone, S. Scippa, I. Russo, P. Sarnacchiaro, M. Triassi // Toxics. – 2022. – V. 10. – 401.
8. PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: occurrence, source, and probabilistic risk assessment / L. Dong, L. Lin, J. He, X. Pan, X. Wu, Y. Yang, Z. Jing, S. Zhang, G. Yin // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – V. 164. – P. 208–218.
9. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow, lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland) / A. Pohl, M. Kostecki, I. Jureczko, M. Czaplicka, B. Łozowski // Archives of Environmental Protection. – 2018. – V. 44. – P. 10–23.
10. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 15.08.2022).

11. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями и дополнениями). URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения 15.08.2022).
12. Полициклические ароматические углеводороды в торфяных олиготрофных почвах северных территорий Западной Сибири / Д.А. Соколов, И.С. Иванова, С.В. Морозов, Т.Г. Пчельникова, Е.А. Солдатова // Почвоведение. – 2022. – № 10. – С. 1228–1240.
13. Халиков И.С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. – 2018. – Т. 27. – № 2. – С. 76–85.
14. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior / S. Baek, R. Field, M. Goldstone, P. Kirk, J. Lester, R. Perry // Water, Air, and Soil Pollution. – 1991. – V. 60. – P. 279–300.
15. Sharpe M. 10th anniversary lecture: looking to the future of POPs // Journal of Environmental Monitoring. – 2008. – V. 10. – P. 1259–1260.
16. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahuofang Reservoir, Northeast China / T. Lin, Y.W. Qin, B.H. Zheng, Y.Y. Li, Y. Chen, Z.G. Guo // Environmental Monitoring and Assessment. – 2013. – V. 185. – P. 945–953.
17. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhе reservoir and watershed / Y.Z. Tian, W.H. Li, G.L. Shi, Y.C. Feng, Y.Q. Wang // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – V. 248. – P. 89–96.
18. Доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2020 году». – М.: Росводресурсы, НИА-Природа, 2022. – 510 с.
19. ПНД Ф 14.1:2.4.70-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (издание 2012 г.). – М., 1999. – 27 с.
20. НДИ 05.12-2007. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. – Ростов-на-Дону, 2007. – 13 с.
21. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia / I.S. Ivanova, O.G. Savichev, N.S. Trifonov, Yu.V. Kolubaeva, N.A. Volkova // Water. – 2021. – V. 13. – 3107.
22. Растворенные формы миграции гумусовых кислот в поверхностных водных объектах Ямало-Ненецкого автономного округа / О.Е. Лепкурова, И.С. Иванова, Н.С. Трифонов, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 56–69.
23. Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири / Е.А. Солдатова, И.С. Иванова, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 11. – С. 1142–1156.
24. Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms. – Amsterdam: Elsevier Science, 2002. – P. 241–318.
25. Reza J., Trejo A., Vera-Avila L.E. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method // Chemosphere. – 2002. – V. 47 (9). – P. 933–945.
26. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment / H. Yu, Y. Liu, C. Han, H. Fang, J. Weng, X. Shu, Y. Pan, L. Ma // Science of the Total Environment. – 2020. – V. 752. – 141764.
27. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34. – № 3. – С. 337–344.
28. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 4 (36). – С. 92–96.
29. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // Organic Geochemistry. – 2002. – V. 33. – P. 489–515.
30. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. – 2017. – № 1. – С. 57–67.
31. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – V. 25. – P. 107–123.
32. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геоэкология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 9–10. – С. 79–82.
33. Немировская И.А. Особенности распределения и состава углеводородов в донных осадках Штокманского месторождения (Баренцево Море) // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 452. – № 2. – С. 196–201.
34. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Опекунова М.Г. Технологическая трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2017. – № 4. – С. 48–61.
35. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, Е.С. Митрофанова, В.В. Спасский, М.Г. Опекунова, Н.А. Шейнман, А.В. Чернышова // Водные ресурсы. – 2020. – Т. 47. – № 2. – С. 196–207.
36. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: Sediment-water partitioning, source identification and environmental health risk assessment / C. Sun, J. Zhang, Q. Ma, Y. Chen, H. Ju // Environmental Geochemistry and Health. – 2016. – V. 39. – P. 63–74.
37. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, Е.С. Митрофанова, С. Санни, Р. Коммедал, М.Г. Опекунова, А.С. Баги // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2015. – Т. 7. – № 4. – С. 98–109.

Поступила 08.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 12.01.2023 г.

Информация об авторах

Волкова Н.А., младший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; аспирант лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН.

Иванова И.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Соколов Д.А., доктор биологических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ведущий научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО РАН.

Колубаева Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Чуйкина Д.И., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

CONCENTRATIONS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS OF RIVERS OF NORTHERN OIL AND GAS PRODUCING TERRITORIES OF WESTERN SIBERIA

Natalia A. Volkova^{1,2},
VolkovaNA@ipgg.sbras.ru

Irina S. Ivanova¹,
IvanovaS_1986@mail.ru

Denis A. Sokolov^{1,3},
sokolovdenis@mail.ru

Yuliya V. Kolubaeva¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Daria I. Chuikina¹,
ChuykinaDI@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS,
8/2, Ac. Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance. Huge reserves of both fresh water and hydrocarbons are concentrated on the territory of Western Siberia, the extraction and development of which is increasing every year. Oil is one of the main environmental risk factors for the natural ecosystems of the North. Among the components of oil, polycyclic aromatic hydrocarbons stand out, which have carcinogenic and mutagenic properties and have a negative impact on natural ecosystems. However, there are quite a lot of sources of these organic pollutants entering the environment, including they can be of both natural and anthropogenic origin. The relevance of the study of the content and composition of these components is caused not only by their toxicity, but also by their resistance to chemical and biological transformation, high migration activity and ability to accumulate in natural environments.

The aim of this work was to study the individual composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of rivers, and to identify possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbons entering water bodies of the Arctic zone of Western Siberia.

Objects: river waters and bottom sediments taken from eight watercourses in the territory of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug. The objects were chosen in such a way as to cover rivers of various orders within the catchment basins of the main rivers of the Yamalo-Nenets Autonomous District.

Methods. The content and individual composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of rivers were determined in the laboratory of physical and chemical studies of core and reservoir fluids of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS (Tomsk) using high-performance liquid chromatography. Statistical processing of the obtained data was carried out using the Microsoft Office Excel and PAST V2.17 software packages.

Results. The features of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of the rivers of the northern territories of Western Siberia have been studied. The total content of polycyclic aromatic hydrocarbons in the river waters of the Yamalo-Nenets Autonomous District varies from 292,8 to 1098,0 ng/l. The minimum content of polycyclic aromatic hydrocarbons, represented mainly by low molecular weight compounds (mainly phenanthrene), associated with terrestrial higher vegetation, was established in the Mahanyad-Pusyakh River, which is a tributary of the Nadym River. The highest concentration of the studied compounds, represented mainly by high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons, was identified in the water of the Apoku-yakha River, tested near the developed deposits and related to the catchment area of the Pur River. The sources of identified compounds in this sample can be associated with both petrogenic and pyrogenic processes. The total content of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments varies from 1900 to 20000 µg/kg, which is due to the presence of not only natural, but also anthropogenic pollution. The maximum concentration of these compounds was found in the bottom sediments of the Apoku-yakha River. Using statistical analysis, indices diagnosing polycyclic aromatic hydrocarbon sources were established: for water – ratios Flt/Pyr and $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$, for bottom sediments – ratios $BaA/(BaA+Chr)$, $Phen/(Phen+Chr)$ and $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$. On the basis of the data obtained, it was found that polycyclic aromatic hydrocarbons enter the rivers, as a rule, from natural sources. The probable sources of polycyclic aromatic hydrocarbons entering bottom sediments can be divided into several groups: oil burning, combustion processes, as well as mixed sources. Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in water and bottom sediments of the Apoku-yakha River have an anthropogenic genesis. The environmental assessment of the state of the rivers, based on the calculation of the polycyclic aromatic hydrocarbon hazard coefficient and the bottom accumulation coefficient, indicates a high level of chronic pollution of the studied objects. It was established that the most intense pollution is characteristic of the rivers belonging to the catchment area of the Pur River, where the most active hydrocarbon production takes place.

Key words:

polycyclic aromatic hydrocarbons, river waters – bottom sediments, sources, high-performance liquid chromatography, Western Siberia.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2022-241).

REFERENCES

- Khoroshavin V.Y., Moiseenko T.I. Petroleum hydrocarbon runoff in rivers flowing from oil-and-gas-producing regions in Northwestern Siberia. *Water Resources*, 2014. vol. 41, no. 5, pp. 532–542.
- Altunina L.K., Svarovskaya L.I., Yaschenko I.G., El'chaninova E.A. Ecological state of water bodies in middle Ob oil-producing areas. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 5, pp. 452–456.
- Balmer J.E., Hung H., Yu Y., Letcher R.J., Muir D.C.G. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerging Contaminants*, 2019, vol. 5, pp. 128–142.
- Volkova N.A., Ivanova I.S., Chuykina D.I., Korol I.S. Soderzhanie politsiklicheskih aromatcheskikh uglevodorodov v vode i donnykh otlozheniyakh oz. Kirill-Vyslor (Khmao, Rossiya) [The content of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of the Kirill-Vyslor lake (KhMAO, Russia)]. *XXIII Vserossijskoe soveshchanie po podzemnym vodam vostoka Rossii s mezhdunarodnym uchastiyem* [XXIII Russian Conference by Groundwater in the East of Russia with International Participation]. Irkutsk, Institute of the Earth's Crust SB RAS Publ., 2021. pp. 321–325.
- Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. *Problemy nefitanogo zagriazneniya presnovodnykh ekosistem* [Issues of oil pollution in the fresh-water ecosystems]. Rostov-on-Don, NOK Publ., 2008. 222 p.
- Yu H. Environmental carcinogenic polycyclic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *J. Environ. Sci. Health Part C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 2002, vol. 20 (2), pp. 149–183.
- Montuori P., De Rosa E., Di Duca F., De Simone B., Scippa S., Russo I., Sarnacchiaro P., Triassi M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the dissolved phase, particulate matter, and sediment of the Sele River, Southern Italy: a focus on distribution, risk assessment, and sources. *Toxics*, 2022, vol. 10, 401.
- Dong L., Lin L., He J., Pan X., Wu X., Yang Y., Jing Z., Zhang S., Yin G. PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: occurrence, source, and probabilistic risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, vol. 164, pp. 208–218.
- Pohl A., Kostecki M., Jureczko I., Czaplicka M., Łozowski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow, lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland. *Archives of Environmental Protection*, 2018, vol. 44, pp. 10–23.
- Sanitarnye pravila i normy SanPiN 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya* [Sanitary rules and norms SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (accessed 15 August 2022).
- Prikaz Ministerstva selskogo khozyaystva RF ot 13.12.2016 g. N 552 «Ob utverzhenii normativov kachesiva vody vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predelno dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya» (s izmeneniyami i dopolneniyami) [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 N 552 «Water quality standards for fishery waterbodies, including maximum concentration limits of pollutants in the water» (as amended and supplemented)]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (accessed 15 August 2022).
- Sokolov D.A., Ivanova I.S., Morozov S.V., Pchelnikova T.G., Soldatova E.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oligotrophic peat soils of the northern territories of Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 2022, no. 10, pp. 1228–1240. In Rus.
- Khalikov I.S. Identification of natural objects contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons with the use of molecular relations. *Ekologicheskaya khimiya*, 2018, vol. 27, no. 2, pp. 76–85. In Rus.
- Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, vol. 60, pp. 279–300.
- Sharpe M. 10th anniversary lecture: looking to the future of POPs. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, vol. 10, pp. 1259–1260.
- Lin T., Qin Y.W., Zheng B.H., Li Y.Y., Chen Y., Guo Z.G. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahufang Reservoir, Northeast China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, pp. 945–953.
- Tian Y.Z., Li W.H., Shi G.L., Feng Y.C., Wang Y.Q. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 248, pp. 89–96.
- Doklad «O sostoyanii i ispolzovanii vodnykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2020 godu» [Report «On the state and use of water resources of the Russian Federation in 2020»]. Moscow, Rosvodresursy, NIA-Priroda Publ., 2022. 510 p.
- PND F 14.1:2:4.70-96. *Kolichestvenny khimicheskii analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy politsiklicheskikh aromatcheskikh uglevodorodov v pityevykh, prirodnykh i stochnykh vodakh metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii (izdaniye 2012 g.)* [Quantitative chemical analysis of waters. Methodology for measuring mass concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking, natural and waste waters by high performance liquid chromatography (edition 2012)]. Moscow, 1999. 27 p.
- NDI 05.12-2007. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli politsiklicheskikh aromatcheskikh uglevodorodov v probakh pochv i donnykh otlozheniy presnykh i morskikh vodnykh obyektov* [Method for measuring the mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and bottom sediment samples of fresh and marine water bodies]. Rostov-on-Don, 2007. 13 p.
- Ivanova I.S., Savichev O.G., Trifonov N.S., Kolubaeva Yu.V., Volkova N.A. Major-Ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia. *Water*, 2021, vol. 13, 3107.
- Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Trifonov N.S., Kolubaeva Y.V., Sokolov D.A. Dissolved forms of migration of humic substances in surface water bodies of the Yamal-Nenets autonomous district. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 56–69. In Rus.
- Soldatova E.A., Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V., Sokolov D.A. // Features of the formation of the chemical composition of surface water in the arctic territories of Western Siberia // *Geochemistry International*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1142–1156. In Rus.
- Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean. *Bioaccumulation in marine organisms*. Amsterdam, Elsevier Science, 2002. pp. 241–318.
- Reza J., Trejo A., Vera-Avila L.E. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, 2002, vol. 47, no. 9, pp. 933–945.
- Yu H., Liu Y., Han C., Fang H., Weng J., Shu X., Pan Y., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 752, 141764.
- Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. Chronic pollution of fresh-water bodies: data on accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substances in bottom deposits. *Water Resources*, 2007, vol. 34, no. 3, pp. 314–320.

28. Khaustov A.P., Redina M.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a geochemical markers for oil pollution of the environment. *Exposition Oil & Gas*, 2014, no. 4, pp. 92–96. In Rus.
29. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 489–515.
30. Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical markers based on concentration ratios of PAH in oils and oil-polluted areas. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 1, pp. 98–107.
31. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol. 25, pp. 107–123.
32. Bachurin B.A., Odintsova T.A. Problemy diagnostiki i kontrolya neftyanykh zagryazneniy prirodnykh geosystem [Problems of diagnostics and control of oil pollution of natural geosystems]. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2005, no. 9–10, pp. 79–82.
33. Nemirovskaya I.A. Osobennosti raspredeleniya i sostava uglevodorodov v donnykh osadkakh Shtokmanskogo mestorozhdeniya (Barentsevo More) [Features of the distribution and composition of hydrocarbons in the bottom sediments of the Shtokman field (Barents Sea)]. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 452, no. 2, pp. 196–201.
34. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Opekunova M.G. Technogenic transformation of the bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg. *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2017, no. 4, pp. 48–61. In Rus.
35. Opekunov A.Y., Spasskii V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V., Mitrofanova E.S. Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 2020, vol. 47, no. 2, pp. 282–293.
36. Sun C., Zhang J., Ma Q., Chen Y., Ju H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: Sediment-water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, vol. 39, pp. 63–74.
37. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Sanni S., Kommedal R., Opekunova M.G., Bagi A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of rivers and canals of Saint Petersburg. *Vestniks of Saint Petersburg University*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 98–109. In Rus.

Received: 8 November 2022.

Reviewed: 12 January 2023.

Information about the authors

Natalia A. Volkova, junior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS.

Irina S. Ivanova, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Denis A. Sokolov, Dr. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; leading researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS.

Yuliya V. Kolubaeva, Cand. Sc., researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Daria I. Chuikina, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

УДК 551.35

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ И ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ: ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ПИРОЛИЗА

Гершелис Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович^{2,3},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Полтавская Наталина Александровна¹,
geoikigai@tpu.ru

Семилетов Игорь Петрович^{2,3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения механизмов трансформации и накопления терригенного органического углерода, высвобождаемого из мерзлотных толщ, на шельфе арктических морей. При переносе в системе «суша–море» он может в дальнейшем накапливаться в донных осадках в шельфовой или глубоководной зоне и подвергаться деградации и реминерализации, что приводит к критическим экологическим последствиям.

Цель: установление источников и степени диагенетической преобразованности терригенного органического вещества в поверхностных осадках морей Восточной Арктики.

Объектом исследования послужили пробы донных осадков, взятые с поверхностного горизонта (0–10 см). Отбор проб проводился в морских исследовательских экспедициях 2011–2019 гг.

Результаты. Латеральная выдержанность значений водородного индекса в современных осадках в море Лаптевых связана с вкладом гетерогенного наземного органического вещества, характеризующегося относительной биогеохимической доступностью: водородонасыщенное наземное органическое вещество сменяется морским с сохранением величины водородного индекса. Это отличает море Лаптевых от других арктических акваторий, где по мере удаления от берега отмечался устойчивый рост значения водородного индекса в связи с усилением вклада автохтонного органического вещества. В соотношении параметров $\delta^{13}\text{C}$ и HI/OI наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости, характерной для консервативного геохимического режима морских акваторий: терригенный материал в осадках губы Буор-Хая характеризуется легким изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ и повышенными отношением HI/OI , нетипичным для наземного генезиса. Для органического вещества, накопленного в глубоководных осадках континентального склона, напротив, отмечается низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, свидетельствующих о значительной степени диагенетической преобразованности органического вещества.

Ключевые слова:

Донные осадки, органическое вещество, углеводороды, изотопный состав органического углерода, Арктика, море Лаптевых, Восточно-Сибирское море.

Введение

Арктический регион теплеет в 4 раза быстрее, чем остальные регионы планеты [1, 2]. Происходящие климатические изменения ускоряют дестабилизацию наземной и подводной мерзлоты – уникального резервуара древнего органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$), роль которого в современной климатической модели стала учитываться лишь недавно [3, 4]. Высвобождаемый из мерзлотных толщ $\text{C}_{\text{орг}}$ обладает относительно высокой биодоступностью, что определяет аномально высокие концентрации растворенного CO_2 в районах, прилежащих к зонам активной береговой эрозии [5–7]. При пе-

реносе в арктической системе «суша–море» он может накапливаться в донных осадках в шельфовой или глубоководной зоне и подвергаться деградации и реминерализации, что приводит к критическим экологическим последствиям, таким как асидификация вод и усиление парникового эффекта в результате дополнительной эмиссии двуокси углерода в атмосферу [8, 9]. Механизмы трансформации $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах и осадках шельфа различны и зависят главным образом от молекулярного состава исходного органического вещества (ОВ), гидрохимических и гидрологических условий акватории, вещественного состава осадочного материала.

В этом контексте моря Восточной Арктики (море Лаптевых (МЛ), Восточно-Сибирское море (ВСМ), западная часть Чукотского моря) представляют собой уникальный природный полигон для изучения процессов переноса, преобразования и накопления $C_{орг}$ терригенного происхождения при поступлении в мелководные шельфовые акватории. В воды МЛ и ВСМ поступает большой объем осадочного материала континентального происхождения, источником которого является как сток крупных сибирских рек (Хатанга, Лена, Яна, Индигирка и Колыма), так и продукты разрушения берегового ледового комплекса. Так, ежегодный объем взвешенного и растворенного $C_{орг}$, выносимого рекой Лена, оценивается в $\sim 6,5 \pm 1,0$ Тг $C_{орг}$, рекой Колыма – в $\sim 0,9 \pm 0,2$ Тг $C_{орг}$ [10], а объем продуктов $C_{орг}$, поступающего в воды морей Восточной Арктики с продуктами разрушения берегового комплекса, составляет до 20 ± 8 Тг $C_{орг}/год$ [11]. К источникам морского $C_{орг}$ относятся: первичная продукция в безледные периоды открытой воды, экспорт ледовых водорослей и продуктивность фитоценозов в полыньях [12, 13]. В целом морская продуктивность МЛ невысока и контролируется биогенными веществами, поступающими в том числе с речным стоком и продуктами разрушения береговых комплексов [12–17]. Западная часть ВСМ, граничащая с МЛ, также характеризуется сильным влиянием речного стока и продуктов береговой эрозии. С восточной стороны акватория граничит с Чукотским морем, откуда проникают тихоокеанские воды, богатые биогенными веществами и повышающие уровень первичной продукции в летний период (западная и восточная биогеохимическая провинции, соответственно) [18].

За последние декады был опубликован ряд важных результатов изучения состава и степени преобразования $C_{орг}$, рассеянного в современных осадках морей Восточной Арктики. Исследования сосредоточены преимущественно на наиболее лабильной фракции $C_{орг}$ и ее поведении в процессе удаления от берега или захоронения в осадках [19–21]. Информации о структуре его неэкстрагируемой (нерастворимой) части, составляющей при этом значительную долю от общего объема аллохтонного $C_{орг}$, значительно меньше, или она касается лишь отдельных классов соединений (лигнин, кутин).

В данной работе мы применяем метод пиролиза Rock-Eval для установления особенностей состава ОВ поверхностных донных осадков на обширной акватории шельфа МЛ и отдельных районов ВСМ, а также сопоставляем полученные данные с результатами изотопного анализа $C_{орг}$ ($\delta^{13}C_{орг}$). В работах [22–25] было показано, что пиролиз может быть использован для исследования незрелого органического материала почв и современных осадков и служить дополнительным инструментом, расширяющим спектр традиционных методов исследования ОВ, основанных на изучении его элементного, молекулярного и изотопного состава.

Материалы и методы исследования

Фактический материал

Данное исследование основано на изучении поверхностных осадков, отобранных во время морских исследовательских экспедиций в моря Восточной Арктики (преимущественно в МЛ, а также в ВСМ) в 2011–2019 гг.

(рис. 1). Для отбора образцов кернов осадков использовались коробчатый бокс-корер, дночерпатель Van Veen и мультикорер Ostorus. Образцы осадков сразу после отбора упаковывались в пластиковые пакеты и далее хранились в морозильной камере при температуре -20 °С. Для данного исследования использовались поверхностные осадки с горизонтами отбора до 10 см. Перед проведением пиролитического анализа пробы были предварительно разморожены, высушены и гомогенизированы.

Методы исследования

Пиролитические исследования выполнялись на приборе Rock-Eval 6 Turbo (Vinci Technologies). Навеска породы массой 30–50 мг анализировалась преимущественно в температурном цикле «Reservoir» (табл. 1). В течение 10 минут при начальной температуре пиролиза 180 °С высвободившиеся углеводороды током инертного газа подаются в пламенно-ионизационный детектор, и таким образом формируется пик $S_{1г}$ (мг УВ/г). Дальнейший нагрев от 180 до 650 °С позволяет получить двойной пик $S_{2а}$ (мг УВ/г) и $S_{2б}$ (мг УВ/г). Пики $S_{1г}$ и $S_{2а}$ соответствуют термическому испарению легких и тяжелых углеводородов. Пик $S_{2б}$ соответствует крекингу геополимеров (рис. 2). Температура, соответствующая максимальной скорости выделения углеводородов при формировании пика $S_{2б}$, обозначена как T_{peak} (°С). Помимо печи пиролиза прибор Rock-Eval 6 Turbo оснащен печью окисления и двумя инфракрасными ячейками для регистрации выделяющихся в ходе пиролиза и окисления газов CO и CO₂. Регистрация CO и CO₂ на стадии пиролиза в режиме реального времени позволяет получить информацию о степени окисленности ОВ (пик S_3 , мг CO₂/г породы).

На основе определяемых значений параметров пиролиза ($S_{1г}$, $S_{2а}$ и др.) происходит расчет значений пиролизуемого $C_{орг}$ (PC, % мас.). Дополнительная стадия окисления позволяет рассчитать значения водородного (HI, мг УВ/г $C_{орг}$) и кислородного (OI, мг CO₂/г $C_{орг}$) индексов, остаточное содержание $C_{орг}$ (RC, % мас.), полное содержание органического ($C_{орг}$ или TOC, % мас.) и минерального углерода (MinC, % мас.) в породе.

Измерение изотопного состава $C_{орг}$ в образцах донных осадков проводили на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific»), соединенного с элементным анализатором Flash 2000 с использованием интерфейса ConFlo IV. Образцы донных отложений предварительно обрабатывались соляной кислотой для удаления карбонатов. Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины $\delta^{13}C$ относительно международного стандарта VPDB.

Представленные результаты пиролиза Rock Eval были ранее частично опубликованы в статьях [26, 27]. Данные для станций 24–46 и 6473–6474 приводятся впервые (41 образец). Часть данных по изотопному составу $C_{орг}$ ($\delta^{13}C$) были опубликованы в работах [27–29], новые данные приводятся для образцов поверхностного горизонта (0–2 см) станций 6006–6068.

Исследованные образцы были разделены на 6 групп в соответствии с районом отбора (рис. 1, табл. 2).

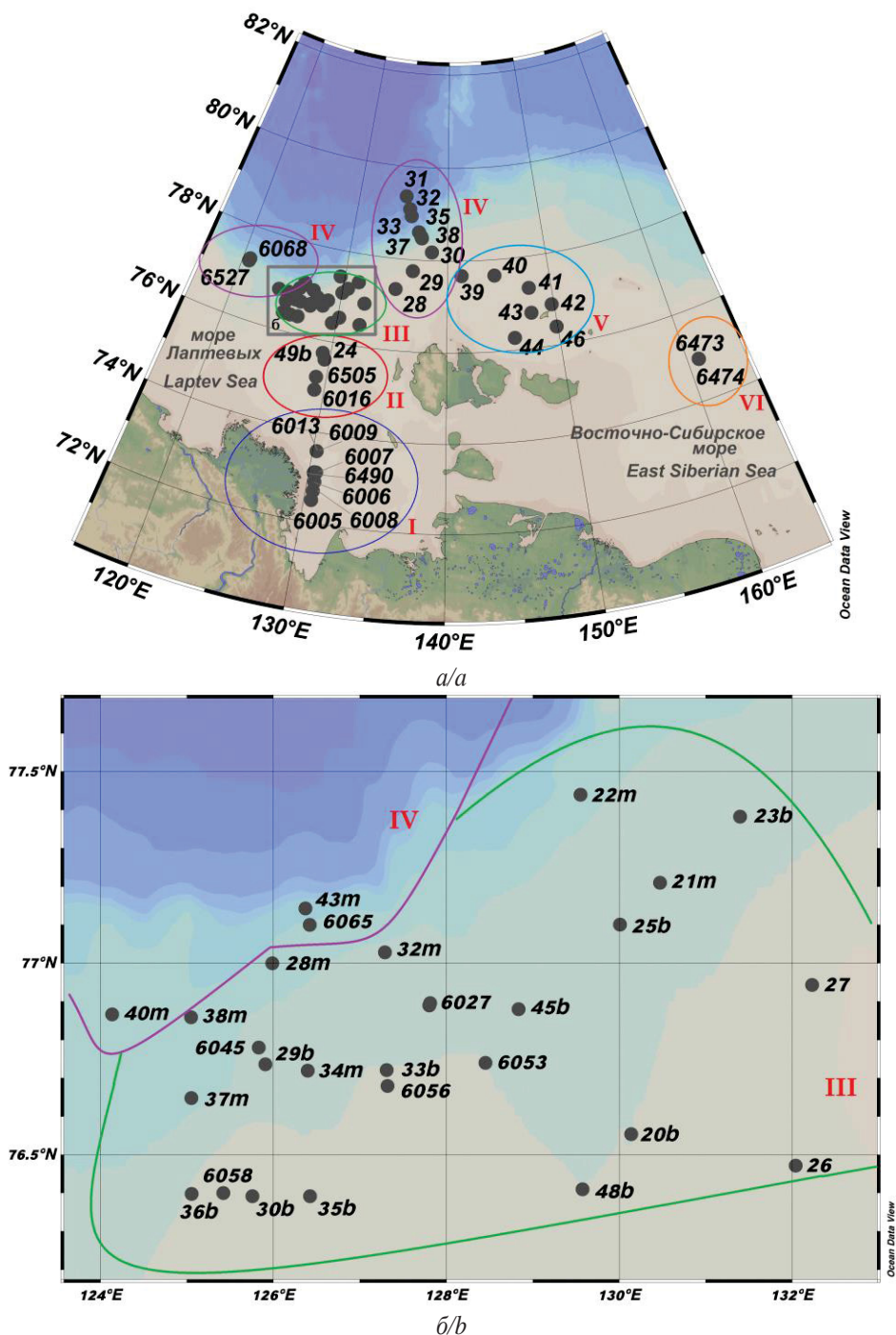


Рис. 1. Расположение станций отбора проб: а) весь район исследования; б) северная часть шельфа МЛ. Станции с индексами «60...» – рейс № 73 на НИС «Академик М.С. Келдыш», 2018 г.; станции с индексами «64...» и «65...» – рейс № 78 на НИС «Академик М.С. Келдыш», 2019 г.; станции 24–46 – международный рейс на шведском ледоколе, 2014 г.; станции с буквенными индексами b/m – рейс на НИС «Академик Лаврентьев», 2011 г. Цветными линиями обозначены границы различных зон отбора осадков: синим цветом – группа «Залив Буор-Хая и прибрежная часть МЛ» (I), красным – «Центральная часть шельфа МЛ» (II), зеленым – «Северная часть шельфа МЛ» (III), сиреневым – «Переходная зона – Континентальный склон МЛ» (IV), голубым – «Северо-западная часть ВСМ» (V), оранжевым – «Центральная часть ВСМ» (VI)

Fig. 1. Sampling stations: a) entire study area; b) northern part of the Laptev Sea. Stations indexed as «60...» were performed during the 73th cruise on R/V «Akademik Keldysh», 2018; as «64...» and «65...» – during the 78th cruise on R/V «Akademik Keldysh», 2019; stations 24–46 – during the international cruise in 2014; with «b/m» letters – during the cruise on R/V «Akademik Lavrentiev», 2011. The colored lines indicate the boundaries corresponding to different zones of sediment sampling: the group «Buor-Khaya Bay and the coastal part of the Laptev Sea (LS)» is marked in blue (I), the «Central part of the shelf of the LS» is marked in red (II), the «Northern part of the shelf of the LS» is marked in green (III), and lilac – «Transition zone – Continental slope of the LS» (IV), blue – «North-western part of the East Siberian Sea (ESS)» (V), orange – «Central part of the ESS» (VI)

Таблица 1. Температурные условия цикла «Reservoir»

Table 1. Temperature mode for the «Reservoir» cycle

| Стадия Stage | Начальная температура Initial temperature | Конечная температура Final temperature | Скорость нагрева, °С/мин Heating rate, °C/min | Выдержка при начальной температуре Exposure at initial temperature | Выдержка при конечной температуре Exposure at final temperature |
|------------------------|--|---|--|---|--|
| | °C | | | мин/min | |
| Пиролиз Pyrolysis | 180 | 650 | 25 | 10 | 0 |
| Окисление Oxidation | 300 | 850 | 20 | 1 | 5 |

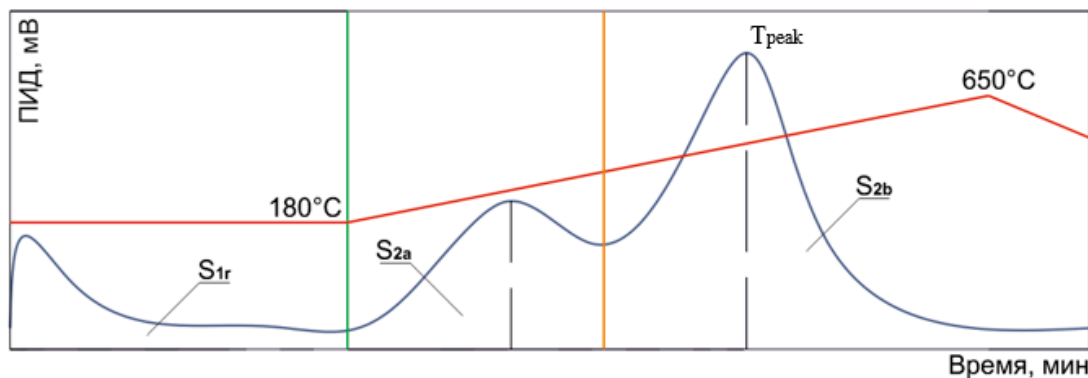


Рис. 2. График пиролиза в цикле «Reservoir»

Fig. 2. Pyrogram for the «Reservoir» cycle

Результаты и обсуждение

Характеристика состава рассеянного органического вещества по данным пиролиза

Содержание $C_{орг}$ (ТОС) в исследуемых образцах относительно невысоко и меняется в пределах от 0,31 до 2,73 % (табл. 2). Полученные данные соотносятся с результатами предыдущих исследований в МЛ и ВСМ [26, 28, 29]. Наименьшие значения $C_{орг}$ приурочены к районам внешнего шельфа и континентально-го склона. Доля пиролизуемого углерода в общем объеме $C_{орг}$ составляет от 14 до 42 %, тогда как наиболее высокие абсолютные значения отмечаются в прибрежной и центральной частях шельфа. Значения $C_{орг}$ отражают низкую биопродуктивность МЛ, обусловленную мутностью водной толщи вследствие высокого содержания гуминовых кислот, экспортируемых с речным стоком [30].

Типизация ОВ на основе результатов пиролиза Rock-Eval производится в соответствии с пропорциями различных групп соединений (S_1 , S_2 , S_3), присутствующих в осадке. Так, в свежесинтезированном морском ОВ содержатся более высокие доли групп углеводородов S_1 и S_2 , тогда как наземное ОВ, образованное в преимущественно окислительных условиях, характеризуется повышенной концентрацией кислородсодержащих соединений S_3 , а также более высокой долей остаточного углерода (residual carbon, RC) [31]. Отмеченные особенности связаны с различным составом исходного материала. Так, для морского ОВ, основным источником которого являются водоросли, характерна высокая доля алифатических УВ, при этом ОВ континентального происхождения отличается высокими концентрациями лигнина и целлюлозы. Окисление ОВ в процессе переноса в системе «суша–

море» и дальнейших диагенетических преобразований также ведет к снижению содержания водорода и увеличению доли кислородсодержащих соединений в структуре ОВ. Перечисленные процессы находят свое отражение в изменении величин HI и OI .

Обобщенные данные представлены на модифицированной диаграмме Ван-Кревелена, традиционно используемой в нефтяной геохимии для типизации керогена в соответствии с генезисом исходного ОВ, где I тип характерен для морского ОВ, II тип – для смешанного ОВ и III тип – для терригенного ОВ (рис. 3). Значения HI меняются в пределах от 66 до 187 мг УВ /г $C_{орг}$; значения OI – в диапазоне от 92 до 352 CO_2 мг/г $C_{орг}$. В данном случае соотношения величин HI и OI позволяют сделать вывод об общем преобладании наземного источника ОВ (III тип). Тем не менее следует отметить некоторые региональные особенности его состава. В МЛ величины HI меняются незначительно (табл. 2). Так, наиболее высокие значения HI , свидетельствующие об усилении роли свежесинтезированного ОВ, характерны для осадков залива Буор-Хая. По мере удаления от берега величина HI снижается на несколько единиц и далее вблизи бровки шельфа и на континентальном склоне вновь растет. Увеличение HI связано с локальным усилением вклада первичной продукции, обусловленным ослаблением влияния речных вод ближе к границе шельфа и ростом прозрачности воды [32]. Наименьшие значения HI характерны для осадков ВСМ – на 20–30 % ниже, чем для осадков МЛ. Вместе с тем в северной части МЛ и в районе континентального склона наблюдаются наиболее высокие значения OI , свидетельствующие о присутствии окисленного ОВ. Значения OI резко уменьшаются в западной и центральной частях ВСМ, свидетельствуя о смене геохимического режима. Низкие величины обо-

их индексов в ВСМ могут быть связаны с увеличением доли автохтонного нерастворимого остаточного ОВ и ростом содержания конденсированных ароматических структур [33].

Таблица 2. Параметры Rock-Eval для поверхностных осадков, отобранных в различных районах МЛ и ВСМ

Table 2. Rock-Eval parameters for the surface sediments sampled from the different areas of the LS and ESS

| | Залив Буор-Хая и прибрежная часть МЛ Buor-Khaya bay and coastal zone of the LS | Центральная часть шельфа МЛ Central part of the LS | Северная часть шельфа МЛ Northern part of the LS shelf | Граница шельфа – Континентальный склон МЛ Shelf brow – LS Continental slope | Западная часть ВСМ Western part of the ESS | Центральная часть ВСМ Central part of the ESS |
|--|---|---|--|--|---|--|
| № группы (на карте, рис. 1) Group No. (Fig. 1) | I | II | III | IV | V | VI |
| № станций (горизонты отбора, см) Stations (sampling horizons, cm) | 6005–6013, 6490–6491 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm) | 6016 (0–2, 2–5 см/cm), 24 (0–1 см/cm), 49b (0–2 см/cm), 6016, 6505 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm) | 6027–6058 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm), 26–27 (0–1 см/cm), 20–23, 25, 28–30, 32–38, 44–45, 48 с индексами m и b with indices m and b (0–2 см/cm) | 28–38 (0–1 см/cm), 40 м/м, 43 м/м (0–2 см/cm), 6065–6068, 6527(0–2, 2–5, 5–10 см/cm) | 39–46 (0–1 см/cm) | 6473–6474 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm) |
| Количество проб осадков Sediment samples amount | 22 | 7 | 35* | 20** | 6 | 6 |
| Глубина (мин-макс), м Depth (min-max), m | 14,5–24 | 40–46 | 44–91 | 46–3084 | 36–42 | 46–45 |
| $C_{орг}$, мг/г TOC, mg/g | 2,03±0,59 | 1,17±0,16 | 0,74±0,21 | 0,72±0,17 | 0,60±0,21 | 0,81±0,09 |
| HI, Мг УВ /г $C_{орг}$ HI, mg HC/g TOC | 115±11 | 104±16 | 106±24 | 111±32 | 88±12 | 89±7 |
| OI, мг CO_2 /г $C_{орг}$ OI, mg CO_2 /g TOC | 208±22 | 199±24 | 229±42 | 238±102 | 124±29 | 133±14 |
| T_{peak} , °C | 462±3 | 440±27 | 407±34 | 397±32 | 388±15 | 386±6 |
| RC, % | 0,43±0,14 | 0,29±0,07 | 0,18±0,05 | 0,16±0,06 | 0,09±0,03 | 0,21±0,11 |
| RC, % | 1,61±0,47 | 0,93±0,08 | 0,62±0,23 | 0,59±0,16 | 0,51±0,21 | 0,61±0,07 |

* $n=35$ для значений $C_{орг}$ и HI; $n=17$ для значений OI, T_{peak} , RC, PC
 $n=35$ for TOC and HI values; $n=17$ for OI, T_{peak} , RC, PC values;

** $n=20$ для значений $C_{орг}$ и HI; $n=18$ для значений OI, T_{peak} , RC, PC
 $n=20$ for TOC and HI values; $n=18$ for OI, T_{peak} , RC, PC values.

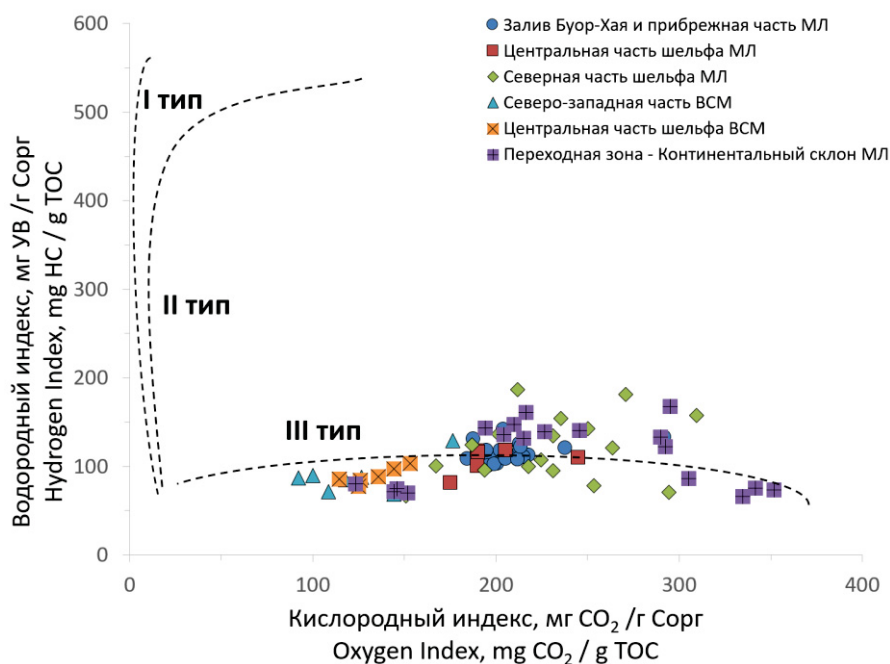


Рис. 3. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для поверхностных осадков шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

Fig. 3. Modified Van Krevelen-type diagram of surface sediments across the Laptev Sea and East Siberian Sea shelves

Ранее было показано, что величина $HI \sim 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ может рассматриваться как усредненное переходное значение между морским и терригенным типом ОВ в осадках арктических морей [31, 34, 35]. Морское ОВ как для древних, так и для современных осадков характеризуется высокими значениями HI ($\sim 200\text{--}300$ $mg\ UV/g\ C_{org}$), и при увеличении вклада наземной компоненты величина HI резко снижается. Такие закономерности наблюдались в Карском море, где значения $HI > 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ были приурочены к более глубоководным районам близ кромки шельфа, а значения $HI < 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ фиксировались в прибрежной части в районах устьев рек Обь и Енисей [35]. Такое распределение подтвердилось и для Гудзонова залива [31]. Однако для осадков МЛ и ВСМ, исследованных в рамках данной работы, в прибрежных районах, напротив, отмечаются максимальные значения HI . Данное наблюдение подтверждает гипотезу об увеличении доли «свежего» и слабопреобразованного ОВ вдоль побережья Сибирской Арктики по направлению с запада на восток, высказанную в работе [36]. Авторы также использовали пиролитический метод (пиролитическая хромато-масс-спектрометрия) для оценки относительного содержания различных групп соединений-индикаторов источника ОВ. Так, в прибрежных районах МЛ по сравнению с Карским морем снижается доля нитрилов – продуктов преобразования полипептидов, свидетельствующих о хорошей гумификации ОВ, а также увеличивается доля фуруролов, слабодеградированных производных полисахаридов. Сохранение или небольшое снижение водородонасыщенности HI и увеличение значений OI в ОВ донных осадков внешней части шельфа одновременно подтверждает тезис о

значительном вкладе сильно преобразованного ОВ даже в удаленных от берега районах.

Значения T_{peak} варьируются в широком диапазоне от 350 до 470 °С, формируя две основных группы соединений – с низкими ($\sim 370\text{--}400$ °С; тип А) и высокими ($\sim 420\text{--}460$ °С; тип Б) величинами (табл. 2, рис. 4). Параметр T_{peak} характеризует термическую стабильность составляющих ОВ и потому может указывать на его потенциальный источник. Низкие температуры термической стабильности (320–390 °С) типичны для свежеинтегрированного ОВ, такого как биомакромолекулы и биополимеры (например, целлюлоза и лигнин), или для высокого содержания дезоксисахаров, связанного с активным микробальным разложением взвешенного ОВ как морского, так и терригенного генезиса [22, 37]. При этом высокие значения T_{peak} , отмечаемые для современного ОВ, характерны для продуктов разложения незрелых гумусовых веществ (420–470 °С), обнаруженных в органоминеральных горизонтах почв [22]. Наиболее высокие значения T_{peak} приурочены к прибрежному району МЛ (тип Б), тогда как большая часть осадков с континентального склона, северной части шельфа МЛ и ВСМ характеризуется низкими значениями T_{peak} (тип А). Несмотря на то, что, согласно многочисленным исследованиям, в прибрежной части МЛ отмечаются высокие концентрации лигнина и целлюлозы [18, 21, 28, 29, 38], величина T_{peak} , вероятно, определяется более термически устойчивой гумусовой компонентой. Отчасти это также может объясняться высокой скоростью деградации лигнина в осадках морей Восточной Арктики: она оценивается в 3 раза выше, чем скорость деградации наземного ОВ в целом, и в 2 раза выше, чем скорость разрушения других биомаркеров – алканов, жирных кислот, спиртов и кутина [38].

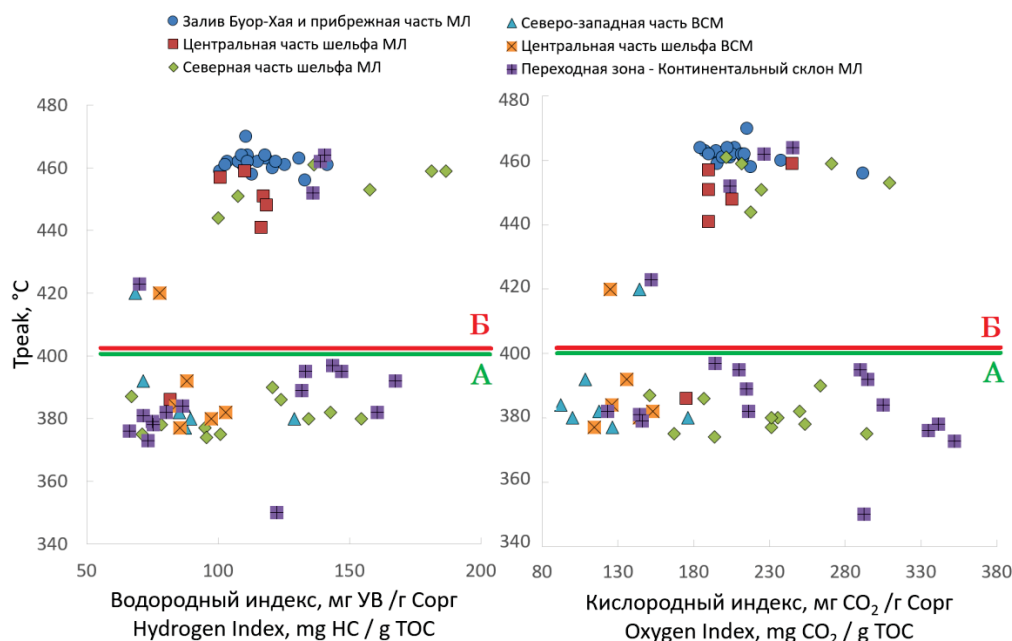


Рис. 4. Взаимосвязь водородного (слева) и кислородного индексов (справа) и параметра T_{peak} , °С. Красная и зеленая линии разделяют образцы типов А и Б с относительно высокими (>400 °С) и низкими (<400 °С) значениями T_{peak} , соответственно

Fig. 4. Correlation of HI (left plot) and OI (right plot) and T_{peak} , °С. Red and blue lines indicate groups with relatively high (>400 °С) and low (<400 °С) T_{peak} values

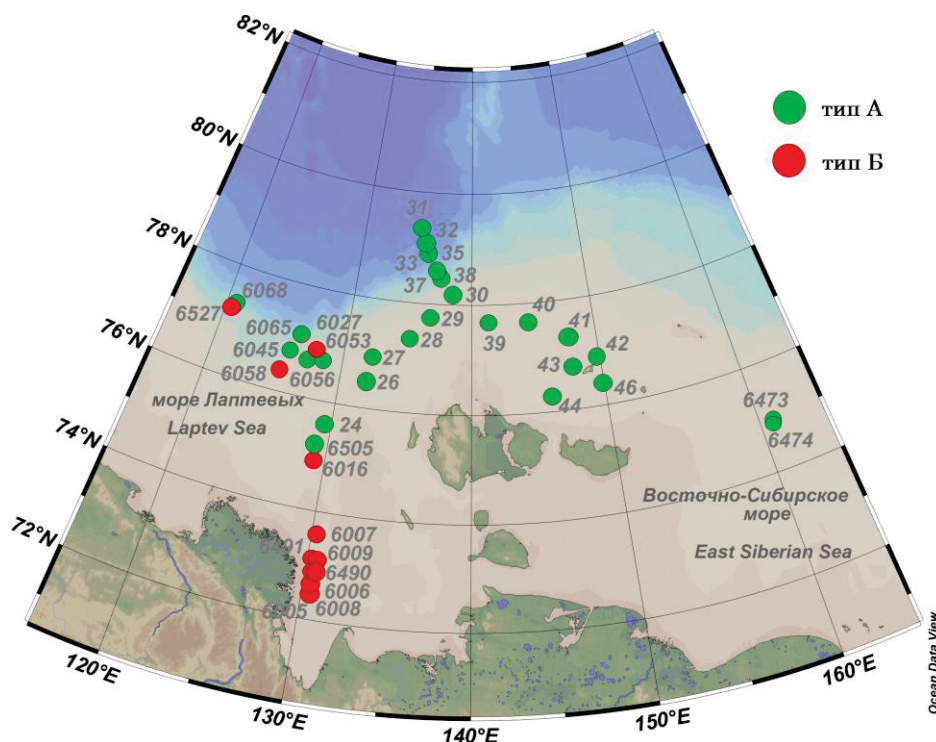


Рис. 5. Географическое распределение типов А и Б по станциям отбора в соответствии с величиной T_{peak} , °С. К типу А относятся осадки с $T_{peak} < 400$ °С; к типу Б – с $T_{peak} > 400$ °С

Fig. 5. Distribution of sediments attributed to the A and B groups based on the T_{peak} values. Group A is referred to $T_{peak} < 400$ °С; group B is referred to $T_{peak} > 400$ °С

Таким образом, данные пиролиза подтверждают, что определяющую роль в композиции ОВ в МЛ играет большой объем наземного C_{org} , ремобилизованного из прибрежных мерзлотных толщ в результате береговой эрозии, а также переносимого со стоком сибирских рек, бассейны которых располагаются в зонах площадного распространения многолетнемерзлых пород. В рамках данной работы, основанной на анализе порядка ста образцов, мы впервые показываем, что латеральная выдержанность значений НИ в современных осадках шельфа МЛ связана с вкладом наземного биологического ОВ. В этом заключается отличие исследуемого района от других арктических акваторий, где рост значения НИ отмечался по мере удаления от берега в связи с усилением вклада автохтонного ОВ [29, 31, 34, 35].

Источники и степень преобразованности органического вещества: сопоставление изотопного состава органического углерода и результатов пиролиза

Величины НИ и ОI не только являются индикаторами природы ОВ, они также отражают условия его преобразования в процессе латерального переноса и далее накопления в осадках. Для уточнения вопроса о происхождении рассеянного ОВ и о действующем в акватории геохимическом режиме желательнее применять несколько независимых параметров [33]. Одним из них является изотопный состав углерода ($\delta^{13}C_{org}$), широко используемый в геохимических исследованиях. Изменения величины содержания $\delta^{13}C_{org}$ связаны с различными источниками наземного ОВ, степенью их биодоступности и условиями преобразования в процессе его

переноса. Установлено, что легкоразлагаемые белково-углеводные вещества обогащены тяжелым изотопом ^{13}C , тогда как более устойчивая липидная часть ОВ характеризуется относительно легким изотопным составом [39, 40]. Величина $\delta^{13}C_{org}$ также контролируется минеральным скелетом исходной биомассы, обеспечивающим более высокий уровень сохранности ОВ в зоне диагенеза. В данной работе в дополнение к результатам пиролиза мы рассмотрели $\delta^{13}C_{org}$ по аналогии с подходом, изложенным в [41]. Так, соотношение $\delta^{13}C_{org}$ и НИ/OI позволяет установить степень смешения аллохтонного и автохтонного источников, где низкие значения НИ/OI и $\delta^{13}C_{org}$ указывают на континентальное происхождение ОВ, а их увеличение свидетельствует о росте вклада морского ОВ. Отклонения от линейной зависимости двух параметров трактуются как внешние процессы, влияющие на их конечное значение (рис. 6, а). Мы также рассмотрели связь $\delta^{13}C_{org}$ и ОI в попытке оценить уровень преобразованности/ окисленности ОВ (рис. 6, б).

Для осадков восточно-арктических морей нехарактерна линейная зависимость между указанными геохимическими индикаторами, однако можно выделить несколько групп образцов со сходными характеристиками. Осадочный материал прибрежной части шельфа (губы Буор-Хая) характеризуется повышенным соотношением НИ/OI, нетипичным для наземного генезиса, и наиболее легким изотопным составом. Отметим, что в целом такая изотопная характеристика прибрежных осадков отражает усредненные значения $\delta^{13}C_{org}$ продуктов разрушения береговых мерзлотных толщ, а также верхнего сезонно-талого поч-

венного слоя, дренируемого сибирскими реками. Значения $\delta^{13}C_{орг}$ для них составляют $-26,3 \pm 0,67$ и $-28,2 \pm 1,96$ ‰, соответственно [11]. При этом для продуктов сезонно-талого слоя характерна более высокая

степень деградации лигнина и насыщенных спиртов, тогда как распад жирных кислот и стеролов происходит быстрее для ОВ, поступающего из деградирующих мерзлотных комплексов [38].

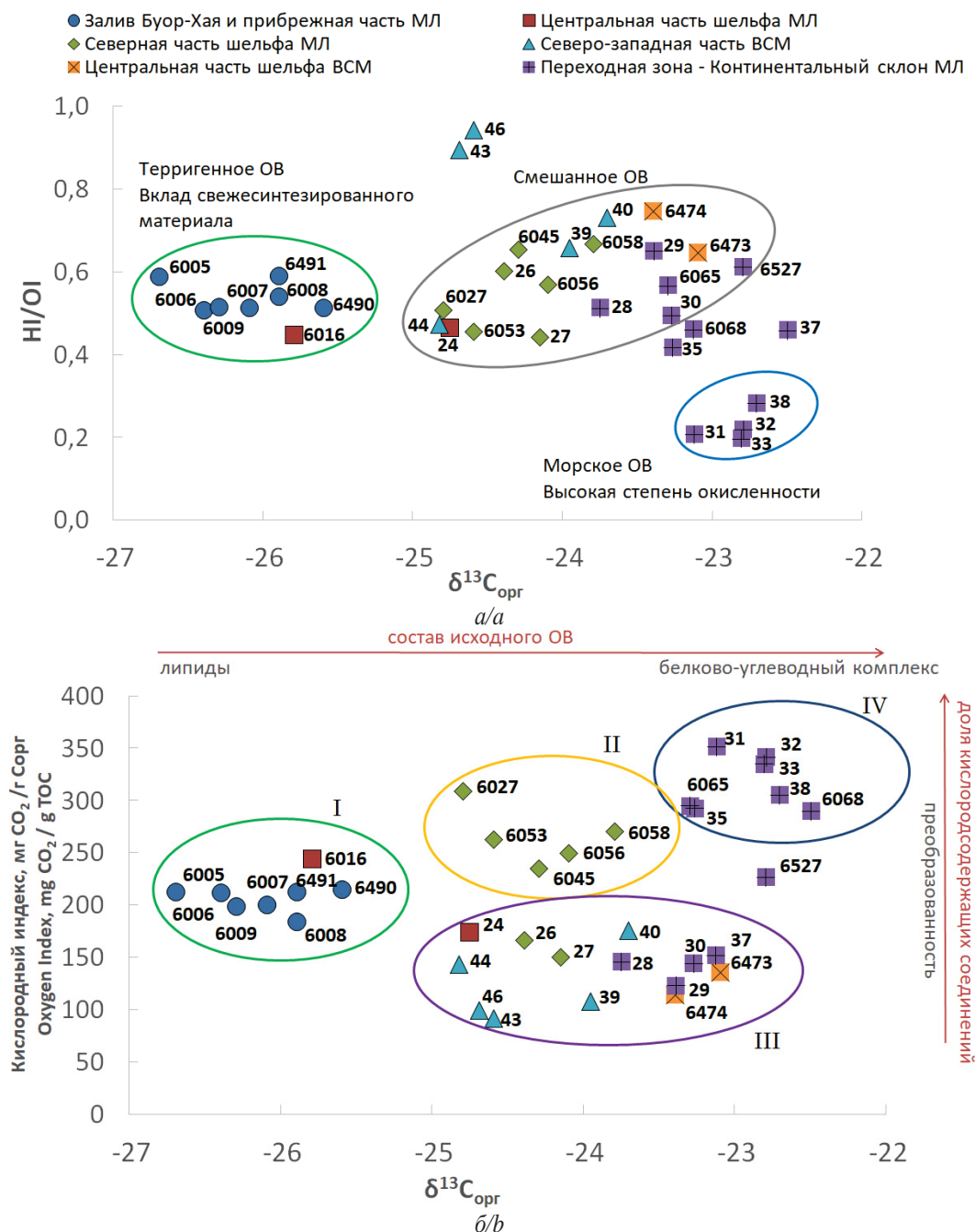


Рис. 6. Взаимосвязь изотопного состава $C_{орг}$ ($\delta^{13}C_{орг}$, ‰) и а) HI/OI , б) OI для исследуемых осадков. Римскими цифрами отмечены группы образцов с различными характеристиками состава ОВ. Так, для группы I отмечается значительный вклад слабопреобразованной липидной фракции преимущественно терригенного генезиса; для группы II – смешанный состав с преобладанием окисленного ОВ; для группы III – смешанный состав с преобладанием слабопреобразованного ОВ; для группы IV – вклад белково-углеводного комплекса преимущественно морского генезиса с одновременным присутствием продуктов глубокого преобразования наземного ОВ

Fig. 6. Correlation of organic carbon isotopic composition ($\delta^{13}C_{орг}$, ‰) and a) HI/OI , b) OI in surface sediments. Roman numerals mark samples with different OM composition. Thus, sediments from group I are characterized with significant contribution of a weakly oxidized lipid fraction of predominantly terrigenous origin; group II sediments represent mixed composition with a predominance of highly oxidized OM; group III sediments represent mixed composition with a predominance of weakly oxidized OM; sediments from group IV reflect the contribution of the protein-carbohydrate complex of predominantly marine origin along with heavily oxidized terrestrial OM degradation products

Интересно отметить, что водородонасыщенность и величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ для осадков прибрежной части МЛ указывают на вклад свежесинтезированного материала, при этом значения T_{peak} , напротив, свидетельствуют о термической устойчивости ОВ. Такое наблюдение диктует необходимость дополнительных исследований, направленных на оценку влияния различных компонентов рассеянного в осадках ОВ на его конечные пиролитические характеристики. Можно предположить, что в прибрежных осадках более лабильные белково-углеводные соединения окисляются и основной вклад в величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ дает липидная фракция, обогащенная изотопом ^{12}C . Тем не менее присутствие трудно-разлагаемых гумусовых компонентов, принесенных с речным стоком или с продуктами береговой эрозии, «гасит» сигнал свежесинтезированного вещества и формирует высокую температуру разложения T_{peak} . Альтернативным объяснением может служить присутствие других, более устойчивых типов лигнина, отличных от тех, что были рассмотрены в работе [22], и характеризовались низкими величинами T_{peak} . Необходимо отметить, что изменчивость состава высшей наземной растительности и отличия в их метаболизме также отражаются и на величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, что ранее было показано в работе [42].

Для северной части шельфа МЛ, а также для переходной зоны МЛ (шельф – континентальный склон) и центральной части ВСМ характерен более консервативный геохимический режим, типичный для морских акваторий, – увеличение водородонасыщенности и обогащение изотопом ^{13}C с ростом вклада автохтонной продукции. Для осадков северной части шельфа МЛ также характерна высокая изменчивость значений ОI. Предположительно, к источникам слабоокисленного ОВ в этом районе могут относиться продукты разрушения береговых отложений Новосибирских островов (о. Котельный) [27]. Для осадков ВСМ характерны в целом низкие абсолютные значения как НI, так и ОI, поэтому здесь может идти речь о присутствии нерастворимого автохтонного остаточного ОВ как результата диагенетических процессов и генетической связи преобразуемого рассеянного ОВ с углеводно-протеиновым комплексом гидробионтов [33]. Для ОВ, накопленного в глубоководных осадках континентального склона, отмечается самое высокое содержание тяжелого изотопа ^{12}C , при этом низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, что вкупе свидетельствует о наиболее глубокой преобразованности ОВ и присутствии некоторой доли автохтонного ОВ.

Рассмотренные выше распределения подтверждают тезис о повышении уровня первичной продуктивности на севере шельфа МЛ, связанный, предположительно, с ростом прозрачности воды и снижением влияния речных вод, как отмечалось ранее [27]. При этом очевидно, что упомянутый фактор имеет локальный характер и в более глубоководных районах содержание свежесинтезированного ОВ в осадках снижается, и доминирующим процессом, вероятно, становится микробальное окисление и минерализация рассеянного ОВ. Приведенные выводы основаны

на косвенных геохимических индикаторах, присутствующих в осадках, и требуют детальных исследований системы «вода–осадок» на микробиологическом уровне. Отметим, что в работе, оценивающей пространственные изменения продукционных показателей фитопланктона в МЛ, напротив, фиксировалось увеличение первичной продуктивности на континентальном склоне и, в особенности, в его западной части [32]. При этом также было показано, что лишь малая доля морского ОВ, продуцированного в результате поступления питательных веществ континентального происхождения, накапливается в осадках (3 %) или формирует автохтонное растворенное ОВ (3 %), которое в дальнейшем переносится в более глубоководные бассейны. Значительная часть такого ОВ реминерализуется в осадках (52 %) или в водной толще (25 %), а также перерабатывается в процессе экскреции зоопланктона (17 %) [14].

Заключение

В рамках данной работы мы впервые показываем, что пространственная выдержанность и сохранение величины НI в современных осадках МЛ связаны с ведущим вкладом гетерогенного наземного ОВ, характеризующегося высокой биогеохимической доступностью. Это отличает исследуемый район от других арктических акваторий, где по мере удаления от берега отмечается устойчивый рост значения НI в связи с увеличением вклада автохтонного ОВ, что позволяет четко отслеживать усиление морского сигнала.

В соотношении параметров $\delta^{13}\text{C}$ и НI/OI наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости, характерной для консервативного геохимического режима морских акваторий. Терригенный материал в осадках губы Буор-Хая характеризуется наиболее легким изотопным составом и повышенным соотношением НI/OI, что является отличительной особенностью ОВ ледового комплекса, который является основным источником ОВ в данном районе. Для ОВ, накопленного в глубоководных осадках континентального склона МЛ, напротив, отмечается относительно низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, что свидетельствует о значительной диагенетической преобразованности ОВ. При этом линейная зависимость сохраняется в северной части шельфа МЛ, что, предположительно, свидетельствует о локальном повышении уровня первичной продуктивности, а также о возможном вкладе слабоокисленного ОВ, поступающего с продуктами разрушения берегового комплекса Новосибирских островов, тогда как в более глубоководных районах содержание свежесинтезированного ОВ в осадках снижается, и доминирующим процессом, вероятно, становится микробальное окисление и минерализация рассеянного ОВ.

Статья подготовлена в рамках проекта Российского научного фонда № 21-77-00075.

Авторы признательны доктору геолого-минералогических наук, профессору И.В. Гончарову за ценные замечания и рекомендации при подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Arctic is now warming four times as fast as the rest of the globe / P. Jacobs, N.J.L. Lenssen, G.A. Schmidt, R.A. Rohde // AGU Fall Meeting. – December 2021. – A13E-02.
2. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979 / M. Rantanen, A.Y. Karpechko, A. Lipponen, K. Nordling, O. Hyvärinen, K. Ruosteenoja, T. Vihma, A. Laaksonen // Communications Earth & Environment. – 2022. – V. 3. – 168.
3. IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. – Geneva, Switzerland: IPCC, 2007. – 104 p.
4. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. – Geneva, Switzerland: IPCC, 2014. – 151 p.
5. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 368. – С. 679–682.
6. Organic matter composition and greenhouse gas production of thawing subsea permafrost in the Laptev Sea / B. Wild, N. Shakhova, O. Dudarev, A. Ruban, D. Kosmach, V. Tumskey, T. Tesi, H. Grimm, I. Nybom, F. Matsubara, H. Alexanderson, M. Jakobsson, A. Mazurov, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – 5057.
7. Organic matter characteristics of a rapidly eroding permafrost cliff in NE Siberia (Lena Delta, Laptev Sea region) / C. Haug, L.L. Jongejans, K. Mangelsdorf, M. Fuchs, O. Ogneva, J. Palmtag, G. Mollenhauer, P.J. Mann, P.P. Overduin, G. Grosse, T. Sanders, R.E. Tuerena, L. Schirrmeister, S. Wetterich, A. Kizyakov, C. Karger, J. Strauss // Biogeosciences. – 2022. – V. 19. – P. 2079–2094.
8. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
9. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater / G. Tanski, D. Wagner, C. Knoblauch, M. Fritz, T. Sachs, H. Lantuit // Geophysical Research Letters. – 2019. – V. 46. – № 20. – P. 11244–11252.
10. Rivers across the Siberian Arctic unearth the patterns of carbon release from thawing permafrost / B. Wild, A. Andersson, L. Bröder, J. Vonk, G. Hugelius, J.W. McClelland, W. Song, P.A. Raymond, Ö. Gustafsson // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2019. – V. 116. – P. 10280–10285.
11. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J.E. Vonk, L. Sánchez-García, B.E. van Dongen, V. Alling, D. Kosmach, A. Charkin, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, N.E. Shakhova, P. Roos, T.I. Eglinton, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Nature. – 2012. – V. 489. – P. 137–140.
12. Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Seas // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R. Macdonald. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. – P. 57–81.
13. Nitishinsky M., Anderson L.G., Hölemann J.A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf // Continental Shelf Research. – 2007. – V. 27. – Iss. 10–11. – P. 1584–1599.
14. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion / J. Terhaar, R. Lauerwald, P. Regnier, N. Gruber, L. Bopp // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – 169.
15. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River / S. Pivovarov, J. Hölemann, H. Kassens, M. Antonow, I. Dmitrenko // Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History / Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. – Berlin: Springer, 1999. – P. 251–264.
16. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system / I. Semiletov, N. Shakhova, V. Sergienko, I. Pipko, O. Dudarev // Environmental Research Letters. – 2012. – V. 7. – № 1. – 015201.
17. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: a Pan-Arctic synthesis // Global Biogeochemical Cycles. – 2017. – V. 31. – № 1. – P. 190–213.
18. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters / I. Semiletov, O. Dudarev, V. Luchin, A. Charkin, K.H. Shin, N. Tanaka // Geophysical Research Letters. – 2005. – V. 32. – P. 1–5.
19. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea / L. Bröder, A. Andersson, T. Tesi, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Global Biogeochemical Cycles. – 2019. – V. 33. – P. 85–99.
20. Preferential burial of permafrost-derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters / J.E. Vonk, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, T.I. Eglinton, A. Andersson, N. Shakhova, A. Charkin, B. Heim, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2014. – V. 119. – № 12. – P. 8410–8421.
21. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi, I. Semiletov, O. Dudarev, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. – 2016. – V. 121. – № 3. – P. 731–752.
22. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 327–343.
23. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // European Journal of Soil Science. – 2006. – V. 57. – P. 344–355.
24. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
25. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Коньшев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
26. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev Sea Shelf: evidences from Rock-Eval parameters and molecular indicators / E. Gershelis, A. Grinko, I. Oberemok, E. Klevantseva, N. Poltavskaya, A. Ruban, D. Chernykh, A. Leonov, N. Guseva, I. Semiletov // Water. – 2020. – V. 12. – P. 3511.
27. Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана / А.А. Гринько, И.В. Гончаров, Н.Е. Шахова, О. Густафссон, Н.В. Обласов, Е.А. Романкевич, А.Г. Зарубин, Р.С. Кашапов, Е.В. Гершелис, О.В. Дударев, А.К. Мазуров, И.П. Семилетов // Геология и геофизика. – 2020. – Т. 61. – № 4. – С. 560–585.
28. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J. A. Salvadó, I. Semiletov, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
29. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J.A. Salvadó, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Kruså, I.P. Semiletov, E. Panova, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 6121–6138.
30. Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на Восточно-Сибирском шельфе / С.П. Пугач, И.И. Пипко, И.П. Семилетов, В.И. Сергиенко // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 465. – № 5. – С. 608–611.
31. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis / A.A. Hare, Z.Z.A. Kuzyk, R.W. Macdonald, H. Sanei, D. Barber, G.A. Stern, F. Wang // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 68. – P. 52–60.
32. Демидов А.Б., Шеберстов С.В., Гагарин В.И. Межгодовая изменчивость первичной продукции моря Лаптевых // Океанология. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 60–73.

33. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество мирового океан // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 4. – С. 401–411.
34. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 213–236.
35. Stein R., Macdonald R.W. The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2004. – 363 p.
36. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export/ L. Guo, I. Semiletov, Ö. Gustafsson, J. Ingri, P. Andersson, O. Dudarev, D. White // Global Biogeochemical Cycles. – 2004. – V. 18. – № 1. – GB1036.
37. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – № 7. – P. 867–900.
38. Molecular-multiproxy assessment of land-derived organic matter degradation over extensive scales of the East Siberian Arctic Shelf Seas / F. Matsubara, B. Wild, J. Martens, A. Andersson, R. Wennström, L. Bröder, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Global Biogeochemical Cycles. – 2022. – V. 36. – № 12. – e2022GB007428
39. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
40. Degens E. Biogeochemistry of stable carbon isotopes // Organic Geochemistry / Eds. G. Eglinton, M.T.J. Murphy. – Heidelberg, New York: Springer, 2004. – P. 304–329.
41. Galimov E.M. The pattern of $d^{13}C_{org}$ versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench // Chemical Geology. – 2004. – V. 204. – P. 287–301.
42. $\delta^{13}C$ and δD compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: An experimental set up in central Washington State, USA / N. Pedentchouk, W. Sumner, B. Tipple, M. Pagani // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – P. 1066–1071.

Поступила: 15.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 10.03.2023 г.

Информация об авторах

Гершелис Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Черных Д.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии, Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; старший научный сотрудник лаборатории комплексных исследований Арктической системы «суша–шельф» Национального исследовательского Томского государственного университета.

Полтавская Н.А., аспирант, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; заведующий лабораторией комплексных исследований Арктической системы «суша–шельф» Национального исследовательского Томского государственного университета; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.35

ORGANIC CARBON IN SURFACE SEDIMENTS OF LAPTEV SEA AND EAST SIBERIAN SEA: OBSERVATION OF PYROLYSIS DATA

Elena V. Gershelis¹,
elenapanova@tpu.ru

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Denis V. Chernykh^{2,3},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Natalina A. Poltavskaya¹,
geoikigai@tpu.ru

Igor P. Semiletov^{2,3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Ongoing global warming accelerates release of relict terrigenous organic carbon from permafrost onto the Arctic shelf waters. When transported in the land-sea system, it can further be accumulated in bottom sediments in the shelf or deep-sea zone and undergo degradation and remineralization, which leads to critical environmental consequences. This study aims at assessing the sources and degradation degree of terrigenous organic matter in the surface sediments of the Eastern Arctic seas. Within this study, marine bottom sediments taken from the surface horizon (0–10 cm) were investigated. Sampling was carried out during the 2011–2019 marine research expeditions. Lateral consistency of hydrogen index values in modern marine sediments on the Eastern Arctic shelf (mainly in the Laptev Sea) is associated with the great contribution of heterogeneous biolabile terrestrial organic matter, in contrast to other Arctic waters, where growing hydrogen index values are associated with the consistently growing contribution of autochthonous organic matter with increasing distance from the coast. While considering the $\delta^{13}\text{C}$ and HI/OI correlation, there are also significant deviations from the linear dependence which usually indicates a conservative marine geochemical regime. Sediments of the Buor-Khaya Bay are characterized by an increased HI/OI values in contrast to the deep-water sediments of the continental slope which shows lower hydrogen content and a higher proportion of oxygen-containing compounds, indicating a strong transformation of organic matter. These findings confirm a key role of terrigenous supply in specific biogeochemical conditions in the studied area and reveal that geochemical indicators of immature organic matter sources in the Eastern Arctic seas should be interpreted differently from other Arctic continental margins.

Key words:

Bottom sediments, organic matter, hydrocarbons, organic carbon isotopic composition, Arctic, Laptev Sea, East Siberian Sea.

The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project no. 21-77-00075).

The authors are grateful to I.V. Goncharov, Dr. S., professor, for insightful comments and recommendations while preparing the paper.

REFERENCES

- Jacobs P., Lenssen N. J. L., Schmidt G. A., Rohde R. A. The Arctic is now warming four times as fast as the rest of the globe. *AGU Fall Meeting*, December 2021, A13E-02.
- Rantanen M., Karpechko A.Y., Lipponen A., Nordling K., Hyvärinen O., Ruosteenoja K., Vihma T., Laaksonen A. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979. *Communications Earth & Environment*, 2022, vol. 3, 168.
- IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. Geneva, Switzerland, 2007. 104 p.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. Geneva, Switzerland, 2014. 151 p.
- Semiletov I.P. Destruction of the coastal permafrost ground as an important factor in biogeochemistry of the Arctic Shelf waters. *Transactions (Doklady) Russian Academy of Science*, 1999, vol. 368, no.5, pp. 679–682. In Rus.
- Wild B., Shakhova N.E., Dudarev O.V., Ruban A.S., Kosmach D.A., Tumskoy V.E., Tesi T., Grimm H., Nybom I., Matsubara F., Alexanderson H., Jakobsson M., Mazurov A., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Organic matter composition and greenhouse gas production of thawing subsea permafrost in the Laptev Sea. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, 5057.
- Haugk C., Jongejans L.L., Mangelsdorf K., Fuchs M., Ogneva O., Palmtag J., Mollenhauer G., Mann P.J., Overduin P.P., Grosse G., Sanders T., Tuerena R.E., Schirmer L., Wetterich S., Kizyakov A., Karger C., Strauss J. Organic matter characteristics of a

- rapidly eroding permafrost cliff in NE Siberia (Lena Delta, Laptev Sea region). *Biogeosciences*, 2022, vol. 19, pp. 2079–2094.
8. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
 9. Tanski G., Wagner D., Knoblauch C., Fritz M., Sachs T., Lantuit H. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater. *Geophysical Research Letters*, 2019, vol. 46, no. 20, pp. 11244–11252.
 10. Wild B., Andersson A., Bröder L., Vonk J., Hugelius G., McClelland J.W., Song W., Raymond P.A., Gustafsson Ö. Rivers across the Siberian Arctic unearth the patterns of carbon release from thawing permafrost. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, vol. 116, pp. 10280–10285.
 11. Vonk J.E., Sánchez-García L., Van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I., Andersson A., Gustafsson Ö. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature*, 2012, vol. 489, pp. 137–140.
 12. Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Seas. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R. Macdonald. Berlin, Heidelberg, Springer, 2004. pp. 57–81.
 13. Nitishinsky M., Anderson L. G., Hölemann J. A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf. *Continental Shelf Research*, 2007, vol. 27, Iss. 10–11, pp. 1584–1599.
 14. Terhaar J., Lauerwald R., Regnier P., Gruber N., Bopp L. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion. *Nature Communications*, 2021, vol. 12, 169.
 15. Pivovarov S., Hölemann J., Kassens H., Antonow M., Dmitrenko I. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River. In: *Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. Berlin, Springer, 1999. pp. 251–264.
 16. Semiletov I., Shakhova N., Sergienko V., Pipko I., Dudarev O. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system. *Environmental Research Letters*, 2012, vol. 7, no. 1, 015201.
 17. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: A Pan-Arctic synthesis. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 190–213.
 18. Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.H., Tanaka N. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophysical Research Letters*, 2005, vol. 32, pp. 1–5.
 19. Bröder L., Andersson A., Tesi T., Semiletov I., Gustafsson Ö. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 2019, vol. 33, pp. 85–99.
 20. Vonk J.E., Semiletov I.P., Dudarev O., Eglinton T.I., Andersson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson Ö. Preferential burial of permafrost-derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, vol. 119, no. 12, pp. 8410–8421.
 21. Tesi T., Semiletov I., Dudarev O., Andersson A., Gustafsson Ö. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, vol. 121, no. 3, pp. 731–752.
 22. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.
 23. Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
 24. Melenevskii V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black sea sediments according to pyrolysis data. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289.
 25. Melenevskii V.N., Leonova G.A., Konyshev A.S. The organic matter of the recent sediments of lake Beloe (West Siberia) (from data of pyrolytic studies). *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762.
 26. Gershelis E., Grinko F., Oberemok I., Klevantseva E., Poltavskaya N., Ruban A., Chernykh D., Leonov A., Guseva N., Semiletov I. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev Sea Shelf: evidences from Rock-Eval parameters and molecular indicators. *Water*, 2020, vol. 12, pp. 3511.
 27. Grinko A.A., Goncharov I.V., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Obilov N.V., Romankevich E.A., Zarubin A.G., Kashapov R.S., Chernykh D.V., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Mazurov A.K., Semiletov I.P. Sediment organic matter in areas of intense methane release in the Laptev Sea: characteristics of molecular composition. *Russian Geology and Geophysics*, 2020, vol. 61, no. 4, pp. 456–477.
 28. Bröder L., Tesi T., Salvadó J. A., Semiletov I., Dudarev O., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
 29. Salvadó J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Kruså M., Semiletov I.P., Panova E., Gustafsson Ö. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 6121–6138.
 30. Pugach S.P., Pipko I.I., Semiletov I.P., Sergienko V.I. Optical characteristics of the colored dissolved organic matter on the East Siberian shelf. *Doklady Earth Sciences*, 2015, vol. 465, pp. 1293–1296.
 31. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 68, pp. 52–60.
 32. Demidov A.B., Sheberstov S.V., Gagarin V.I. Interannual variability of primary production in the Laptev Sea. *Oceanology*, 2020, vol. 60, no. 1, pp. 50–61.
 33. Romankevich E.A., Vetrov A.A., Peresypkin V.I. Organic matter of the World Ocean. *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, no. 4, pp. 299–307.
 34. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer-Verlag, 2004. pp. 213–236.
 35. Stein R., Macdonald R.W. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2004. 363 p.
 36. Guo L., Semiletov I., Gustafsson O., Ingri J., Anderson P., Dudarev O., White D. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: implications for terrestrial organic carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, vol. 18, no. 1, GB1036.
 37. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 867–900.
 38. Matsubara F., Wild B., Martens J., Andersson A., Wennstrom L., Broder L., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Molecular-multiproxy assessment of land-derived organic matter degradation over extensive scales of the East Siberian Arctic Shelf Seas. *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, vol. 36, no. 12, e2022GB007428.
 39. Goncharov I.V. *Geochemistry of Western Siberia oils* [Geokhimiya neftey Zapadnoy Sibiri]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 181 p.
 40. Degens E. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry*. Eds. G. Eglinton, M.T.J. Murphy. Heidelberg, New York, Springer, 2004. pp. 304–329.
 41. Galimov E.M. The pattern of d¹³C_{org} versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench. *Chemical Geology*, 2004, vol. 204, pp. 287–301.
 42. Pedentchouk N., Sumner W., Tipple B., Pagani M. δ¹³C and δ D compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: an experimental set up in central Washington State, USA. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, pp. 1066–1071.

Received: 15 February 2023.

Reviewed: 10 March 2023.

Information about the authors

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; senior researcher, National Research Tomsk State University.

Natalina A. Poltavskaya, postgraduate student, teaching assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor P. Semiletov, corresponding member of the RAS, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; head of the laboratory, National Research Tomsk State University; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 624.131

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СВАЙНО-ВИНТОВОГО ФУНДАМЕНТА В КРИОЛИТОЗОНЕ

Кулешов Александр Петрович¹,
87kuleshov@mail.ru

Николенко Ирина Александровна¹,
qwnwhalle@bk.ru

Горлов Андрей Александрович¹,
andrey.gor10@yandex.ru

¹ Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе,
Россия, 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23.

Актуальность исследования заключается в проблеме расчета несущей способности винтовых свайных фундаментов в условиях распространения криолитозоны при воздействии статических выдерживающих и вдавливающих нагрузок. Свайно-винтовые фундаменты – довольно новый вид в строительстве, хотя первые упоминания о них относятся к концу XVIII – началу XIX вв. Данная технология зарекомендовала себя с самой наилучшей стороны. В последние годы винтовые сваи обрели широкую популярность при строительстве разнообразных объектов, однако все еще занимают относительно небольшую долю в фундаментостроении. Потенциал этой технологии слабо раскрыт, не регламентировано определение несущей способности в отечественных нормах.

Цель состоит в анализе существующих методик и разработке рекомендаций по расчету несущей способности свайно-винтовых фундаментов в условиях криолитозоны, сравнении результатов расчетов предельных сопротивлений данного вида фундамента, полученных различными методами, с натурными полевыми испытаниями и буропускными сваями.

Методы: систематизация, анализ отечественного и зарубежного опыта расчета винтовых свай в районах распространения многолетнемерзлых грунтов; сбор и обработка материалов полевых испытаний грунтов винтовыми сваями в районе обустройства Бованенковского месторождения; вычисление несущей способности различными методиками и сопоставление результатов с данными натурных полевых испытаний и буропускных свай; описание методики проведения полевых испытаний свай в условиях криолитозоны.

Результаты. Выполнены вычисления несущей способности винтовых свай в условиях криолитозоны различными описанными в литературных источниках методиками и их сопоставление с данными полевых натурных испытаний грунтов; проведена сравнительная оценка несущей способности винтовых свай с металлическими буропускными сваями с наконечником в одних и тех же геокриологических условиях, выявлены достоинства и недостатки рассмотренных методов и различных типов свайных фундаментов. На основе полученных результатов сделаны выводы о возможности применения винтовых свай в криолитозоне и получения необходимой и достаточной информации для их проектирования.

Ключевые слова: свайно-винтовые фундаменты, криолитозона, натурные полевые испытания, несущая способность, статические нагрузки, осадка, выход, боковая поверхность, острие, лопасть, методы расчета, сравнительный анализ, допустимая нагрузка, температура грунта.

Введение

Строительство любого здания и сооружения начинается прежде всего с возведения фундамента. Качество устройства фундамента и сопутствующие строительные-монтажные работы в дальнейшем обеспечивают надежное функционирование сооружения и являются весьма актуальной и с той же стороны проблематичной строительной и инженерной задачей, особенно в условиях распространения криолитозоны на фоне глобального процесса потепления климата [1–19].

С 1990-х годов в нашей стране масштабными темпами идет освоение нефтегазоносных провинций, что сопровождается проведением колоссальных работ по обустройству и открытию новых месторождений, расположенных в большей части на территориях Крайнего Севера, что, в свою очередь, диктует тенденцию пересмотра и детального анализа конструктивно-технологических решений при возведении фундаментов, внедрения современных технологий и

достижений науки, адаптации к суровым климатическим и разнообразным геокриологическим условиям.

Проектирование свайных фундаментов в условиях распространения криолитозоны (многолетнемерзлых грунтов – ММГ) производится согласно требованиям и указаниям действующей нормативной документации (СП 25.13330.2020) по двум принципам: I принцип – грунты используются в мерзлом состоянии; II принцип – грунты в предварительно оттаянном состоянии.

Анализируя и обобщая накопленный отечественный опыт по выполнению строительных работ на территории Крайнего Севера, можно сделать вывод, что именно фундаменты на сваях являются широко применяемыми. По материалу сваи бывают железобетонные, металлические и комбинированные, по способу устройства в многолетнемерзлый грунт – буропускные и бурозабивные, в некоторых случаях опускные.

Для железобетонных свай, установленных в криолитозоне, характерно их выпучивание и наблюдается

значительное смерзание боковой поверхности тела сваи с окружающим грунтом, что приводит к значительным повреждениям. Металлические сваи также испытывают воздействия процесса выпучивания из грунта при заполнении внутренней полости тела сваи раствором, но при этом характеризуются меньшим смерзанием.

На фоне этого в условиях распространения многолетнемерзлых грунтов, в попытке уменьшить степень негативного воздействия процесса морозного пучения на эксплуатацию свайных фундаментов, в последние годы наметилась тенденция использования свайно-винтовых фундаментов, работающих как анкерная система и за счет наличия в нижней части винта уменьшающих выпирание сваи.

Использование в ММГ фундаментов из винтовых свай – перспективный метод при решении современных задач и проблем фундаментостроения.

Возможности применения винтовых свай при устройстве фундаментов в криолитозоне по-настоящему колоссальны. Отечественными учеными и представителями научно-производственных организаций: Д.Н. Иоспа, П.И. Романов, А.Б. Осокин, В.И. Аксенов, Л.И. Качановская, В.С. Бобров, А.Д. Набережный, С.Г. Геворкян, И.В. Носков, И.В. Крутиков, Ю.М. Гончаров, А.Н. Железков, Д.Н. Кривов и др., подробно изложены достоинства свайно-винтовых фундаментов по сравнению с другими видами свай в условиях распространения криолитозоны [20, 21].

Винтовая свая состоит из металлической трубы, верхняя часть которой ограничивается оголовком, а нижняя – анкером с лопастями. Количество лопастей свай, применяемых в настоящее время при строительстве, может быть различным, что, в свою очередь, способствует увеличению их несущей способности при вдавливающих и выдергивающих нагрузках.

Цель лопасти в составе винтовой сваи – одинаковое и равномерное распределение нагрузки, возникающей от сооружения на грунты основания, и уменьшение действия процесса пучение (выдергивание сваи) [22].

Конструкция современных винтовых свай характеризуется диаметром ствола от 5 до 50 см с толщиной стенок не менее 4 мм, длиной от нескольких до десятков метров, толщиной стенок лопасти около 5 мм. Ствол сваи (тело) покрывается антикоррозионным веществом и заполняется песчано-бетонным раствором после погружения в грунт. Вид наконечника с витками на нем определяется технологическими особенностями производителя-поставщика. В настоящее время существуют разновидности винтовых свай с литыми лопастями.

Конструкция винтовых свай (диаметр, длина, вид наконечника и шаг витков на нем) определяется прежде всего геокриологическими условиями, назначением и типом зданий и сооружений.

Для винтовых свай, используемых в условиях Крайнего Севера, в сравнении с талым грунтом, характерно большее число витков в лопасти, значительный их угол наклона и меньшее сечение тела сваи.

Для талых грунтов характерны широколопастные анкеры с заостренным наконечником, диаметр лопасти больше, чем тело самой сваи примерно в 1,5 раза (рис. 1, а), в многолетнемерзлых грунтах – узколопастные анкеры с отношением сечения лопасти и ствола меньше 1,5 раза (рис. 1, б) [20].

Порядок погружения фундаментов из винтовых свай в многолетнемерзлые грунты следующий:

- на начальном этапе выполняется проходка лидерной скважины диаметром меньше диаметра корпуса сваи;
- затем опускается свая на проектную отметку/глубину;
- внутренняя часть ствола сваи заполняется раствором.

Опускание винтовых свай происходит примерно в течение 20 минут и осуществляется в большей мере механизированным способом с использованием различных тяжелых автоматизированных машин, редко, в особых условиях, – ручным способом.

Ручной способ более трудозатратный, требует вовлечения в процесс людских ресурсов и используется в основном для свай малых диаметров: погружение сваи идет за счет завинчивания тела сваи в грунт ломом, пропущенным в сквозные отверстия ствола.

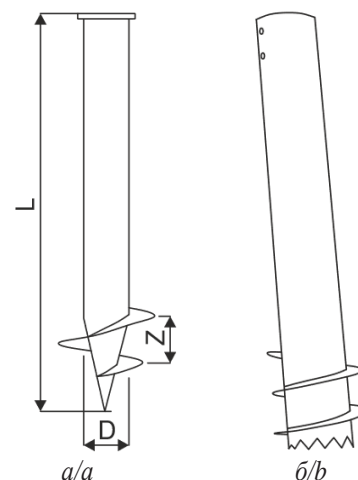


Рис. 1. Конструкция винтовой сваи: а) талые грунты; б) многолетнемерзлые грунты. L – длина, Z – шаг витка, D – диаметр трубы винтовой сваи [20]

Fig. 1. Design of the screw pile: а) thawed soils; б) permafrost soils. L is the length, Z is the turn pitch, D is the diameter of the screw pile pipe [20]

Недостатком свайных фундаментов является значительный расход металла и невозможность их применения в грунтах с твердыми прослойками и включениями крупнообломочных грунтов.

К преимуществам применения винтовых свай относятся: увеличение несущей способности на разные виды действующих нагрузок, стойкость к морозному пучению, возможность демонтировать для повторного использования, отсутствие вибрационного воздействия при погружении, сохранение природной структуры грунта, при погружении грунт не разрыхляется, а уплотняется, что увеличивает несущую способность [22].

Фактическая несущая способность свай определяется в ходе выполнения полевых натурных испытаний грунтов непосредственно на площадке строительства.

Испытания свай выполняются в соответствии с актуальными нормами, на основании рабочей документации марки «АС» («Архитектурно-строительные решения»), «КЖ» («Конструкции железобетонные»), «ОФ» («Основания и фундаменты»), в целях получения данных, необходимых для подтверждения принятых проектных решений, определения деформаций свай в грунте в зависимости от прилагаемой нагрузки и прослеживания их изменения во времени, а также для подтверждения проектных отметок остря и уточнения степени однородности грунтового массива [23–26].

Сущность испытаний свай заключается в последовательном увеличении нагрузок и измерении величин деформаций (осадок – вдавливающие нагрузки, выхода – выдергивающие нагрузки) свай.

В состав работ по испытаниям в ММГ статическими нагрузками входит:

- строительно-монтажные работы по устройству упорных конструкций, состоящих из грузовой платформы для вдавливающих нагрузок (рис. 2, а) или набора металлических балок при выдергивающих нагрузках (рис. 2, б), для восприятия реактивных сил при передаче нагрузок на сваю;
- установка реперной системы с измерительными приборами (рис. 3);
- укладка грузов (дорожные плиты, строительные блоки и т. д.);
- сбор системы передачи нагрузок – домкрат–манометр–маслостанция;
- передача ступенями требуемых нагрузок;
- снятие измерений;
- камеральная обработка результатов испытаний свай.



а/а



б/б

Рис. 2. Общий вид упорной конструкции при статических испытаниях свай: а) вдавливающие нагрузки (грузовая платформа); б) выдергивающие нагрузки (система балок)

Fig. 2. General view of the thrust structure during static testing of piles: а) pressing loads (cargo platform); б) pulling loads (beam system)

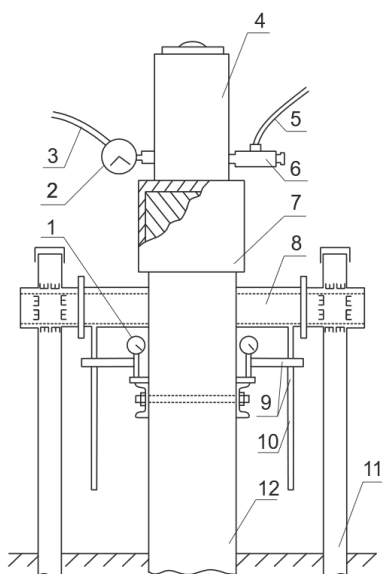


Рис. 3. Схема реперной системы: 1 – прибор для измерения деформаций; 2 – прибор для измерения давления; 4 – домкрат; 3, 5 – гибкий трубопровод; 6 – переходник; 7 – стальные пластины; 8, 11 – стальные опор и уголок; 9 – держатель для индикатора перемещений; 10 – прут металлический; 12 – контрольная свая [27]

Fig. 3. Scheme of the reference system: 1 – device for measuring deformations; 2 – pressure measuring device; 4 – jack; 3, 5 – flexible pipeline; 6 – adapter; 7 – steel plates; 8, 11 – steel supports and a corner; 9 – holder for a displacement indicator; 10 – metal rod; 12 – control pile [27]

Инженерно-геокриологические условия исследуемой территории

Объектом выполненного исследования является процесс взаимодействия фундаментов проектируемых локальных литотехнических систем в пределах обустройства нефтегазоносных провинций, выполненных из винтовых свай, с многолетнемерзлым основанием, на примере обустройства Бованенковского НГКМ.

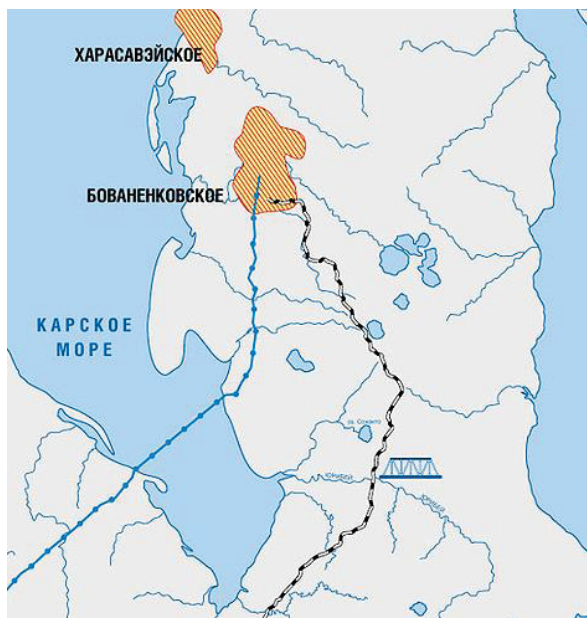


Рис. 4. Территориальное расположение Бованенковского месторождения [21]

Fig. 4. Territorial location of the Bovanenkovo field [21]

В административном отношении территория Бованенковского месторождения расположена в Ямальском районе Тюменской области, в западной части

полуострова Ямал, в нижнем течении рек Сё-Яха, Мордыяха и Надуй-Яха (рис. 4) [21].

Климат месторождения избыточно-влажный, с холодным летом и умеренно суровой зимой. По климатическому районированию изучаемый участок расположен в северной строительной климатической зоне с суровыми условиями, в IГ климатическом подрайоне, I2 климатическом районе по воздействию климата на технические изделия и материалы, во второй зоне влажности.

Территория находится в зоне сейсмичности 5,0 баллов по шкале MSK 64 карты сейсмического районирования России (ОСР 2015-В).

В геоморфологическом отношении территория проведения исследований представляет собой прибрежно-морскую равнину.

Особенностью изучаемой территории является практически сплошное распространение многолетнемерзлых, слоистых, неоднородных, двухъярусного строения, с линзами льдов грунтов, льдистостью от 20 до 50 %, мерзлота сливающего типа.

Целостность толщ многолетнемерзлых грунтов прерывается таликами и криопэгами хлоридно-натриевого состава.

Глубина сезонного промерзания-оттаивания грунтов изменяется от 0,7 до 2,4 м.

Геокриологический разрез площадки строительства (рис. 5, 6, табл. 1), по результатам ранее выполненных изысканий, представлен насыпными грунтами (t_{IV}) – грунт разнородный, преимущественно песок разной крупности; почвенно-растительным слоем (pd_{IV}); современными биогенными отложениями (b_{IV}) – торф различной степени разложения; верхнеплейстоцен-голоценовыми морскими отложениями ($m\Pi_{3,4IV}$) – глины, суглинки, супеси, пески, линзы льдов [21].

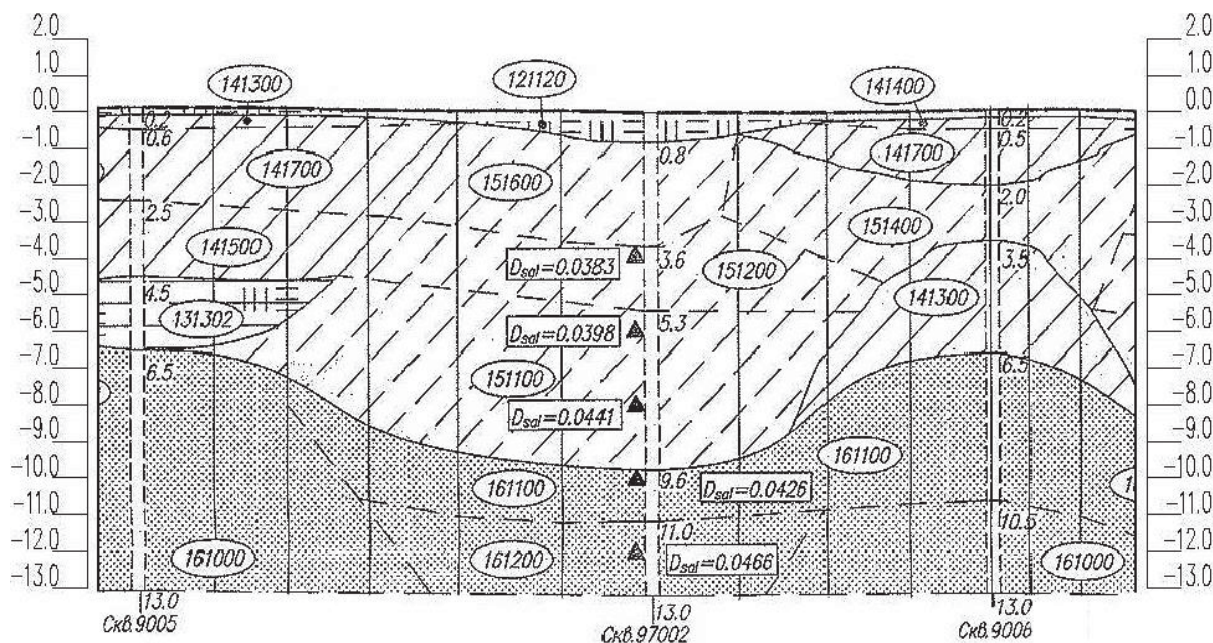


Рис. 5. Инженерно-геокриологический разрез по линии 1-1 [21]

Fig. 5. Geocryological engineering section along line 1-1 [21]

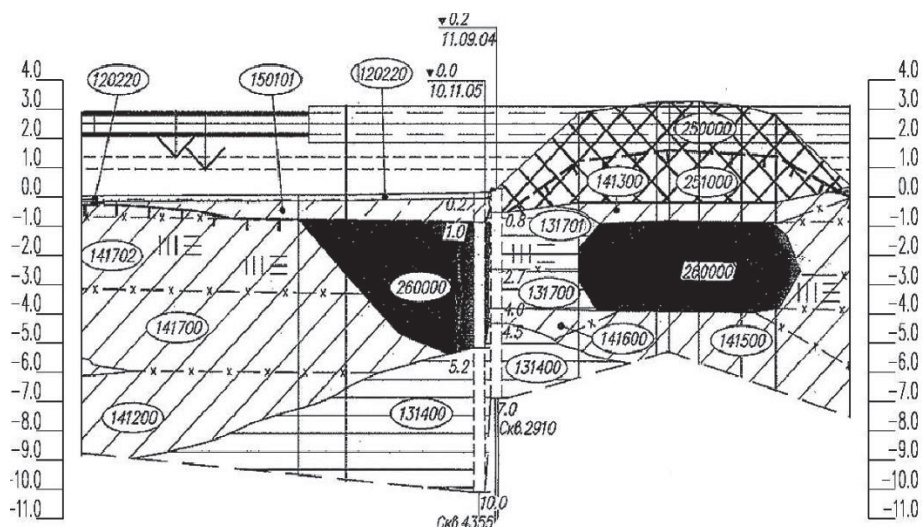


Рис. 6. Инженерно-геокриологический разрез по линии 2-2 [21]

Fig. 6. Geocryological engineering section along line 2-2 [21]

Таблица 1. Описание инженерно-геологических элементов (ИГЭ), представленных на инженерно-геологических разрезах

Table 1. Description of engineering-geological elements (IGE) presented on engineering-geological sections

| Номер ИГЭ IGE number | Наименование грунта Soil name |
|-------------------------|---|
| 120220 | Горф водонасыщенный, среднеразложившийся/Medium decay saturated peat |
| 121120 | Горф мерзлый, среднеразложившийся/Peat frozen, medium-decomposed, $W_{tot}=1,0$, $\rho_r=0,95$, $i_i=0,40$ |
| 131302 | Глина мерзлая, льдистая, слабозаторфованная/Frozen, icy, weakly clay, $W_{tot}=0,635$, $W_m=0,38$, $\rho_r=1,37$, $\rho_{df}=0,84$, $i_i=0,26$ |
| 131400 | Глина мерзлая, льдистая/Frozen, icy clay, $W_{tot}=0,567$, $W_m=0,250$, $\rho_r=1,88$, $\rho_{df}=0,94$, $e_f=1,83$, $i_i=0,36$ |
| 131700 | Глина мерзлая, очень сильнольдистая/Frozen clay, very strongly clayey, $W_{tot}=1,776$, $W_m=0,27$, $\rho_r=1,19$, $\rho_{df}=0,43$, $e_f=5,26$, $i_i=0,60$ |
| 131701 | Глина мерзлая, очень сильнольдистая, с примесью органического вещества/Clay is frozen, very thickly clayey, with an admixture of organic matter, $W_{tot}=1,819$, $W_m=0,325$, $\rho_r=1,12$, $\rho_{df}=0,40$, $e_f=5,48$, $i_i=0,60$ |
| 141200 | Суглинок мерзлый, слабольдистый/Frozen loam, weakly boggy, $W_{tot}=0,315$, $W_m=0,218$, $\rho_r=1,81$, $\rho_{df}=1,38$, $e_f=0,93$, $i_i=0,16$ |
| 141300 | Суглинок мерзлый, льдистый/Frozen, icy loam, $W_{tot}=0,380$, $W_m=0,213$, $\rho_r=1,71$, $\rho_{df}=1,24$, $e_f=1,15$ |
| 141400 | Суглинок мерзлый, льдистый/Frozen, icy loam, $W_{tot}=0,519$, $W_m=0,220$, $\rho_r=1,53$, $\rho_{df}=1,01$, $e_f=1,63$ |
| 141500 | Суглинок мерзлый, сильнольдистый/Frozen loam, strongly alkaline, $W_{tot}=0,679$, $W_m=0,223$, $\rho_r=1,47$, $\rho_{df}=0,88$, $e_f=2,02$ |
| 141600 | Суглинок мерзлый, сильнольдистый/Frozen loam, strongly alkaline, $W_{tot}=0,898$, $W_m=0,233$, $\rho_r=1,34$, $\rho_{df}=0,71$, $e_f=2,75$ |
| 141700 | Суглинок мерзлый, очень сильнольдистый/Frozen loam, very strongly alkaline, $W_{tot}=1,575$, $W_m=0,227$, $\rho_r=1,22$, $\rho_{df}=0,47$, $i_i=0,60$ |
| 141702 | Суглинок мерзлый, очень сильнольдистый, слабозаторфованный/Frozen loam, very strongly clayey, weakly clayey, $W_{tot}=2,236$, $W_m=0,364$, $\rho_r=1,20$, $\rho_{df}=0,37$, $e_f=5,89$, $i_i=0,60$ |
| 150101 | Супесь пластичная, с примесью органических веществ/Plastic sandy loam, with an admixture of organic matter |
| 151100 | Супесь мерзлая, слабольдистая/Frozen loam, weak loam, $W_{tot}=0,243$, $W_m=0,206$, $\rho_r=1,92$, $\rho_{df}=1,55$, $e_f=0,72$ |
| 151200 | Супесь мерзлая, слабольдистая/Frozen loam, weakly boggy, $W_{tot}=0,288$, $W_m=0,201$, $\rho_r=1,80$, $\rho_{df}=1,40$, $e_f=0,89$ |
| 151400 | Супесь мерзлая, льдистая/Frozen loam, icy, $W_{tot}=0,489$, $W_m=0,204$, $\rho_r=1,67$, $\rho_{df}=1,12$, $e_f=1,37$, $i_i=0,35$ |
| 151600 | Супесь мерзлая, сильнольдистая/Frozen sandy loam, strongly alkaline, $W_{tot}=0,854$, $W_m=0,215$, $\rho_r=1,41$, $\rho_{df}=0,76$, $i_i=0,54$ |
| 161000 | Песок пылеватый, мерзлый, криотекстура массивная/Sand dusty, frozen, cryotexture massive, $W_{tot}=W_m=0,196$, $\rho_r=1,92$, $\rho_{df}=1,61$, $e_f=0,64$ |
| 161100 | Песок пылеватый, мерзлый, слабольдистый/Sand dusty, frozen, weakly sandy, $W_{tot}=0,252$, $W_m=0,218$, $\rho_r=1,88$, $\rho_{df}=1,50$, $i_i=0,07$ |
| 161200 | Песок пылеватый, мерзлый, слабольдистый/Sand dusty, frozen, weakly sandy, $W_{tot}=0,309$, $W_m=0,219$, $\rho_r=1,83$, $\rho_{df}=1,40$, $i_i=0,15$ |
| 250000, 251000 | Насыпной грунт/Bulk soil |
| 260000 | Лед/Ice, $W_{tot}=1,0$, $\rho_r=0,90$ |

Примечание. W_m – влажность мерзлого грунта, расположенного между льдистыми включениями, д. е.; W_{tot} – суммарная влажность мерзлого грунта, д. е.; ρ_{df} – плотность мерзлого грунта в сухом состоянии, г/см³; ρ_r – плотность мерзлого грунта, г/см³; e_f – коэффициент пористости мерзлого грунта, д. е.; i_i – льдистость грунта за счет ледяных включений, д. е.

Note. W_m – moisture of frozen ground located between ice inclusions, e. g.; W_{tot} – total moisture of frozen ground, e. g.; ρ_{df} – density of frozen ground in dry state, g/cm³; ρ_r – density of frozen ground, g/cm³; e_f – porosity factor of frozen ground, e. g.; i_i – ice content of ground due to ice inclusions, e. g.

Грунты относятся к морскому типу засоленности, по степени засоленности от незасоленных до сильнозасоленных. По степени морозной пучинистости грунты среднепучинистые (суглинки, супеси, глины) и слабопучинистые (пески).

Подземные воды вскрыты на глубинах от 0,0 до 1,6 м. Воды надмерзлотного типа, безнапорные, функционирующие в летний период.

Из опасных геологических процессов выделяется пучение, заболачивание, наледообразование, морозобойное растрескивание, в меньшей степени торфонакопление.

Результаты полевых натурных испытаний грунтов

Полевые испытания грунтов проводились сваями винтовыми длиной 7,0 м, состоящими из труб диаметром 219 мм, изготовленными из стали марки 09Г2С, с литым наконечником диаметром 300 мм и узкими лопастями с углом наклона граней ребер 45 градусов (рис. 7).

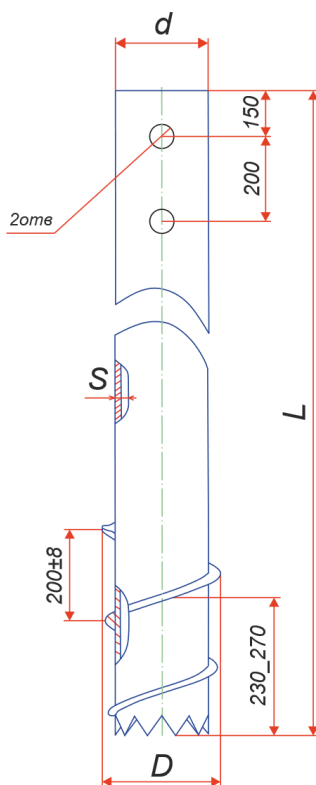


Рис. 7. Конструкция винтовой сваи с литым наконечником для многолетнемерзлых грунтов

Fig. 7. Construction of a screw pile with a cast tip for permafrost soils

Винтовые сваи погружались в многолетнемерзлый грунт в следующем порядке: на начальном этапе производилось бурение лидерной скважины шнеком диаметром 220 мм, затем свая завинчивалась до проектной глубины погружения, при этом монтажные отверстия, расположенные в верхней части сваи, заглушались металлическими пластинами 4×70×70, и в конце внутренняя полость сваи заполнялась бетоном.

Всего на исследуемой площадке было проведено 68 испытаний винтовых и буроопускных свай статическими вдавливающими и выдергивающими нагрузками, по 34 штуки каждого вида и по 17 каждого вида нагрузки. Буроопускные сваи имеют диаметр 219×8 и длину 7,0 м, с острием.

Результаты испытаний грунтов винтовыми сваями статическими вдавливающими и выдергивающими нагрузками в ММГ приведены в табл. 2, буроопускными сваями – в табл. 3.

Таблица 2. Результаты испытаний винтовых свай

Table 2. Results of testing screw piles with static loads

| Номер сваи Pile number | Максимальная нагрузка при испытании, кН Maximum test load, kN | Суммарная осадка, мм Total settlement, mm | Максимальная нагрузка при испытании, кН Maximum test load, kN | Суммарный выход, мм Total displacement, mm |
|--|--|--|--|---|
| Статические вдавливающие нагрузки Static pressure loads | | | Статические выдергивающие нагрузки Static pulling loads | |
| 1 | 200 | 0,93 | 275 | 28,02 |
| 2 | 200 | 1,82 | 275 | 25,66 |
| 3 | 200 | 1,01 | 250 | 25,20 |
| 4 | 200 | 3,80 | 275 | 26,63 |
| 5 | 200 | 1,46 | 250 | 25,34 |
| 6 | 450 | 1,81 | 275 | 28,59 |
| 7 | 300 | 0,66 | 400 | 25,50 |
| 8 | 500 | 2,38 | 900 | 25,10 |
| 9 | 500 | 2,27 | 400 | 2,56 |
| 10 | 500 | 0,83 | 600 | 25,04 |
| 11 | 500 | 1,51 | 700 | 25,06 |
| 12 | 500 | 1,01 | 600 | 2,67 |
| 13 | 500 | 1,40 | 500 | 25,28 |
| 14 | 800 | 2,72 | 450 | 25,12 |
| 15 | 500 | 1,12 | 500 | 25,12 |
| 16 | 500 | 1,12 | 450 | 25,70 |
| 17 | 500 | 2,30 | 800 | 25,33 |

Таблица 3. Результаты испытаний буроопускных свай

Table 3. Results of testing drilling piles with static loads

| Номер сваи Pile number | Максимальная нагрузка при испытании, кН Maximum test load, kN | Суммарная осадка, мм Total settlement, mm | Максимальная нагрузка при испытании, кН Maximum test load, kN | Суммарный выход, мм Total displacement, mm |
|--|--|--|--|---|
| Статические вдавливающие нагрузки Static pressure loads | | | Статические выдергивающие нагрузки Static pulling loads | |
| 1 | 300 | 1,54 | 200 | 1,79 |
| 2 | 300 | 1,64 | 200 | 1,90 |
| 3 | 300 | 1,69 | 200 | 1,26 |
| 4 | 360 | 1,85 | 200 | 1,46 |
| 5 | 360 | 1,92 | 360 | 2,39 |
| 6 | 360 | 1,77 | 360 | 1,32 |
| 7 | 360 | 1,65 | 360 | 1,02 |
| 8 | 360 | 1,58 | 360 | 1,69 |
| 9 | 360 | 1,90 | 360 | 1,01 |
| 10 | 162 | 2,02 | 330 | 1,07 |
| 11 | 162 | 2,55 | 330 | 1,12 |
| 12 | 162 | 2,13 | 330 | 1,01 |
| 13 | 162 | 2,25 | 288 | 1,13 |
| 14 | 162 | 2,29 | 288 | 2,02 |
| 15 | 384 | 1,05 | 288 | 2,13 |
| 16 | 384 | 1,22 | 288 | 1,88 |
| 17 | 300 | 1,88 | 288 | 1,94 |

Анализ математических методов определения предельного сопротивления винтовых свай в условиях Крайнего Севера

Расчетная нагрузка и предельное сопротивление свай по результатам испытаний в многолетнемерзлых грунтах рассчитываются в соответствии с ГОСТ 5686 и СП 25.13330.

СП 25.13330 не отображает методологию расчета предельного сопротивления винтовых свай по результатам полевых испытаний в условиях распространения криолитозоны.

На основе анализа отечественных литературных и научных ресурсов установлен ряд существующих методов расчета свайно-винтового фундамента на ММГ [25–30]:

- 1) методика ОАО «Фундаментпроект»;
- 2) методика ОАО «СевЗапНТЦ»;
- 3) метод, предложенный А.Д. Набережным (канд. техн. наук, зав. лабораторией инженерной геокриологии ФГБУН «Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук»).

Вышеперечисленные методы представляют собой модификацию стандартной схемы расчета несущей способности свай в соответствии с СП 25.13330, но при этом включают в состав расчета характеристики конструкции наконечника – лопасти.

В 2016 г. рядом сотрудников ОАО «Фундаментпроект» разработана формула:

$$F_{d,du} = \gamma_t \gamma_c * (RA + R_{sh}A_{sh}),$$

где A_{sh} – площадь винтовой части, определяемая как $\pi D \times (h_v + D)$; D – диаметр лопасти; h_v – высота винтовой части; R_{sh} – расчётное сопротивление многолетнемерзлого грунта винтовой части; γ_c – коэффициент условий работы; γ_t – температурный коэффициент; R – расчётное давление на многолетнемерзлый грунт под нижним концом свай; A – площадь лопасти.

Суть данной схемы расчета состоит в учете лишь области в районе лопасти свай, т. е. системы «грунт около лопасти – сама лопасть – грунт под лопастью», при этом процесс смерзания тела свай с грунтом по боковой поверхности не рассматривается.

Разработчики данного способа вычисления полагают, что процесс смерзания ствола свай с окружающим грунтовым массивом непостоянен, довольно сложный, трудно управляемый и в большей степени лежит в основе предельной несущей способности свай.

ОАО «СевЗапНТЦ» в 2007 г. разработало внутренний проектный стандарт организации для электросетевого строительства – СТО 56947007-29.120.95-050-2010, в котором предложена следующая методика определения несущей способности фундамента из винтовых свай в условиях многолетнемерзлых грунтов:

$$F_{d,du} = \gamma_t \gamma_c (RA + R_{sh}A_{sh} + \gamma_{af} \sum R_{af} A_{af}),$$

где F_d – предельное сопротивление при действии вдавливающих сил; F_{du} – предельное сопротивление от влияния выдёргивающих сил; γ_{af} – коэффициент по

типу смерзания; R_{af} – расчётное сопротивление грунта в пределах выделенной области; A_{af} – площадь поверхности смерзания расчетного слоя с боковой поверхностью свай.

Отличительная черта выражения ОАО «СевЗапНТЦ» состоит в учете природы процесса смерзания грунта с боковой поверхностью свай и вида поверхности смерзания через коэффициент γ_{af} .

В 2018 г. в рамках исследований А.Д. Набережный предложил свою формулу:

$$F_u = \gamma_t \gamma_c (RA + \sum R_{sh,i} A_{sh,i} + \sum R_{peb,i} A_{peb,i} \cos \alpha),$$

где $R_{sh,i}$ и $A_{sh,i}$ – соответственно, сопротивление и площадь рассматриваемого слоя грунта; $R_{peb,i}$ – давление на грунт под гранью ребра; $A_{peb,i}$ – площадь опирания грани ребра; α – угол наклона ребер.

При выполнении математических вычислений А.Д. Набережный особое внимание уделяет шагу и углу наклона ребер лопасти винтовой свай.

Также в дополнение к выше рассмотренным методикам в исследовании учитывается формула, изложенная в СП 25.13330, без учета вида поверхности смерзания γ_{af} :

$$F_u = \gamma_t \gamma_c (R_b A_b + \sum (R_i A_i + R_{псв} A_{псв})),$$

где R_b и A_b – то же самое, что и R_{sh} и A_{sh} (формула ОАО «Фундаментпроект»); R_i и A_i аналогично R_{af} и A_{af} (формула ОАО «СевЗапНТЦ»); $R_{псв}$ и $A_{псв}$ аналогично R_{sh} и A_{sh} (формула ОАО «Фундаментпроект»).

Вышеописанная формула отличается от формулы ОАО «СевЗапНТЦ» неучетом γ_{af} и базируется на раздельном рассмотрении работы ствола и винта свай, при этом в расчете по боковой поверхности учитывается диаметр тела свай, а при расчетах под низом свай – диаметр лопасти.

Необходимо отметить, что при выполнении расчетов на статические выдергивающие нагрузки расчетное сопротивление многолетнемерзлого грунта под низом свай, т. е. под лопастью, будет равно нулю.

На фоне всего вышеизложенного и для подтверждения целесообразности использования винтовых фундамента в условиях криолитозоны проведен сравнительный анализ несущей способности в одинаковых геокриологических условиях с буропускными металлическими сваями с острием.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные результаты вычисления предельного сопротивления свайно-винтовых фундамента разными методами и сравнение с обычными буропускными металлическими сваями представлены в виде диаграмм (рис. 8, 9).

Предельное сопротивление свай получено на основе результатов контрольных испытаний грунтов. Испытания свай при выдергивающих нагрузках прекращались при достижении суммарного значения деформаций в 10 мм, а при сжимающих усилиях – до достижения значения максимальных нагрузок, принимаемых равными трехкратному значению расчетных проектных нагрузок.

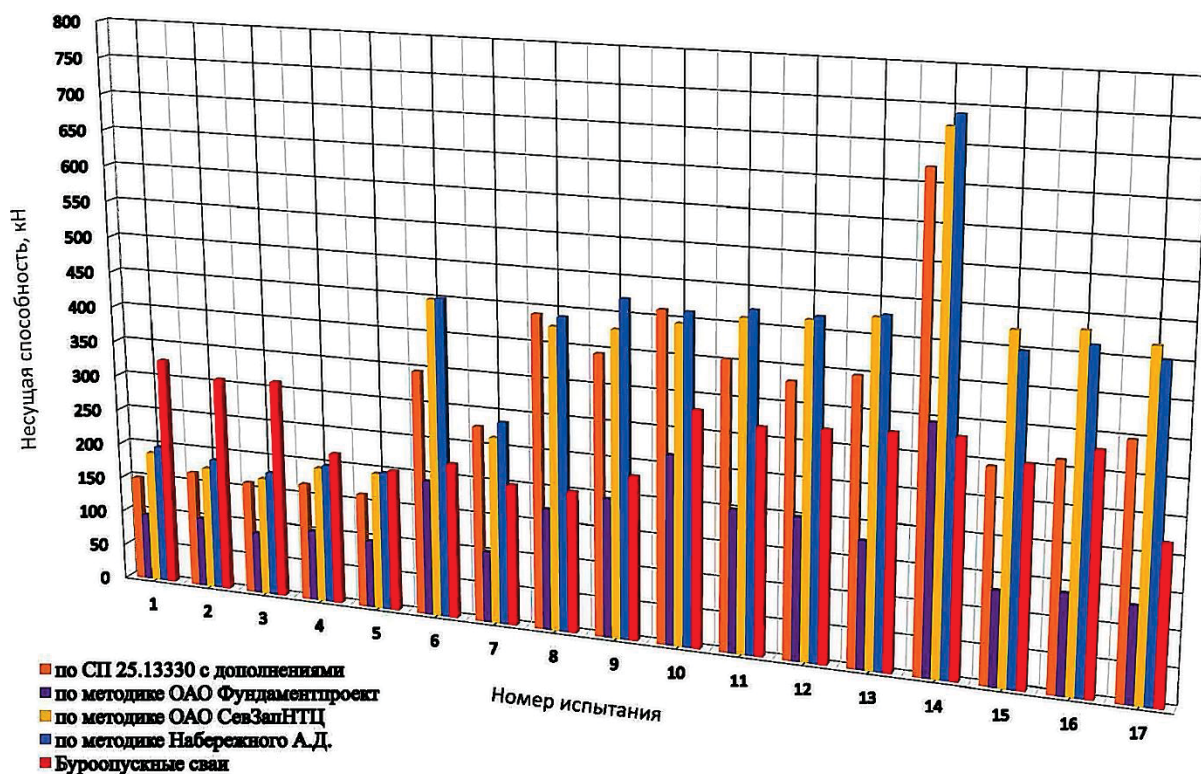


Рис. 8. Диаграмма сравнения несущей способности свай по результатам статических вдавливающих нагрузок
 Fig. 8. Comparison diagram of the bearing capacity of piles based on the results of static pressing loads

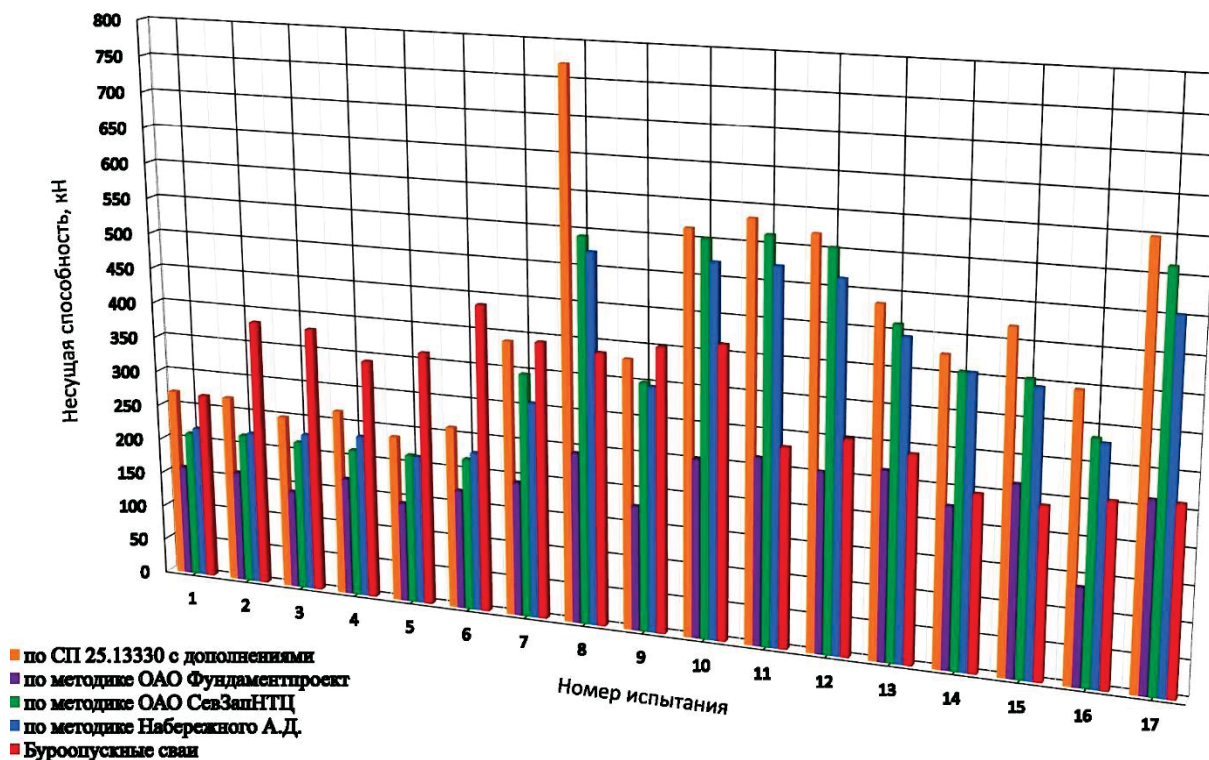


Рис. 9. Диаграмма сравнения несущей способности свай по результатам статических выдергивающих нагрузок
 Fig. 9. Comparison diagram of the bearing capacity of piles based on the results of static pulling loads

При этом каждую ступень нагружения выдерживали 24 часа без достижения условной стабилизации грунта, а в дальнейшем учитывался коэффициент краткосрочности испытаний равный 0,65.

При выдергивающих нагрузках на последней ступени нагружения (7-я ступень) в большинстве испытаний произошел срыв сваи, суммарный выход в течение первых 3–4 часов достигал 25 мм, следовательно-

но при этом условии в расчет принималась предыдущая ступень нагружения.

При вдавливающих нагрузках наблюдались осадки свай от 1 до 4 мм, а также просматривалась условная стабилизация на 80 % испытаний на каждой ступени, хоть ее и не учитывали в расчетах.

Сооружения и здания с фундаментами из винтовых и буропускных свай расположены на расстоянии не более чем 100 м с идентичными геокриологическими условиями, погружение свай происходило в зимний период и с разницей не более 14 дней с момента погружения первой очереди.

Результаты расчетов винтовых свай при выдерживающих нагрузках по методике ОАО «Фундаментпроект» имеют меньшее значение, чем три другие методики, вследствие нерассмотрения смерзания грунта с телом сваи.

Расчеты ОАО «СевЗапНТЦ» и А.Д. Набережного дают близкие значения, но на 20–25 % меньше, чем по СП 25.13330, с учетом работы винтовой части и тела сваи как отдельного механизма.

При сжимающих нагрузках результаты ОАО «Фундаментпроект» также меньше, чем другие, а результаты ОАО «СевЗапНТЦ» и А.Д. Набережного сопоставимы между собой и больше на 25–30 %, чем по СП 25.13330 с дополнением.

Осредненные величины предельного сопротивления при различных видах нагрузки приведены в табл. 4.

Таблица 4. Среднее значение предельного сопротивления

Table 4. Average value of the limit resistance

| Среднее значение несущей способности свай Average value of bearing capacity | | | | |
|--|--|------------------------------------|------------------------------------|---|
| Винтовые/Screw | | | | |
| по СП 25.13330 с дополнениями According to SP 25.13330 with additions | ОАО «Фундаментпроект» JSC «Fundamental Project» | ОАО «СевЗапНТЦ» JSC «SevZapNTC» | А.Д. Набережный A.D. Naberezhny | Буропускные Driven cast-in-situ pile |
| при выдерживающих нагрузках/with pulling loads | | | | |
| 405,5 | 199,8 | 368,6 | 356,4 | 332,1 |
| при вдавливающих нагрузках/under pressure loads | | | | |
| 315,1 | 147,8 | 371,1 | 376,1 | 275,8 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frost jacking characteristics of screw piles in seasonally frozen regions based on thermo-mechanical simulations / T. Wang, J. Liu, B. Tai, C. Zang, Z. Zhang // Computers and Geotechnics. – 2017. – V. 91. – P. 27–38.
2. Эффективное снижение подъема свай при потеплении вечной мерзлоты / Д.В. Алявдин, В.М. Беляков, А.Д. Левин, А.Г. Алексеев, Э.С. Гречищева, О.В. Козлова, Р.В. Махота // Науки о земле. – 2022. – № 12. – № 9. – С. 313–325.
3. Трофименко Ю.В., Евгеньев Г.И., Шанина Е.В. Риски потери работоспособности автомобильных дорог в районах вечной мерзлоты из-за изменения климата // Процедурная инженерия. – 2017. – № 189. – С. 258–264.
4. Popov S.N., Burenina O.N. Promising screw piles designs for construction on permafrost soils // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1079. – № 3. – P. 032003–032008.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают преимущество винтовых свай над буропускными: несущая способность винтовых больше, чем буропускных.

Сравнительный анализ несущей способности винтовых свай по отношению к буропускным в процентном содержании приведен в табл. 5.

Таблица 5. Сопоставление несущей способности винтовых и буропускных свай в аналогичных геокриологических условиях

Table 5. Comparison of the bearing capacity of screw and drill piles in similar geocryological conditions

| По СП 25.13330 с дополнениями According to SP 25.13330 with additions | ОАО «Фундаментпроект» JSC «Fundamental Project» | ОАО «СевЗапНТЦ» JSC «SevZapNTC» | А.Д. Набережный A.D. Naberezhny |
|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Процент отличия по отношению к буропускным при выдерживающих нагрузках Percentage of difference in relation to the driven cast-in-situ pile at pulling loads | | | |
| 22 | 40 | 11 | 7 |
| Процент отличия по отношению к буропускным при вдавливающих нагрузках Percentage of difference in relation to the driven cast-in-situ pile under pressure loads | | | |
| 14 | 46 | 35 | 36 |

Заключение

Все вышерассмотренные методики применимы для расчета несущей способности винтовых свай в многолетнемерзлых грунтах.

Предельное сопротивление винтовых свай больше, чем у буропускных, на 20 % для выдерживающих нагрузок и на 33 % для сжимающих.

Описанные математические модели расчета винтовых свай в условиях криолитозоны и полученные результаты позволяют рассмотреть возможность их массового применения в качестве фундаментов при строительстве нефтегазоносных месторождений.

Точность расчетов винтовых свай по несущей способности зависит от учета всех их конструктивных особенностей, в частности размеров лопасти, геокриологических условий, при анализе совместной работы системы «свая–грунт».

5. A comparative analysis of foundation design solutions on permafrost soils / I. Inzhutov, V. Zhadanov, M. Semenov, S. Amelchugov, A. Klimov, P. Melnikov, N. Klinduh // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 110. – C. 01019–010028.
6. Application of pile foundations in structurally unstable soils / A. Alekseev, P. Sazonov, D. Zorin, S. Vinogradova // MATEC Web of Conferences. – 2019. – V. 265. – P. 05020–05031.
7. Andreeva A.V., Popov S.N., Savvinova M.E. Power Line Pylon for Installation in Heaving Permafrost Soil // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – V. 988. – № 5. – P. 052025–052035.
8. Effect of freeze–thaw cycles on the performance of cast-in-place piles in permafrost regions: working state and action effect sharing / R. Shi, Z. Wen, D. Li, Q. Gao, Y. Wei // Permafrost and Periglacial Processes. – 2022. – V. 33. – № 2. – P. 147–159.
9. Снижение устойчивости инфраструктуры российского топливно-энергетического комплекса в Арктике из-за повышения среднегодовой температуры поверхностного слоя криолитозоны / В.П. Мельников, В.И. Осипов, А.В. Брушков, С.В. Ба-

- дина, С.А. Великин, Д.С. Дроздов, Р.В. Чжан // Вестник Российской академии наук. – 2022. – Т. 92. – № 2. – С. 115–125.
10. Numerical simulation of the influence of pile geometry on the heat transfer process of foundation soil in permafrost regions / J. Zhang, Z. Zhang, S. Zhang, A. Brouchkov, C. Xie, S. Zhu // Case Studies in Thermal Engineering. – 2022. – V. 38. – P. 102324–102333.
 11. Influence of seasonal freezing-thawing soils on seismic performance of high-rise cap pile foundation in permafrost regions / J. Guan, X. Zhang, X. Chen, M. Ding, W. Wang, S. Yu // Cold Regions Science and Technology. – 2022. – V. 199. – P. 103581–103592.
 12. Impacts of permafrost degradation on infrastructure / J. Hjort, D. Streletskiy, G. Doré, Q. Wu, K. Bjella, M. Luoto // Nature Reviews Earth & Environment. – 2022. – V. 3. – № 1. – P. 24–38.
 13. Nikiforova N.S., Konnov A.V. Forecast of the soil deformations and decrease of the bearing capacity of pile foundations operating in the cryolithozone // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2022. – V. 18. – № 1. – P. 141–150.
 14. Experimental study on thermal regime and frost jacking of pile foundation during operation period in permafrost regions / Y. Shang, F. Niu, J. Fang, L. Wu // Frontiers in Earth Science. – 2022. – V. 10. – P. 70–81.
 15. Строкова Л.А., Нечаев Д.А. Роль опасных геологических процессов при эксплуатации нефтепровода «Чаянда-ВСТО» // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 9. – С. 86–98.
 16. Строкова Л.А. Распознавание геологических процессов в условиях вечной мерзлоты // Бюллетень инженерной геологии и окружающей среды. – 2019. – Т. 8. – № 78. – С. 5517–5530.
 17. A nonlinear approach for time dependent settlement analysis of a single pile and pile groups / S. Feng, X. Li, F. Jiang, L. Lei, Z. Chen // Soil Mechanics and Foundation Engineering. – 2017. – V. 54. – № 1. – P. 7–16.
 18. Aziz H.Y., Maula B.H. Estimation of negative skin friction in deep pile foundation using the practical and theoretically approaches // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2018. – V. 13. – № 10. – P. 3340–3349.
 19. Bjerrum L. Problems of soil mechanics and construction on soft clays and structurally unstable soils // Soil Mechanics and Foundation Engineering: Proc. of the 8th International Conference. – Moscow, 1973. – № 3. – P. 111–159.
 20. Особенности работы винтовых свай в мерзлых грунтах / В.И. Аксёнов, С.Г. Геворкян, А.В. Иоспа, Д.Н. Кривов, И.В. Шмелёв, С.И. Спиридонов // Основания, фундаменты и механика грунтов. – 2014. – № 4. – С. 2–8.
 21. Басмулин В.В., Аксёнов В.И., Дубиков Г.И. Инженерно-геологический мониторинг промыслов Ямала. Т. II. Геокриологические условия освоения Бованенковского месторождения. – Тюмень: ИПОС СО РАН, 1996. – 240 с.
 22. Губко Г.Л. Конструктивные и технологические решения фундаментов из лопастных свай в многолетнемерзлых грунтах // Вестник науки и образования. – 2018. – № 9. – С. 52–58.
 23. Долматов Б.И., Лапшин Ф.К. Оценка несущей способности свай при массовом их применении // Совещание-семинар по обмену опытом проектирования и возведения свайных фундаментов. – М.: Трест «Оргсельстрой», 1966. – С. 2–6.
 24. Кургузов К.В., Фоменко И.К., Сироткина О.Н. Оценка несущей способности свай. Методы расчета и проблематика // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 10. – С. 7–25.
 25. Нормы проектирования фундаментов из винтовых свай № 20007ТМ. Т. 1. Кн. 1. – СПб.: СевЗапНТИЦ, 2007. – 53 с.
 26. ГОСТ 5686-2020. Грунты. Методы полевых испытаний сваями. – М.: Стандартиформ, 2021. – 57 с.
 27. Руководство по проектированию оснований и фундаментов на вечномерзлых грунтах. НИИОСП им. Н.М. Герсванова. – М.: Стройиздат, 1980. – 303 с.
 28. Руководство по эффективным способам устройства свайных фундаментов на вечномерзлых грунтах в нефтегазовом строительстве. – М.: НИИОСП им. Н.М. Герсванова, ИКЦ ПФ, 2005. – 166 с.
 29. СП 25.13330.2020. Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. – М.: Стандартиформ, 2020. – 110 с.
 30. Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов. – М.: Высшая школа, 1973. – 448 с.

Поступила 03.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 21.11.2022 г.

Информация об авторах

Кулешов А.П., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе.

Николенко И.А., магистрант кафедры инженерной геологии Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе.

Горлов А.А., студент кафедры инженерной геологии Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе.

UDC 624.131

DETERMINATION OF THE BEARING CAPACITY OF A PILE-SCREW FOUNDATION IN A CRYOLITHOZONE

Alexander P. Kuleshov¹,
87kuleshov@mail.ru

Irina A. Nikolenko¹,
qwnwhalle@bk.ru

Andrey A. Gorlov¹,
andrey.gor10@yandex.ru

¹ Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University,
23, Miklukho-Maklay street, Moscow, 117997, Russia.

The relevance of the study lies in the problem of calculating the bearing capacity of pile-screw foundations in the conditions of cryolithozone propagation under the influence of static pulling and pressing loads. Pile-screw foundations are a fairly new type in construction, although the first mention of them dates back to the late XVIII – early XIX centuries. This technology has proven itself from the best side. In recent years, screw piles have gained wide popularity in the construction of various facilities, but still occupy a relatively small share in foundation construction. The potential of this technology is poorly disclosed, the definition of load-bearing capacity in domestic standards is not regulated.

Objective: to analyze the existing methods and develop recommendations for calculating the bearing capacity of pile-screw foundations in cryolithozone conditions, comparing the results of calculations of the ultimate resistances of this type of foundation obtained by various methods with full-scale field tests and drilling piles.

Methods: systematization, analysis of domestic and foreign experience in calculating screw piles in the areas of permafrost distribution; collection and processing of materials for field testing of soils with screw piles in the area of arrangement of the Bovanenkovskoe field; performing calculations of bearing capacity by various methods and comparing the results with data from field tests and drilling piles; description of the methodology for conducting field tests of piles in the conditions of the cryolithozone.

Results. The authors have carried out the calculations of the bearing capacity of screw piles under cryolithozone conditions by various methods described in the literature and their comparison with the data of field tests of soils, a comparative assessment of the bearing capacity of screw piles with metal drill piles with a tip in the same geocryological conditions, revealed the advantages and disadvantages of the methods considered and various types of pile foundations. Based on the results obtained, conclusions are drawn about the possibility of using screw piles in cryolithozones and obtaining the necessary and sufficient information for their design.

Key words:

pile-screw foundations, cryolithozone, full-scale field tests, bearing capacity, static loads, settlement, outlet, lateral surface, tip, blade, calculation methods, comparative analysis, permissible load, soil temperature.

REFERENCES

- Wang T., Liu J., Tai B., Zang C., Zhang Z. Frost jacking characteristics of screw piles in seasonally frozen regions based on thermo-mechanical simulations. *Computers and Geotechnics*, 2017, vol. 91, pp. 27–38.
- Alyavdin D., Belyakov V., Levin A., Alekseev A., Grechishcheva E., Kozlova O., Makhota R. Reline jacket: efficient reduction of frost-heave uplift of piles in warming permafrost. *Geosciences*, 2022, vol. 12, no. 9, pp. 313–325. In Rus.
- Trofimenko Y.V., Evgenev G.I., Shashina E.V. Functional loss risks of highways in permafrost areas due to climate change. *Procedia engineering*, 2017, vol. 189, pp. 258–264. In Rus.
- Popov S.N., Burenina O.N. Promising screw piles designs for construction on permafrost soils. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1079, no. 3, pp. 032003–032008.
- Inzhutov I., Zhadanov V., Semenov M., Amelchugov S., Klimov A., Melnikov P., Klinduh N. A comparative analysis of foundation design solutions on permafrost soils. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 110, pp. 01019–010028.
- Alekseev A., Sazonov P., Zorin D., Vinogradova S. Application of pile foundations in structurally unstable soils. *MATEC Web of Conferences*, 2019, vol. 265, pp. 05020–05031.
- Andreeva A.V., Popov S.N., Savvinova M.E. Power line pylon for installation in heaving permafrost soil. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2022, vol. 988, no. 5, pp. 052025–052035.
- Shi R., Wen Z., Li D., Gao Q., Wei Y. Effect of freeze–thaw cycles on the performance of cast-in-place piles in permafrost regions: working state and action effect sharing. *Permafrost and Periglacial Processes*, 2022, vol. 33, no. 2, pp. 147–159.
- Mel'nikov V.P., Osipov V.I., Brushkov A.V., Badina S.V., Velikin S.A., Drozdov D.S., Chzhan R.V. Decreased stability of the infrastructure of Russia's fuel and energy complex in the Arctic because of the increased annual average temperature of the surface layer of the cryolithozone. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2022, vol. 92, no. 2, pp. 115–125. In Rus.
- Zhang J., Zhang Z., Zhang S., Brouchkov A., Xie C., Zhu S. Numerical simulation of the influence of pile geometry on the heat transfer process of foundation soil in permafrost regions. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, vol. 38, pp. 102324–102333.
- Guan J., Zhang X., Chen X., Ding M., Wang W., Yu S. Influence of seasonal freezing–thawing soils on seismic performance of high-rise cap pile foundation in permafrost regions. *Cold Regions Science and Technology*, 2022, vol. 199, pp. 103581–103592.
- Hjort J., Streletskiy D., Doré G., Wu Q., Bjella K., Luoto M. Impacts of permafrost degradation on infrastructure. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, vol. 3, no. 1, pp. 24–38.
- Nikiforova N.S., Konnov A.V. Forecast of the soil deformations and decrease of the bearing capacity of pile foundations operating in the cryolithozone. *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering*, 2022, vol. 18, no. 1, pp. 141–150.
- Shang Y., Niu F., Fang J., Wu L. Experimental study on thermal regime and frost jacking of pile foundation during operation period in permafrost regions. *Frontiers in Earth Science*, 2022, vol. 10, pp. 70–81.
- Strokova L.A., Nechaev D.A. Role of hazardous geological processes in the operation of the Chayanda-ESPO oil pipeline.

- Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 9, pp. 86–98. In Rus.
16. Strokova L. Recognition of geological processes in permafrost conditions. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2019, vol. 8, no. 78, pp. 5517–5530. In Rus.
 17. Feng S., Li X., Jiang F., Lei L., Chen Z. A nonlinear approach for time dependent settlement analysis of a single pile and pile groups. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2017, vol. 54, no. 1, pp. 7–16.
 18. Aziz H.Y., Maula B.H. Estimation of negative skin friction in deep pile foundation using the practical and theoretically approaches. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2018, vol. 13, no. 10, pp. 3340–3349.
 19. Bjerrum L. Problems of soil mechanics and construction on soft clays and structurally unstable soils. *Soil Mechanics and Foundation Engineering. Proc. of the 8th International Conference*. Moscow, 1973. No. 3, pp. 111–159.
 20. Aksenov V.I., Gevorkyan S.G., Iospa A.V., Krivov D.N., Shmelev I.V., Spiridonov S.I. Features of the work of screw piles in frozen soils. *Foundations, foundations and mechanics of soils*, 2014, no. 4, pp. 2–8. In Rus.
 21. Baulin V.V., Aksenov V.I., Dubikov G.I. *Inzhenerno-geologicheskoy monitoring promyslov Yamala. T. II. Geokriologicheskoye usloviya osvoeniya Bovankovskogo mestorozhdeniya* [Engineering and geological monitoring of Yamal fisheries. Geocryological conditions for the development of the Bovankovskoe field]. Tyumen, IPOS SB RAS Publ., 1996. Vol. 2. 240 p.
 22. Gubko G.L. Constructive and technology solutions of the bases from bladed piles in permafrost soil. *Bulletin of Science and education*, 2018, no. 9, pp. 52–58. In Rus.
 23. Dolmatov B.I., Lapshin F.K. Otsenka nesushchey sposobnosti svay pri massovom ikh primenenii [Evaluation of the bearing capacity of piles for mass application]. *Soveshchanie-seminar po obmenu opytom projektirovaniya i vozdeystviya svaynykh fundamentov* [Meeting seminar on the exchange of experience in the design and erection of pile foundations]. Moscow, Orgselstroy Trust Publ., 1966. pp. 2–6.
 24. Kurguzov K.V., Fomenko I.K., Sirotkina O.N. Assessment of the bearing capacity of piles. Calculation methods and problems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 10, pp. 7–25. In Rus.
 25. *Normy projektirovaniya fundamentov iz vintovykh svay. Metody rascheta i problematika* [Standards for the design of foundations from screw piles no. 20007TM]. St. Petersburg, SevZap STC, 2007. 53 p.
 26. GOST 5686-2020. *Grunty. Matody polevykh ispytany svayami* [Soils. Methods of field testing with piles]. Moscow, StandardInform Publ., 2021. 57 p.
 27. *Rukovodstvo po projektirovaniyu osnovany i fundamentov na vechnomerzlykh gruntakh. NIIOSP im. N.M. Gersevanova* [Guidelines for the design of foundations and foundations on permafrost soils. NIIOSP named after N.M. Gersevanov]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1980. 303 p.
 28. *Rukovodstvo po effektivnym sposobam ustroystva svaynykh fundamentov na vechnomerzlykh gruntakh v neftyanom stroitelstve. NIIOSP im. N.M. Gersevanova* [Guide to effective ways of installing pile foundations on permafrost soils in oil and gas construction / NIIOSP named after N.M. Gersevanov]. Moscow, ICTS PF Publ., 2005. 166 p.
 29. SP 25.13330.2020. *Osnovaniya i fundamente na vechnomerzlykh gruntakh* [Foundations and foundations on permafrost soils]. Moscow, StandardInform Publ., 2020. 110 p.
 30. Tsytoovich N.A. *Mekhanika merzlykh gruntov* [Mechanics of frozen soils]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1973. 448 p.

Received: 3 November 2022.

Reviewed: 21 November 2022.

Information about the authors

Alexander P. Kuleshov, Cand. Sc., associate professor, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University.

Irina A. Nikolenko, master's student, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University.

Andrey A. Gorlov, student, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University.

УДК 504.062.2

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Шаповалов Валерий Васильевич¹,
wwshapovalov@gmail.com

Козырь Дмитрий Александрович²,
kozyr.dmitriy@gmail.com

¹ Донецкий национальный технический университет,
Россия, 283001, г. Донецк, ул. Артема, 58.

² Севастопольский государственный университет,
Россия, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33.

Актуальность исследования. Мировой спрос на уголь в 2022 г. достиг исторического максимума 2013 г. и составил 8 млрд т. Увеличение спроса на уголь привело к интенсификации его добычи и, соответственно, к увеличению количества техногенных отходов – породных отвалов. Породные отвалы опасны для окружающей среды, однако их химический состав позволяет рассматривать породные отвалы как техногенные месторождения.

Цель: разработка ресурсосберегающей технологии утилизации породных отвалов горнодобывающей промышленности с получением глинозема и других полезных компонентов.

Объект: породные отвалы угольных шахт.

Методы: экспериментальные исследования влияния режима спекания шихты аргиллит–сода–мел на степень извлечения глинозема из аргиллита и на качество спека: определение массовой доли оксида алюминия титриметрическим методом; определение количества диоксида углерода в образцах волюмометрическим методом; определение потери влаги и продуктов реакций при прокаливании гравиметрическим методом.

Результаты. Проведен анализ содержания полезных компонентов в породных отвалах Донбасса, а также существующих технологий извлечения глинозема из техногенных месторождений с низким содержанием алюминия. Техногенные отходы могут быть значительной сырьевой базой производства на многие годы. Кроме получения востребованной продукции, переработка техногенных отходов позволит повысить уровень экологической безопасности горнопромышленных агломераций. Рассмотрена технология утилизации породных отвалов с применением метода спекания шихты порода–сода–мел. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что метод спекания с добавлением соды, несмотря на относительно небольшой процент извлечения глинозема (75,2 %), позволяет значительно снизить температуру спекания шихты (до 850 °С) и повысить энергоэффективность метода.

Ключевые слова:

Породный отвал, глинозем, спекание отходов, ресурсосбережение, выщелачивание.

Введение

Сценарии развития человечества, опубликованные полвека назад в докладе «Пределы роста», предполагают остановку развития благосостояния жителей Земли до 2040 г., а после – его снижение. Средством изменения негативных сценариев является применение концепции устойчивого развития. Реализация устойчивого развития предусматривает деятельность в том числе по экологическому направлению – охране окружающей природной среды и естественных ресурсов. В свою очередь, охрана природных ресурсов и окружающей среды означает рациональное их использование и снижение влияния процессов, связанных с добычей на окружающую среду. Возрастающее потребление природных ресурсов приводит к истощению месторождений. Освоение техногенных месторождений позволит комплексно использовать природные ресурсы, получать новые виды продукции и реализовывать устойчивое развитие.

Растущий спрос на уголь для производства энергии требует интенсивной добычи [1]. Добыча угля приводит к образованию техногенных отходов – породных отвалов. В 2021–2022 гг. добыча угля в Ин-

дии и образование породы составили примерно 850 млн т, 1952,220 млн м³, соответственно, при значении коэффициента вскрыши равном 3,12 [2]. В промышленно развитом Донском регионе, как и в целом в России, также существует потребность в утилизации породных отвалов [3]. Они представляют угрозу для экологической безопасности горнопромышленных регионов, но также они содержат до 25 % глинозема, сырья для производства алюминия. На данный момент на территории Донбасса находится около 600 породных отвалов. Накопление отходов горнодобывающей промышленности на отвалах вызывает выброс многочисленных токсичных соединений (сероводород, диоксид серы, оксиды азота и углерода, бензол, тяжелые металлы) в атмосферу [4]. Водная и ветровая эрозия приводит к смыву в природную среду до 400 м³/га породы в год и выносу более 150 т/год породы с гектара его поверхности соответственно [5]. Горение породных отвалов представляет угрозу населению и сотрудникам пожарных служб [6]. Самовозгорание отходов угледобычи является серьезной проблемой в ведущих странах по добыче и потреблению угля [7].

Существует ряд мировых технологий обращения с породными отвалами – использование породы в выработанном пространстве шахт, рекультивация породных отвалов и их утилизация. Одним из перспективных направлений обращения с отвалами является их использование в строительной промышленности. Исследователями рассмотрена возможность использования строительных отходов и отходов горнодобывающей промышленности для производства бетонных смесей с увеличением их прочности и снижением количества цемента [8]. Однако это направление не является ресурсосберегающим.

В мировом масштабе бокситы с содержанием глинозема (Al_2O_3) от 32 до 60 %, нефелины и алуниты являются основным сырьём для производства алюминия. Производство алюминий содержащего глинозема основано на различных способах получения алюминатных растворов и их свойстве самопроизвольно разлагаться при снижении концентрации и температуры на щелочь и гидроксид алюминия [9].

Основная масса породных отвалов Донбасса состоит из разных по крупности осадочных пород: аргиллитов (до 30 %), алевролитистых аргиллитов (около 20 %), алевролитов (до 20 %), глинистых алевролитов (до 15 %), песчаников (около 10 %), обломков известняка. По мнению исследователей, средний состав пород отвалов Донбасса характеризуется содержанием в породе таких химических компонентов, как 56,43 % SiO_2 , 26,01 % Al_2O_3 , 8,20 % Fe_2O_3 [10].

Анализ проб отвальных пород Донбасса показал отсутствие в них аномальных концентраций микроэлементов [11]. Исследователями выделены четыре зоны отвальных пород по содержанию в них Al_2O_3 :

1. Первая зона представлена первичным рыхлым материалом отвала черного цвета. Содержание Al_2O_3 составляет 17,73 %.
2. Переходная зона, вишневого и бурого оттенка. Выделяются вкрапления серы желтого цвета. Содержание Al_2O_3 составляет 18,43 %.
3. В зоне сульфатной минерализации породы приобретают красный цвет. Содержание Al_2O_3 составляет 17,97 %.
4. Окисленные породы кирпично-красного цвета с содержанием 20,86 % Al_2O_3 .

Анализ породных отвалов г. Донецка показал, что наиболее часто встречающаяся концентрация Al_2O_3 составляет 20–25 % (рис. 1) [11].

В породах отвалов находится ряд ценных редкоземельных металлов, содержание которых может превышать их кларки в земной коре. Общее содержание ценных элементов в отвале может составлять 230–260 г/т при целесообразности их промышленной добычи от 10 г/т. Кроме этого, в породных отвалах содержится в оксидной форме не менее 20 % железа [12].

Определено, что содержание оксида алюминия в перегоревшей породе на 6,76 % выше, чем в породе из очага горения [13]. По мнению исследователей, содержание германия и галлия в породных отвалах шахт Луганской Народной Республики может различаться – содержание германия колеблется от 0,015 до

2 мг/кг породы, содержание галлия – от 0,0015 до 2 мг/кг породы. Известно, что наибольшие концентрации германия содержит уголь низких стадий метаморфизма [10].

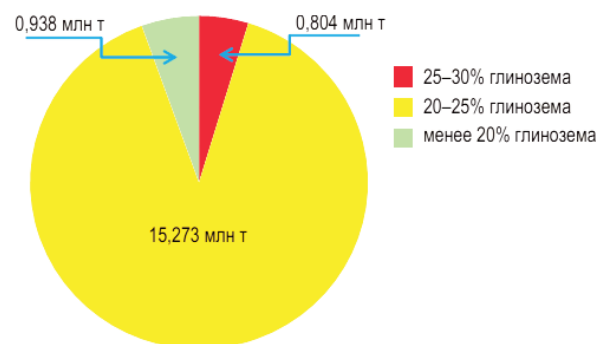


Рис. 1. Распределение прогнозных запасов глинозема в породной массе отвалов в соответствии с уровнями концентрации Al_2O_3

Fig. 1. Distribution of alumina forecast reserves in the rock mass of dumps in accordance with the concentration levels of Al_2O_3

При исследовании содержания редкоземельных, редких и цветных микроэлементов в породных отвалах одной из шахт в г. Донецке были выявлены их повышенные концентрации по отношению к кларку: хлор (превышение в 2,27 раза), свинец (превышение в 2,85 раза), титан (превышение в 1,22 раза), ванадий (превышение в 1,36 раз), хром (превышение в 1,28 раз), галлий (превышение в 2,55 раза), германий (превышение в 4,5 раза), ниобий (превышение в 2,27 раза) (табл. 1).

Таблица 1. Содержание микроэлементов в породных отвалах шахты в г. Донецке в граммах на 1 т породы

Table 1. Content of trace elements in the waste dumps of the mine in Donetsk in grams per 1 ton of rock

| Наименование элемента Element name | Содержание микроэлементов, г/т Content of microelements, g/t | | | |
|---------------------------------------|---|--|-------------------------------|-------------------------------|
| | Кларковые содержания Clark content | Минимальные промышленные содержания Minimum industrial contents | Отвал № 1 Waste dump no. 1 | Отвал № 2 Waste dump no. 2 |
| Титан Titanium | 3900 | 5000 | 5000 | – |
| Ванадий Vanadium | 110,0 | 100,0 | 150,0 | – |
| Хром Chromium | 78,0 | 100,0 | 100,0 | 30,0 |
| Галлий Gallium | 17,0 | 20,0 | 43,3 | – |
| Германий Germanium | 1,4 | 2,5 | 6,3 | – |
| Хлор Chlorine | 152 | – | 340 | – |
| Свинец Plumbum | 17,5 | 50,0 | 50,0 | – |
| Ниобий Niobium | 8,8 | 100,0 | 20,0 | – |

В настоящее время накоплен достаточный опыт использования технологий получения оксида алюми-

ния и других ценных компонентов из техногенных месторождений. Исследователями предложен способ кислотного биохимического выщелачивания алюминия из породных отвалов с применением бактерий *Th. Ferrooxidans* [10]. Из породных отвалов Подмосквовного угольного бассейна путём обжига и выщелачивания серной кислотой получен коагулянт сульфата алюминия [14].

Для извлечения германия и других редкоземельных элементов из отвальной породы применяется способ электростатической сепарации. В настоящее время в МакНИИ разработан перспективный способ переработки горной массы, основанный на электро-взрывных технологиях [15].

Исследования породных отвалов в Польше направлены на использование породы в качестве энергетического концентрата. Так, при обработке породы с применением отсадочного устройства получен энергетический концентрат высокого качества с зольностью менее 12 % и высшей теплотворной способностью более 26 МДж/кг [16]. Технико-экономическое обоснование переработки одного породного отвала в Польше показало, что извлечение угля экономически оправдано [17]. Результаты исследований химического состава породных отвалов Верхнесилезского угольного бассейна показали, что основными компонентами породных отвалов являются 45,22 % SiO₂ и 18,48 % Al₂O₃ [18]. Летучая зола также является техногенным сырьем. Зола, образованная при горении лигнита, состоит из SiO₂ (15–45 %), Al₂O₃ (10–25 %), Fe₂O₃ (4–15 %) и других компонентов [19]. Для повышения устойчивости склонов породных отвалов исследователями предложен способ их укрепления путем смешивания летучей золы и породы отвалов горной промышленности [20]. Исследователи извлекали Al₂O₃ из летучей золы смешанно-щелочным гидротермальным способом. В оптимальных условиях степень извлечения глинозема достигала 91,3 % [21].

Для извлечения металлов из техногенных месторождений активно применяются дезинтеграторы. Предварительная активационная обработка промышленных отходов Гайского ГОК в дезинтеграторах приводит к ускорению процесса выщелачивания и наиболее полному извлечению полезных компонентов (железо, медь, цинк, алюминий, магний). Обра-

ботка отходов 20 % раствором серной кислоты после активации в дезинтеграторе позволила увеличить эффективность экстракции в среднем до 80 % [22]. Установлено, что при приготовлении закладочного материала для выработанного пространства традиционные компоненты можно заменить техногенными отходами горнодобывающих производств. Активация промышленных отходов, используемых в закладочном композите, повышает прочность массы после затвердевания до 40 % [23].

При систематизации результатов агитационного выщелачивания хвостов, агитационного выщелачивания после обработки в дезинтеграторе и реагентного выщелачивания в дезинтеграторе установлено, что реагентная обработка хвостов обогащения в дезинтеграторе на два порядка быстрее по сравнению с агитационным выщелачиванием [24]. Извлечение железа из хвостов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов обогатительной фабрики Лебединского ГОК (содержание железа 8 %) методом агитационного выщелачивания показало эффективность извлечения до 3,2 %, а после обработки в дезинтеграторе – до 4,4 % [25].

Исследование получения металлов (Zn, Cd, Ga) из отходов заброшенных шахт в г. Горно, Италия, показало, что из измельченной до размеров <0,5 мм породы при обогащении на вибрационном столе было извлечено 66 % Cd, 56 % Ga и 64 % Zn. Эти же образцы при измельчении породы до размеров 0,063–0,16 мм и применении пенной флотации показали извлечение Cd, Ga и Zn до 61, 72 и 47 % соответственно [26].

Перспективными являются способы спекания породы с известняком или мелом. При этом получают саморассыпающиеся спеки, которые в дальнейшем перерабатывают щелочными методами. Белитовый шлам, остающийся после извлечения глинозема, представляет собой силикаты кальция – составную часть цементного клинкера. При использовании белитового шлама как минеральной добавки в цемент (замена клинкера белитом в количестве 10 и 20 %) прочность на сжатие в 28-ми дневном возрасте уменьшилась лишь на 5,2 и 14 % соответственно. Расчеты сырьевых шихт показали возможность использования смеси на основе мела и белитового шлама для производства цементного клинкера (табл. 2) [27].

Таблица 2. Результаты расчетов смеси на основе белитового шлама

Table 2. Calculation results for a mixture based on belite sludge

| Смесь Mixture | Химический состав клинкера, мас. %/Chemical composition of clinker, wt. % | | | | | | |
|---|---|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|--------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | R ₂ O | Прочее/Other |
| Белитовый шлам (80,3 %) + мел (19,7 %) Belite sludge (80,3 %) + chalk (19,7 %) | 24,76 | 1,73 | 1,21 | 67,06 | 1,58 | 0,88 | 2,77 |

Из спека, полученного спеканием шихты аргиллит–каолин–мел, глинозем эффективно извлекается содовым раствором [28]. Оптимальными условиями выщелачивания спека являются: концентрация содового раствора – 100–120 кг/м³ Na₂CO₃; температура процесса 70 °С на протяжении 10–30 мин.; соотношения жидкой и твердой фаз 1,5–2. При соблюдении

вышеперечисленных условий степень извлечения глинозема будет составлять до 92,7 %.

Главной проблемой извлечения из породных отвалов глинозема является преобладающее содержание в них кремнезема, который препятствует извлечению глинозема. Целью исследования является разработка ресурсосберегающей технологии утилизации пород-

ных отвалов горнодобывающей промышленности с получением глинозема и других полезных компонентов.

Материалы и методы

Поскольку исследование предполагало использование высоких температур, нами была разработана и изготовлена лабораторная электрическая муфельная печь с максимальной температурой нагрева 1600 °С (рис. 2) и компьютерным управлением.



Рис. 2. Муфельная лабораторная печь
 Fig. 2. Muffle laboratory furnace

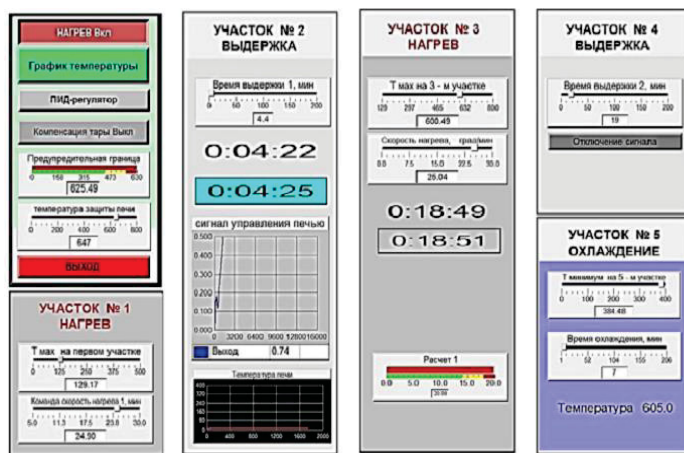
Внутренняя обкладка печи была изготовлена из корундового легковеса. В качестве нагревателей в печи использовались молибденовые спирали, заключенные в корундовые трубки (рис. 3). Подача аргона в нагреватель для защиты молибдена от окисления

осуществлялась через конструкционные элементы на торцах нагревателя, которые одновременно служили и токоподводами.

Так как с помощью ручного регулирования довольно тяжело получить воспроизводимый результат, процесс спекания был автоматизирован с помощью ряда вспомогательной аппаратной и программной составляющих. Программа управления печью была разработана на основе пакета MasterSCADA (рис. 4). В качестве интерфейсов сопряжения программной и аппаратной части использовались OPC сервер и конфигуратор фирмы ОВЕН. Контроль и управление процессом нагрева осуществлялись прибором ОВЕН ТРМ202 через твердоточное реле HD-2525.LA. При заданном режиме нагрева в печи размещали две лодочки с шихтой одинакового состава.



Рис. 3. Нагреватель печи
 Fig. 3. Furnace heater



a/a



b/b

Рис. 4. Окно оператора работы печи (а), блок управления печью (б)
 Fig. 4. Window of the furnace operation operator (a), furnace control unit (b)

Массовую долю извлекаемого из спеков оксида алюминия определяли титриметрическим методом [29]. При pH=5,2–5,8 и титровании избытка трилона Б раствором сернокислого цинка образуется трионат-

ный комплект алюминия. В качестве индикатора использовали ксиленоловый оранжевый.

Оценка количества диоксида углерода в образцах осуществлялась волюмометрическим методом путем

разложения образцов раствором соляной кислоты (1:1) и измерением объема выделившегося газа. Определение потери влаги и продуктов разложения соды и мела при прокаливании проводилось гравиметрическим методом анализа.

Экспериментальные исследования

Для оценки возможности применения породных отвалов Донбасса как сырья для получения глинозёма были проведены экспериментальные исследования по спеканию шихты аргиллит–мел–сода.

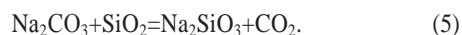
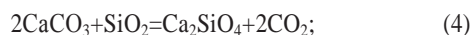
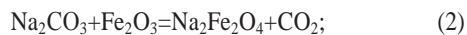
Порода отвалов шахт Донбасса использовалась в качестве сырья, содержащего алюминий (аргиллит). Отходы содового производства гранулометрическим составом менее 30 мм использовались в качестве кальцийсодержащего компонента шихты (мел).

Исходя из известных методов переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья основные стадии переработки включают: подготовку сырьевых материалов; приготовление шихты; спекание шихты; выщелачивание спека после спекания с целью извлечения глинозема и перевода его в раствор; отделение раствора от шлама; очистка раствора от кремния; карбонизация раствора и отделение осадка гидроксида алюминия от раствора; прокаливание гидроксида алюминия; переработка шлама в цемент.

Наиболее ответственной операцией является подготовка сырьевых компонентов и их спекание. От правильно подобранного состава шихты для спекания, а также режима спекания и охлаждения в определяющей степени зависит степень извлечения глинозема. В экспериментальных исследованиях были выполнены опыты с изменением температуры спекания шихты (°С), времени выдержки (мин) при увеличенном и уменьшенном содержании соды и мела в шихте, с заменой мела на соду (табл. 3).

Результаты исследований

Установлено, что при прокаливании шихты состава аргиллит–сода–мел саморассыпавшийся спек не образуется. В зависимости от условий возможно образование спека рыхлой структуры, который легко поддается измельчению, и спека стеклообразного вида. Суммарно процесс взаимодействия в системе аргиллит–мел–сода можно представить системой уравнений:



Сода используется для связывания железа и алюминия с образованием растворимого алюмината натрия по реакции (1) и нерастворимого феррита натрия по реакции (2), соответственно. Мел используется для связывания кремния в нерастворимые силикаты по реакциям (3), (4). Образование растворимого алюмината натрия по реакции (1) позволяет осуществлять выщелачивание спека водой. Во время

прокаливания происходит потеря массы за счет CO_2 , выделяющегося во время реакций (1)–(5), сопровождающих спекание. Этот факт позволяет контролировать степень спекания шихты. Реакции (4), (5) принципиально не важны для извлечения алюминия, но могут существенно влиять на механические свойства спека, поэтому проводились также эксперименты как с избытком мела и соды, так и с их недостатком по сравнению со стехиометрическим составом.

Отобранные в отвалах образцы аргиллита имели усредненный состав по основным компонентам: SiO_2 – 58,2 %, Al_2O_3 – 18 %, Fe_2O_3 – 8,87 %. Исходя из данного содержания компонентов аргиллита, для осуществления реакций (1)–(3) стехиометрической шихте соответствует следующий состав, мас. %: аргиллит – 30,79, сода – 39,35, мел – 29,86, или в весовом соотношении 1:1,28:0,97. Масса и схема распределения компонентов для отдельного опыта стехиометрического состава представлены на рис. 5.

Расчет ожидаемой потери массы при прокаливании шихты стехиометрического состава за счет влаги компонентов, разложения мела и соды показал, что общая потеря массы при спекании должна составлять 30,97 %.

Результаты серии экспериментов приведены в табл. 3. На примере стехиометрических составов (1)–(4) видно, что существенное влияние на качество спека и степень извлечения глинозема оказывает время выдержки при заданной температуре. Если после нагрева сразу произвести охлаждение (опыт 1), то получаются спеки с низкой степенью извлечения глинозема. Увеличение времени выдержки (опыт 2) положительно сказывается на качестве спека (рис. 6) и степени извлечения глинозема. Увеличение времени выдержки позволяет обеспечить достаточно высокую степень извлечения глинозема и при понижении максимальной температуры спекания шихты (опыты 3, 4).

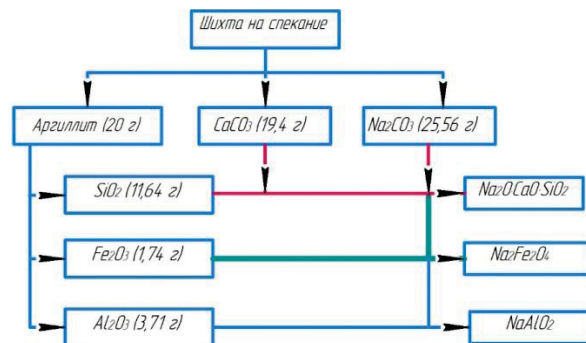


Рис. 5. Схема распределения компонентов стехиометрической шихты аргиллит–мел–сода в процессе спекания

Fig. 5. Scheme of distribution of components of stoichiometric charge argillite–chalk–soda during sintering

В пределах 850–900 °С с повышением температуры фиксируется увеличение степени извлечения глинозема при одном и том же времени выдержки (опыт 4).

Таблица 3. Результаты исследования влияния режима спекания шихты аргиллит (А) – сода (С) – мел (М) на степень извлечения глинозема из аргиллита и на качество спека

Table 3. Results of studies of the influence of the sintering regime of the charge argillite (A) – soda (C) – chalk (M) on the degree of extraction of alumina from argillite and on the quality of the sinter

| № опыта Experiment number | Массовое соотношение компонентов Mass ratio of components | А | С | М | Температура спекания, °С Sintering temperature, °C | Время выдержки, мин Holding time, min | Степень извлечения глинозема, % Alumina extraction degree, % | Состояние спека Sinter state |
|------------------------------|--|---|-------|------|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| 1 | Стехиометрический состав Stoichiometric composition | 1 | 1,28 | 0,97 | 1050 | – | 9,2 | Трудно извлекаемый Difficult to extract |
| 2 | | 1 | 1,28 | 0,97 | 1050 | 60 | 64,5 | |
| 3 | | 1 | 1,28 | 0,97 | 850 | 120 | 66,7 | |
| 4 | | 1 | 1,28 | 0,97 | 900 | 120 | 75,2 | |
| 5 | Увеличенное содержание соды на 3,5 % Increased soda content by 3,5 % | 1 | 1,323 | 0,97 | 900 | 120 | 67,2 | Пористый, легко извлекается и измельчается Porous, easy to extract and crush |
| 6 | | 1 | 1,528 | 0,97 | 1050 | 60 | 51,5 | |
| 7 | Уменьшенное содержание соды на 19,4 % Reduced soda content by 19,4 % | 1 | 1,528 | 0,97 | 1250 | 30 | 54,0 | Прочный, трудно извлекаемый Durable, hard to extract |
| 8 | | 1 | 1,028 | 0,97 | 1250 | 30 | 68,5 | |
| 9 | Увеличенное содержание мела на 10,3 % Increased chalk content by 10,3 % | 1 | 1,28 | 1,07 | 1250 | 30 | 52,1 | Прочный, трудно извлекаемый Durable, hard to extract |
| 10 | | 1 | 1,28 | 0,87 | | | 52,2 | |
| 11 | Мел заменен на соду Chalk replaced with soda | 1 | 2,0 | | 900 | 60 | – | Стеклообразный спек Glassy sinter |

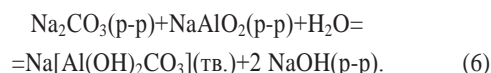
Установлено, что при стехиометрическом составе шихты аргиллит–мел–сода потеря массы при спекании в среднем составила 31,8 %, что незначительно отличается от расчетного значения. Полученные результаты вполне соответствует представлениям химической кинетики в твердофазных гетерогенных системах, согласно которым степень превращения увеличивается с ростом температуры и времени реакции.



Рис. 6. Спек после нагрева стехиометрической шихты аргиллит–мел–сода при 900 °С с выдержкой 120 минут

Fig. 6. Sinter after heating a stoichiometric mixture of argillite–chalk–soda at 900 °C with an exposure of 120 minutes

Увеличенное содержание соды (опыты 5, 6) несколько снижает степень извлечения глинозема, но спек получается удовлетворительного качества. Средняя фактическая потеря массы при спекании составила 28,5 % (опыт 6). Это связано с тем, что избыток соды не прореагировал с образованием CO₂. Наличие в спеке соды при выщелачивании его водой приводит к ее растворению и образованию с алюминатом натрия нерастворимого гидроалюмокарбоната натрия Na[Al(OH)₂CO₃], вследствие чего уменьшается степень извлечения Al₂O₃:



Данное предположение подтверждается экспериментально. В спеке после выщелачивания водой остается некоторая часть глинозема (~10 %), которая извлекается раствором кислоты. При этом диоксид углерода из водной вытяжки не выделяется, что указывает на то, что сода в растворе практически отсутствует. В спеке, оставшемся после выщелачивания глинозема и промывом многократно дистиллированной водой, диоксид углерода определяется, что свидетельствует о его наличии в нерастворимых соединениях. Эти факты не противоречат реакции (6).

Повышение температуры спекания шихты до 1250 °С при различном соотношении компонентов в исходной шихте не увеличивает существенно степень извлечения глинозема (опыты 7–10), но при этом образуются прочные, трудноизвлекаемые спеки.

При замене мела в шихте на эквивалентное количество соды образуются агрессивные расплавы, приводящие к разрушению лодочек из нержавеющей стали (рис. 8).



Рис. 8. Спекание шихты арсиллит–сода. Температура 900 °С

Fig. 8. Sintering of the argillite-soda charge. Temperature 900 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Review of preventive and constructive measures for coal mine explosions: an Indian perspective / S.K. Ray, A.M. Khan, N.K. Mohalik, D. Mishra, S. Mandal, J.K. Pandey // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2022 – V. 32 – Iss. 3. – P. 471 – 485. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.02.001> (дата обращения 15.11.2022).
2. A review on the geotechnical response of fly ash-colliery spoil blend and stability of coal mine dump / S. Dandin, M. Kulkarni, M. Wagale, S. Sathe // *Cleaner Waste Systems*. – 2022 – V. 3. – 100040. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100040> (дата обращения 15.11.2022).
3. Бесцементные закладочные смеси на основе водорастворимых техногенных отходов / М. Хайрутдинов, Ч. Конгар-Сюрюн, Ю. Тюляева, А. Хайрутдинов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 11. – С. 30–36. DOI: 10.18799/24131830/2020/11/2883.
4. The origin of GHG's emission from self-heating coal waste dump: Atmogeochemical interactions and environmental implications / G. Maciej, B. Yaroslav, S. Dariusz, N. Jaroslaw // *International Journal of Coal Geology*. – 2022 – V. 250. – 103912. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103912> (дата обращения 15.11.2022).
5. Высоцкий С.П., Козырь Д.А. Экологический мониторинг породных отвалов горнопромышленных агломераций // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 11. – С. 37–46. – DOI: 10.18799/24131830/2021/11/2964.
6. Жданова А.О., Исламова А.Г., Копылов Н.П. Взаимодействие капель огнетушащих составов с фрагментами горючих материалов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 7. – С. 7–19. DOI: 10.18799/24131830/2022/7/3689.
7. Development of a petrographic classification system for organic particles affected by self-heating in coal waste. (An ICCP Classification System, Self-heating Working Group – Commission III) / M. Misz-Kennan, J. Kus, D. Flores, C. Avila, Z. Büçkün, N. Choudhury, K. Christanis, J.P. Joubert, S. Kalaitzidis, A.I. Karayigit, M. Malecha, M. Marques, P. Martizzi, J.M.K. O'Keefe, W. Pickel, G. Predeanu, S. Pusz, J. Ribeiro, S. Rodrigues, A.K. Singh, I. Suárez-Ruiz, I. Sýkorová, N.J. Wagner, D. Životić // *International Journal of Coal Geology*. – 2020. – V. 220. – 103411. DOI: 10.1016/j.coal.2020.103411.
8. Industrial waste in concrete mixtures for construction of underground structures and minerals extraction / Ch. Kongar Syuryun, Y. Tyulyaeva, A. Khairutdinov, T. Kowalik // *Construction the Formation of Living Environment (FORM-2020)*. – Hanoi: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. – V. 869. – 032004. DOI: 10.1088/1757-899X/869/3/032004.
9. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям 11-2019 «Производство алюминия». – М.: Бюро НДТ, 2019. – 247 с.
10. Получение металлов из терриконов угольных шахт Донбасса: монография / Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов, К.И. Верех-Белоусова, Н.В. Олейник. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2012. – 144 с.
11. Выборов С.Г., Силин А.А. Перспективы отвалных пород в качестве алюминиевого сырья // *Уголь Украины*. – 2012. – № 6. – С. 33–39.
12. Петлеваний М.В., Гайдай А.А. Анализ накопления и систематизация породных отвалов угольных шахт, перспективы их разработки // *Геотехнічна механіка*. – 2017. – № 136. – С. 147–158.
13. Чоботько И.И., Тынына С.В. Рентгенофлуоресцентное исследование химического состава образцов породного отвала // *Техническая инженерия*. Житомир. – 2020. – № 1 (85). – С. 249–254.
14. Наумов К.И., Шведов И.М., Малолетнев А.С. Применение новых технологий для получения коагулянта (сульфата алюминия) из углеотходов // *ГИАБ*. – 2014. – № 5. – С. 67–72.
15. К вопросу извлечения редкоземельных металлов из породных отвалов угольных шахт / А.Г. Мнухин, Н.А. Мнухина, А.А. Гитуляр, И.П. Горошко // *Уголь Украины*. – 2017. – № 7–8. – С. 64–66.
16. Coal recovery from a coal waste dump / Z. Róžański, T. Suponik, P. Matusiak, D. Kowol, J. Szyprka, M. Mazurek, P. Wrona // *E3S Web of Conferences*. – 2016. – V. 8 – 01052. DOI: 10.1051/e3sconf/20160801052.
17. Gawor Ł. Coal mining waste dumps as secondary deposits exemplified on Upper Silesian coal basin and Lublin coal basin // *Geology, Geophysics and Environment*. – 2014. – V. 40 (3). – P. 285–289. DOI: 10.7494/geol.2014.40.3.285128525.
18. Management of mining waste and the areas of its storage – environmental aspects. / Z. Róžański, T. Suponik, P. Matusiak, D. Kowol, J. Szyprka, M. Mazurek, P. Wrona // *Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Mineral Resources Management*. – 2019. – V. 35. – Iss. 3. – P. 119–142. DOI: 10.24425/gsm.2019.128525.
19. Yadav V.K., Fulekar M.H. The current scenario of thermal power plants and fly ash: Production and utilization with a focus in India // *Int. J. Adv. Eng. Res. Dev.* – 2018. – V. 5. – P. 768–777.
20. Sandeep N. Utilization of recycled form of concrete, E-wastes, glass, quarry rock dust and waste marble powder as reliable construction materials // *Materials Today: Proceedings*. 2021 – V. 45 – P. 2. – P. 3231–3234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.381> (дата обращения 15.11.2022).
21. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method / L. Huiquan, J. Hui, C. Wang, W. Bao,

Выводы

1. Оценка количества техногенных отходов показывает, что они могут быть значительной сырьевой базой производства на многие годы. Кроме получения востребованной продукции, переработка техногенных отходов позволит решить многие экологические и социальные проблемы.
2. Реализацию процесса извлечения глинозема на данный момент можно перспективно осуществить двумя способами. Спекание с мелом обеспечивает более высокий процент извлечения, но является более энергозатратным. Спекание с добавлением соды имеет меньший процент извлечения глинозема, но позволяет снизить температуру спекания вплоть до ~850 °С.
3. Главной задачей при разработке данного метода извлечения глинозема из техногенных отходов является обоснование технологических приемов для максимального возврата соды в производственный цикл.

- Z. Sun // Hydrometallurgy. – 2014. – № 147–148. – P. 183–187. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.05.012.
22. Renewable-resource technologies in mining and metallurgical enterprises providing environmental safety / J. Rybak, A. Adigamov, C. Kongar-Syuryun, M. Khayrutdinov, Y. Tyulyaeva // Minerals. – 2021. – V. 11. – 1145. DOI: 10.3390/min11101145
23. Creation of backfill materials based on industrial waste / J. Rybak, C. Kongar-Syuryun, Y. Tyulyaeva, A.M. Khayrutdinov // Minerals. – 2021. – V. 11. – 739. URL: <https://doi.org/10.3390/min11070739> (дата обращения 15.11.2022).
24. Механохимическая технология извлечения железа из хвостов обогащения / В.И. Голик, Ю.В. Дмитрак, Ю.И. Разоренов и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 4. – С. 282–291. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-4-282-291.
25. Исследование процессов выщелачивания металлов из хвостов обогащения руд / В.И. Голик, О.З. Габараев, Ю.И. Разоренов, С.А. Масленников // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 7. – С. 511–518. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-7-511-518.
26. Assessment of the possible reuse of extractive waste coming from abandoned mine sites: case study in Gorno, Italy / N. Mehta, G.A. Dino, I. Passarella, F. Ajmone-Marsan, P. Rossetti, D.A. De Luca // Sustainability. – 2020. – V. 12. – 2471. URL: <https://doi.org/10.3390/su12062471> (дата обращения 15.11.2022).
27. Клименко А.А., Шаповалова Т.В., Реброва Л.М. Использование белитового шлама глиноземного производства в качестве добавки при получении цемента // Научные труды ДонНТУ. – 2014. – № 3 (23). – С. 189–194.
28. Шаповалов В.В., Козырь Д.А. Ресурсосберегающая технология комплексной утилизации отвалов угледобывающих производств с получением глинозема и вяжущих материалов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2021. – № 5 (151). – С. 54–60.
29. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 266 с.

Поступила: 26.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 02.12.2022 г.

Информация об авторах

Шаповалов В.В., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды Донецкого национального технического университета.

Козырь Д.А., кандидат технических наук, доцент кафедры радиоэкологии и экологической безопасности Севастопольского государственного университета.

UDC 504. 062.2

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR UTILIZATION OF WASTE DUMPS OF MINING INDUSTRIES

Valery V. Shapovalov¹,
wwshapovalov@gmail.com

Dmitriy A. Kozyr²,
kozyr.dmitriy@gmail.com

¹ Donetsk National Technical University,
58, Artema street, 283001, Donetsk, Russia.

² Sevastopol State University,
33, Universitetskaya street, Sevastopol, 299053, Russia.

The relevance of research. Global demand for coal in 2022 reached a historic high of 2013 and amounted to 8 billion tons. The increase in demand for coal led to the intensification of its production and, accordingly, to increase in the amount of man-made waste – waste dumps. Waste dumps are dangerous for the environment, but their chemical composition makes it possible to consider them as technogenic deposits.

Purpose: development of a resource-saving technology for the disposal of waste dumps in the mining industry with the production of alumina and other useful components.

Object: waste dumps of coal mines.

Methods: experimental studies of the influence of the sintering regime of the argillite–soda–chalk charge on the degree of extraction of alumina from argillite and on the quality of the sinter: determination of the mass fraction of aluminum oxide by the titrimetric method; determination of the amount of carbon dioxide in samples by the volumetric method; determination of moisture loss and reaction products during calcination by the gravimetric method.

Results. The article analyzes the content of useful components in the waste dumps of the Donbass, as well as the existing technologies for extracting alumina from man-made deposits with a low aluminum content. Technogenic waste can be a significant raw material base for production for many years. In addition to obtaining demanded products, the processing of man-made waste will increase the level of environmental safety of mining agglomerations. The article considers the technology of disposal of rock dumps using the method of sintering the charge rock–soda–chalk. It was found that the sintering method with soda addition, despite the relatively low percentage of alumina extraction (75,2 %), can significantly reduce the charge sintering temperature (up to 850 °C) and increase the energy efficiency of the method.

Key words:

Waste dump, alumina, waste sintering, resource saving, leaching.

REFERENCES

1. Ray S.K., Khan A.M., Mohalik N.K., Mishra D., Mandal S., Pandey J.K. Review of preventive and constructive measures for coal mine explosions: an Indian perspective. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2022, vol. 32, Iss. 3, pp. 471–485. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.02.001> (accessed 15 November 2022).
2. Dandin S., Kulkarni M., Wagale M., Sathe S. A review on the geotechnical response of fly ash–colliery spoil blend and stability of coal mine dump. *Cleaner Waste Systems*, 2022, vol. 3, 100040. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100040> (accessed 15 November 2022).
3. Khayrutdinov M., Kongar-Syuryun Ch., Tyulyaeva Y., Khayrutdinov A. Cementless backfill mixtures based on water-soluble manmade waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 11, pp. 30–36. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2020/11/2883.
4. Maciej G., Yaroslav B., Dariusz S., Jaroslaw N. The origin of GHG's emission from self-heating coal waste dump: Atmogeochemical interactions and environmental implications. *International Journal of Coal Geology*, 2022, vol. 250, 103912. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103912> (accessed 15 November 2022).
5. Vysotsky S., Kozyr D. Environmental monitoring of waste dumps of mining agglomeration. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 11, pp. 37–46. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2021/11/2964.
6. Zhdanova A., Islamova A., Kopylov N. Interaction of drops of fire-extinguishing compositions with fragments of combustible materials. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, pp. 7–19. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2022/7/3689.
7. Misz-Kennan M., Kus J., Flores D., Avila C., Büçkün Z., Choudhury N., Christanis K., Joubert J.P., Kalaitzidis S., Karayigit A.I., Malecha M., Marques M., Martizzi P., O'Keefe J.M.K., Pickel W., Predeanu G., Pusz S., Ribeiro J., Rodrigues S., Singh A.K., Suárez-Ruiz I., Sýkorová I., Wagner N.J., Životić D. Development of a petrographic classification system for organic particles affected by self-heating in coal waste. (An ICCP Classification System, Self-heating Working Group – Commission III). *International Journal of Coal Geology*, 2020, vol. 220, 103411. DOI: 10.1016/j.coal.2020.103411.
8. Kongar Syuryun Ch., Tyulyaeva Y., Khairutdinov A., Kowalik T. Industrial waste in concrete mixtures for construction of underground structures and minerals extraction. Construction the Formation of Living Environment (FORM-2020). Hanoi. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 869, 032004. DOI: 10.1088/1757-899X/869/3/032004.
9. *Informatsionno-tehnicheskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam 11-2019 «Proizvodstvo alyuminiya»* [Information and technical guide to the best available technologies 11-2019 «Aluminum production». Bureau of NDT]. Moscow, 2019. 247 p.
10. Zubova L.G., Zubov A.R., Verekh-Belousova K.I., Oleinik N.V. *Poluchenie metallov iz terrikonov ugolnykh shakht Donbassa: monografiya* [Obtaining metals from waste DUMPS of Donbass coal mines: monograph]. Lugansk, VNU im. V. Dahl Publ. house, 2012. 144 p.
11. Vyborov S.G., Silin A.A. Perspektivy otvalnykh porod v kachestve alyuminiyevogo syrta [Prospects for waste dumps as aluminum raw materials]. *Coal of Ukraine*, 2012, no 6, pp. 33–39.

12. Petlevany M.V., Gayday A.A. Analysis of accumulation and systematization of rock dumps of coal mines, prospects for their development. *Geotechnical mechanics*, 2017, no. 136, pp. 147–158. In Rus.
13. Chobotko I.I., Tynyna S.V. X-ray fluorescence study of the chemical composition of waste dump samples. *Technical engineering, Zhitomir*, 2020, no. 1 (85), pp. 249–254. In Rus.
14. Naumov K.I., Shvedov I.M., Maloletnev A.S. Application of new technologies for the production of coagulant (aluminum sulfate) from coal waste. *GIAB*, 2014, no. 5, pp. 67–72. In Rus.
15. Mnukhin A.G., Mnukhina N.A., Gitulyar A.A., Goroshko I.P. K voprosu izvlecheniya redkozemelnykh metallov iz porodnykh otvalov ugolnykh shakht [On the issue of extracting rare earth metals from waste dumps of coal mines]. *Coal of Ukraine*, 2017, no 7–8, pp. 64–66.
16. Rózański Z., Suponik T., Matusiak P., Kowol D., Szpyrka J., Mazurek M., Wrona P. Coal recovery from a coal waste dump. *E3S Web of Conferences*, 2016, vol. 8, 01052. DOI: 10.1051/e3sconf/20160801052.
17. Gawor Ł. Coal mining waste dumps as secondary deposits exemplified on Upper Silesian coal basin and Lublin coal basin. *Geology, Geophysics and Environment*, 2014, vol. 40 (3), pp. 285–289. DOI: 10.7494/geol.2014.40.3.285128525.
18. Rózański Z., Suponik T., Matusiak P., Kowol D., Szpyrka J., Mazurek M., Wrona P. Management of mining waste and the areas of its storage – environmental aspects. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Mineral Resources Management*, 2019, vol. 35, Iss. 3, pp. 119–142. DOI: 10.24425/gsm.2019.128525.
19. Yadav V.K., Fulekar M.H. The current scenario of thermal power plants and fly ash: Production and utilization with a focus in India. *Int. J. Adv. Eng. Res. Dev.*, 2018, vol. 5, pp. 768–777.
20. Sandeep N. Utilization of recycled form of concrete, E-wastes, glass, quarry rock dust and waste marble powder as reliable construction materials. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 45, P. 2, pp. 3231–3234. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.381> (accessed 15 November 2022).
21. Huiquan L., Hui Jun-bo, Wang C., Bao W., Sun Z. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method. *Hydrometallurgy*, 2014, no 147–148, pp. 183–187. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.05.012.
22. Rybak J., Adigamov A., Kongar-Syuryun C., Khayrutdinov M., Tyulyaeva Y. Renewable-resource technologies in mining and metallurgical enterprises providing environmental safety. *Minerals*, 2021, vol. 11, 1145. DOI: 10.3390/min11101145
23. Rybak J., Kongar-Syuryun C., Tyulyaeva Y., Khayrutdinov A.M. Creation of backfill materials based on industrial waste. *Minerals*, 2021, vol. 11, 739. Available at: <https://doi.org/10.3390/min11070739> (accessed 15 November 2022).
24. Golik V.I., Dmitrak Yu.V., Razorenov Yu.I., Maslennikov S.A., Lyashenko V.I. Mechanochemical technology of iron extraction from enrichment tailings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2021, vol. 64, pp. 282–291. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-4-282-291.
25. Golik V.I., Gabaraev O.Z., Razorenov Yu.I., Maslennikov S.A. Metal leaching from ore dressing tailings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2022, vol. 65, pp. 511–518. In Rus. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-7-511-518.
26. Mehta N., Dino G.A., Passarella I., Ajmone-Marsan F., Rossetti P., De Luca D.A. Assessment of the possible reuse of extractive waste coming from abandoned mine sites: case study in Gorno, Italy. *Sustainability*, 2020, vol. 12, 2471. Available at: <https://doi.org/10.3390/su12062471> (accessed 15 November 2022).
27. Klímenko A.A., Shapovalova T.V., Rebrova L.M. The use of belite sludge from alumina production as an additive in the production of cement. *Scientific works of DonNTU*, 2014, no. 3 (23), pp. 189–194. In Rus.
28. Shapovalov V.V., Kozyr D.A. Resource-saving technology for the integrated disposal of dumps of coal mining industries with the production of alumina and binders. *Bulletin of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture*, 2021, no. 5 (151), pp. 54–60. In Rus.
29. Tikhonov V.N. *Analiticheskaya khimiya alyuminiya* [Analytical chemistry of aluminum]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 266 p.

Received: 26 November 2022.

Reviewed: 2 December 2022.

Information about the authors

Valery V. Shapovalov, Dr. Sc., professor, Donetsk National Technical University.

Dmitriy A. Kozyr, Cand Sc., associate professor, Sevastopol State University.

УДК 550.42

ГЕОХИМИЯ АУТИГЕННОЙ ПИРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БАССЕЙНОВ НАМКОНСОН И ФУХАНЬ ЮЖНО-КИТАЙСКОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ РЕЙСА 88 «АКАДЕМИК ЛАВРЕНТЬЕВ»

Калгин Владислав Юрьевич¹,
kalgin.vladislav@ya.ru

Якимов Тимур Сергеевич²,
yakimov-timur@mail.ru

Федоров Сергей Андреевич^{3,4},
saf13d@mail.ru

Легкодимов Алексей Александрович²,
legkodimov.aa@poi.dvo.ru

Демина Любовь Андреевна⁴,
lubusia2208@mail.ru

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36.

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

³ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

⁴ Уральский государственный горный университет,
Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.

Актуальность. В наши дни особое внимание уделяется бассейнам, которые считаются потенциальными на наличие нефти- и газопроявлений. В этом отношении особый интерес проявляется к осадочным бассейнам Намконсон и Фухань (Южно-Китайское море). В них установлены косвенные признаки глубинной дегазации по рифтовому разлому. Формирование нефти и газа тесно связано с образованием аутигенной сульфидной минерализации. Поэтому все больше вопросов возникает по поводу индикации проявлений нефтегазоносности провинций ассоциациями аутигенных минералов. В связи с этим изучение сульфидов от континентальных до океанических до сих пор является актуальной темой для исследований по всему миру.

Цель: исследовать геохимические особенности пиритных образований из донных отложений осадочных бассейнов Намконсон и Фухань Южно-Китайского моря.

Методы: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; определение потерь после прокаливании и содержания SiO₂ выполнено методом гравиметрии; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; оптическая и сканирующая электронная микроскопия; рентгеновская дифрактометрия; изотопная масс-спектрометрия.

Результаты. Сульфидные образования из данного осадочного бассейна представляют собой агрегаты формы полой трубочки, размеры которых достигают максимум 5 см по длине и 5 мм по диаметру. Также обнаружены крупные сростки в виде ксеноморфных сузунков, сфероидальных образований. Сами агрегаты сложены преимущественно пиритом, присутствуют кварц и альбит. Пирит формирует глобулы и кристаллы формы октаэдра. В пиритных образованиях установлены высокие содержания кобальта (16,5...56,8 г/т), никеля (21,4...377 г/т) и молибдена (20,1...117 г/т). Цериевая аномалия составляет 0,90...0,93 г/т. Изотопные значения δ³⁴S составляют от –32,9 до –47,0 ‰. Данные значения и построенные на их основе генетические диаграммы указывают на гидротермальное происхождение пиритных образований.

Ключевые слова:

Южно-Китайское море, осадочный бассейн, Фухань, Намконсон, аутигенная минерализация, пиритные образования, петрогенные элементы, микроэлементы, геохимия.

Введение

В наши дни особое внимание уделяется бассейнам, которые считаются потенциальными на наличие нефти- и газопроявлений, и процессам, связанным с миграцией флюидов. В этом отношении особый интерес проявляется к западной части Южно-Китайского моря, в частности, к соседствующим рядом осадочным бассейнам (далее ОБ) Намконсон и Фухань. В ОБ Намконсон установлены косвенные признаки глубинной дегазации по рифтовому разлому [1]. При этом

ОБ Фухань хоть и считается перспективным на наличие нефтегазоносных структур [2], проявление миграционной составляющей только косвенно указывает на наличие таких зон в самом бассейне [3, 4].

В широком смысле вьетнамский шельф является зоной с областями молодого прогибания с особенностью в виде накопления мощной осадочной толщи терригенного материала олигоцен-плейстоценового возраста (до 14 км в ОБ Красной реки и 15 км ОБ Намконсон). В акватории Южного шельфа Вьетнама были открыты крупные нефтегазовые месторождения в породах кри-

сталлического фундамента, а также в интрузивных породах Южно-Коншонского трога (Дай-Хунг) [5–7].

Показано, как формирование нефти и газа тесно связано с образованием аутигенной сульфидной минерализации [7–9]. Так, над залежами углеводородного сырья, в результате частичного разрашения ловушек, формируется поток газов с попутным сероводородом, что является одним из ключевых элементов при формировании сульфидной аутигенной минерализации [4–6].

Район работ охватывает два осадочных бассейна (рис. 1): Фухань и Намкомсон. Глубины бассейнов варьируются от 50 до 2200 м. Осадочные бассейны Намкомсон и Фухань, как и Бейбуван и Красная река, находятся в зоне влияния рифтовой зоны р. Красная, имеющей северо-восточное простирание.

Все больше вопросов возникает по поводу индикации проявлений нефтегазоносности провинций ассоциациями аутигенных минералов. Особенно в связи с быстрой способностью железа и серы реагировать на минимальные изменения окислительно-восстановительной обстановки в донных отложениях. В связи с этим изучение железосодержащих минералов, а именно сульфидов от континентальных до океанических, до сих пор является актуальной темой для исследований по всему миру [9–15].

Цель настоящей работы – исследовать геохимические особенности пиритных образований из донных отложений осадочных бассейнов Намкомсон и Фухань Южно-Китайского моря для установления возможного индикатора глубинной активизации разломов.

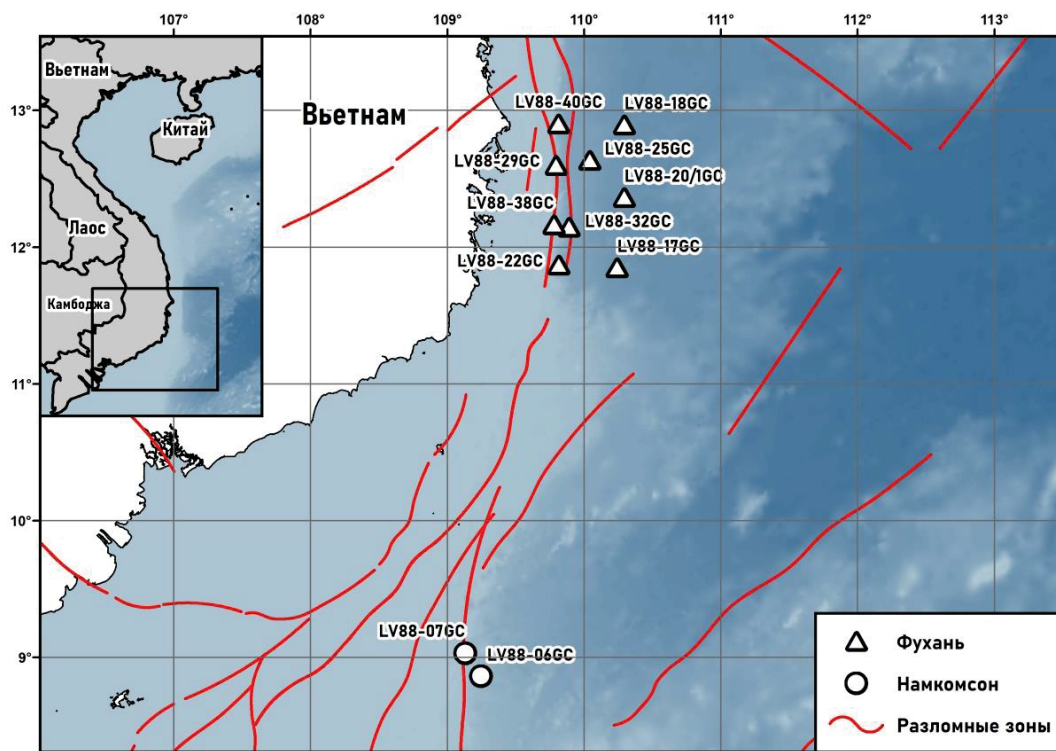


Рис. 1. Схема станций пробоотбора донных отложений акватории Южно-Китайского моря

Fig. 1. Scheme of sampling stations for bottom sediments in the South China Sea

Материалы и методы исследования

Материал получен в ходе совместной Российско-Вьетнамской комплексной геолого-геофизической и океанографической экспедиции в Южно-Китайском море (далее ЮКМ) в 88-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» [7, 8]. Объектом исследования являлись сульфидные образования из верхнекайнозойских донных отложений осадочных бассейнов Фухань и Намкомсон Южно-Китайского моря. Пробоотбор отложений осуществлялся методом ударного малоуглубинного бурения с помощью гравитационного пробоотборника из нержавеющей стали с внутренним диаметром 90 мм и длиной 420 см по станциям, приведенным на рис. 1. Пробы отбирались на протяжении всей длины колонки из нескольких интервалов; слабо измененный окисленный осадок, как правило, продол-

жался до 80–90 см, а ниже, вплоть до забоя, вскрывались осадки восстановленного слоя. В нижней части кернов присутствуют прослойки песка, следы биотурбации и другие седиментационные текстуры. Полученный материал осадков промывался для отделения глинистых минералов, и затем проводилось разделение на тяжелую и легкую фракции с использованием трибромметана CHBr_3 (бромформа) [7]. Уже из тяжелой фракции извлекались сульфидные образования. Данные образования анализировали на содержание в них петрогенных элементов, микроэлементов и изотопного состава серы. Петрогенные элементы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo, потери после прокаливании и содержания SiO_2 выполнены методом гравиметрии. Со-

держания микроэлементов устанавливали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 8800 (AgilentTechnologies) в лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Морфологию и структуру материала изучали на оптическом металлографическом микроскопе Микромед ПОЛАР 1 и на растровом электронном микроскопе TescanVEGA LMS, который оборудован энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments Xplore 30 (научно-исследовательская и испытательная лаборатория вещественного состава пород и руд Уральского государственного горного университета) [16]. Качественный минеральный анализ образцов был выполнен на дифрактометре (XRD) MiniFlex II с предварительной запресовкой материала в «шашку». Определение изотопов серы в сульфидах проводилось из монофракций, полученных в результате отмывки донных отложений и отбора под бинокляром МСП-2. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Использовался фемтосекундный ультрафиолетовый лазер для абляции сульфидов в потоке гелия. Окисление серы производилось в реакторе с использованием O_2 для получения SO_2 в элементном анализаторе FlashEA-1112. Измерение изотопного состава производилось на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Scientific, Германия). Воспроизводимость результатов (1σ) $\pm 0,1\%$ для $d33S$ и $d34S$ (газ SF_6) и $\pm 0,15\%$ для $d34S$ (газ SO_2). Про-

странственное разрешение 50–100 мкм. Результаты измерений представлены в общепринятой форме: $\delta^{34}S = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1)$ и выражены в промилле (‰), где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ – отношение $^{34}S/^{32}S$ в образце и в стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов определения $\delta^{34}S$ составляла $\pm 0,2\%$ (1σ) для исследованных образцов [17].

Результаты исследования

Осадочный бассейн Намконсон. Сульфидные образования из данного осадочного бассейна представляют собой агрегаты формы полый трубочки, размеры которых достигают максимум 5 см по длине и 5 мм по диаметру. Подобные трубчатые агрегаты часто образуются по ходам бентосных организмов (полихет). Сами агрегаты, по данным рентгенофазового анализа, сложены преимущественно пиритом, присутствуют кварц и альбит (рис. 2). Пирит формирует кристаллы формы октаэдра размерами от менее 5 до 20 мкм (рис. 3). Кварц и альбит часто наблюдаются в межзерновом пространстве пирита и на внешней поверхности трубочек, образуя некую тонкую «корочку». Также на поверхности некоторых образований просматриваются пленки черной окраски, которые говорят об окислении пирита и развитии гематита на его поверхности. В осадках одной и той же станции встречаются пириты всех перечисленных видов окраски; некоторые образцы имеют пеструю яркосинюю побежалость.

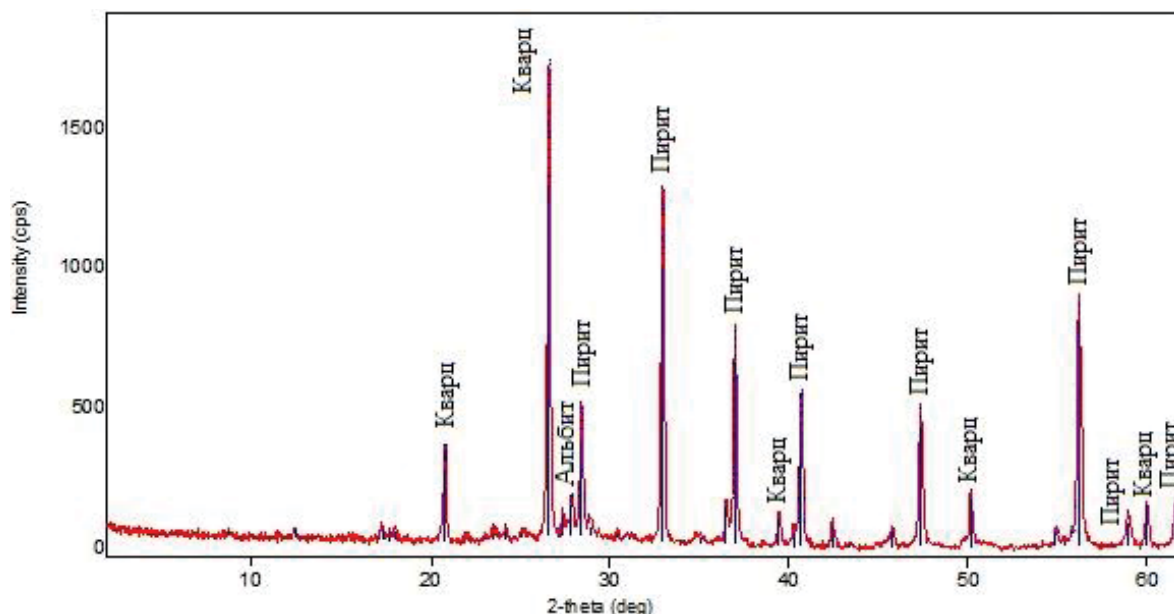


Рис. 2. Дифрактограмма пиритного образования со станции LV88-06GC из осадочного бассейна Намконсон. По оси абсцисс – угол 2θ , °; по оси ординат – интенсивность, cps

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a pyrite formation from station LV88-06GC in the Namkonson sedimentary basin. The abscissa shows the angle 2θ , °; the ordinate shows the intensity, cps

Результаты химических анализов пиритных образований из осадочного бассейна Намконсон приведены в табл. 1. В составе пиритовых образований района Намконсон на сам пирит приходится Fe (37,6–43,3 %). Содержания SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 и P_2O_5 обусловлены наличием следующих

аллотигенных минералов: плагиоклаз (преимущественно альбит), калиевый полевоый шпат, кварц. Сумма редкоземельных элементов (РЗЭ) варьируется от 4,43 до 27,5 г/т, где легкие РЗЭ – 3,9...24,4 г/т (ЛРЗЭ), средние РЗЭ – 0,30...1,94 г/т (СРЗЭ) и тяжелые РЗЭ – 0,23...1,25 г/т (ТРЗЭ). Распределение РЗЭ в

целом показывает преобладание ЛРЗЭ над ТРЗЭ. Отмечается европиевый минимум 0,57...0,76.

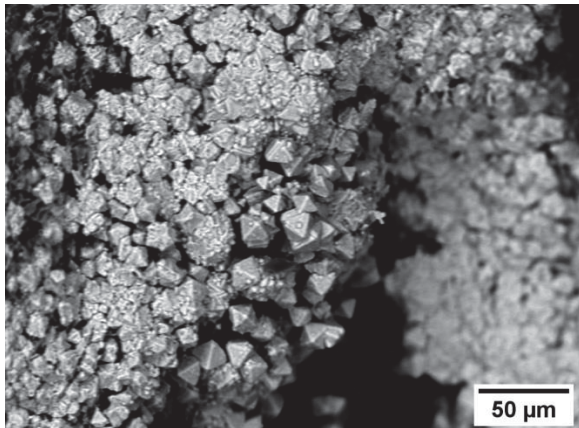


Рис. 3. Пиритное образование из осадочного бассейна Намконсон, сложенное октаэдрическими кристаллами пирита. Снимки сделаны в режиме BSE

Fig. 3. Pyrite formation from the Namkonson sedimentary basin composed of octahedral pyrite crystals. The pictures were taken in BSE mode

Таблица 1. Химический состав сульфидных образований из донных отложений осадочного бассейна Намконсон

Table 1. Chemical composition of sulfide formations from bottom sediments of the Namkonson sedimentary basin

| Основные (петрогенные) элементы/Basic (petrogenic) elements | | | | | |
|---|--|------------------------|--|-------------------------------|--|
| Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % | Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % | Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % |
| SiO ₂ | 1,05...9,31 | Na ₂ O | 0,16...0,28 | TiO ₂ | 0,01...0,08 |
| Al ₂ O ₃ | 0,22...1,59 | K ₂ O | 0,02...0,29 | P ₂ O ₅ | 0,05...0,07 |
| CaO | 0,05...0,22 | Fe _{общ} | 37,6...43,3 | п.п.п. lost on ignition | 33,5...36,3 |
| MgO | 0,02...0,32 | MnO | 0,06...0,09 | Сумма Amount | 81,3...83,4 |
| Примесные элементы/Impurity elements | | | | | |
| Элемент Element | Содержание, г/г Content, ppm | Элемент Element | Содержание, г/г Content, ppm | Элемент Element | Содержание, г/г Content, ppm |
| Li | 1,39...5,04 | Zr | 11,2...13,1 | Gd | 0,13...0,86 |
| Be | 0,05...0,3 | Nb | 0,2...1,37 | Tb | 0,02...0,11 |
| Sc | 0,23...1,37 | Mo | 36,6...114 | Dy | 0,09...0,49 |
| V | 3,18...41,4 | Ag | 0,01...0,05 | Ho | 0,02...0,09 |
| Cr | 5,91...8,43 | Cd | 0,22...0,35 | Er | 0,04...0,26 |
| Co | 28,2...43,1 | Sn | 0,37...0,61 | Tm | 0,01...0,03 |
| Ni | 43,3...356 | Sb | 11,2...13,0 | Yb | 0,04...0,23 |
| Cu | 6,51...8,46 | Te | 0,08...0,36 | Lu | 0,01...0,03 |
| Zn | 38,0...45,1 | Cs | 0,22...0,85 | Hf | 0,05...0,26 |
| Ga | 0,65...1,99 | Ba | 7,94...41,9 | Ta | 0,01...0,1 |
| Ge | 0,13...0,43 | La | 1,01...6,17 | W | 0,05...0,14 |
| As | 197...255 | Ce | 1,88...11,8 | Tl | 0,87...1,0 |
| Se | 3,2...13,0 | Pr | 0,21...1,38 | Pb | 4,43...20,2 |
| Rb | 2,03...11,5 | Nd | 0,81...5,0 | Bi | 0,02...0,09 |
| Sr | 7,94...26,3 | Sm | 0,16...0,93 | Th | 0,41...2,51 |
| Y | 0,53...2,62 | Eu | 0,02...0,16 | U | 0,3...0,57 |

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Цериевая аномалия характеризуется как отрицательная – 0,93 [18]. Расчет производился по формуле:

$$Ce/Ce^* = \log(2Ce^*) / (La^* + Pr^*),$$

где значения Ce*, La*, Pr* – отношение содержания нормализованных элементов к постархейскому австралийскому сланцу (PAAS).

Микроэлементы (примесные) представлены высокими содержаниями As, Ni, Mo, и низкими Cu, Cr, Zn, Sr, Zr, Ba, Hf, W, U, Th по отношению к постархейскому австралийскому сланцу (PAAS) [19] (рис. 4).

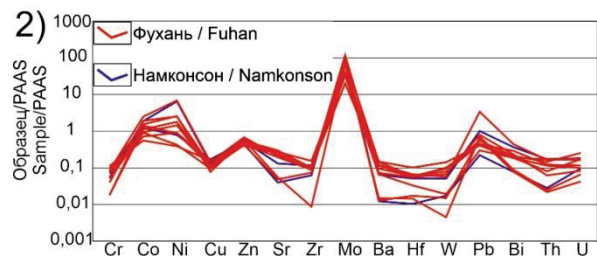
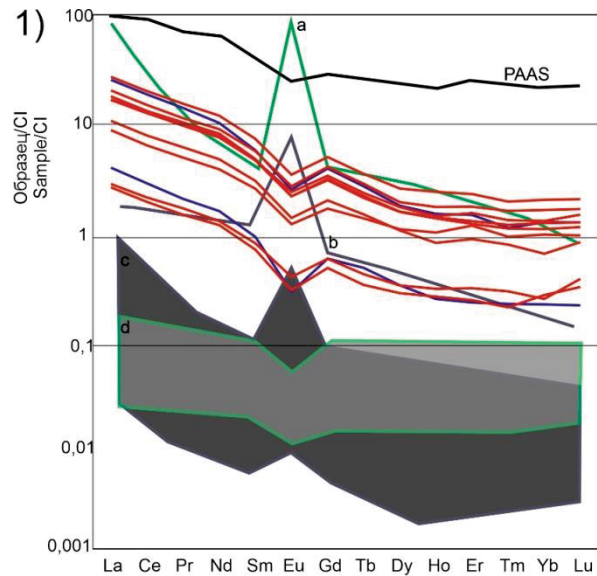


Рис. 4. 1) Диаграмма распределения РЗЭ, нормированных по CI (углистый хондрит): а) гидротермальный флюид Брокен Спур; б) гидротермальный флюид Рейнбоу; в) гидротермальные сульфиды с положительной Eu/Eu*; д) гидротермальные сульфиды с отрицательной Eu/Eu* [20, 21]; 2) Диаграмма микроэлементов, нормированных по PAAS, для пиритных образований из осадочных бассейнов Намконсон и Фухань [22]

Fig. 4. 1) Diagram of distribution of REE normalized by CI: a) hydrothermal fluid of Broken Spur; b) hydrothermal fluid Rainbow; c) hydrothermal sulfides with positive Eu/Eu*; d) hydrothermal sulfides with negative Eu/Eu* [20, 21]; 2) PAAS-normalized trace element diagram for pyrite formations from the Namgongson and Fuhan sedimentary basins [22]

Изотопные значения серы монофракции пирита δ³⁴S для данного района составляют от –32,9 до –43,6 ‰, что предполагает интенсивный вынос с континента органического вещества для сульфатредуцирующих бактерий [7].

Осадочный бассейн Фухань. По аналогии с осадочным бассейном Намконсон сульфидные образования установлены в форме полых трубочек. Также обнаружены крупные сростки в виде ксеноморфных сгустков, сфероидальных образований, часто наблюдается заполнение пиритом раковин фораминифер. Размеры образований достигают 2 мм. Сложены агрегаты пиритом и кварцем (рис. 5). Пирит в основном представлен агрегатами светло-желтой, латунной, серой и черной окрасок. В осадках одной и той же

станции встречаются пириты всех перечисленных видов окраски; некоторые образцы имеют пеструю ярко-синюю побегалость. При наблюдении под растровым электронным микроскопом видно, что поверхность каждого исследованного образца состоит из сферических образований (глобул), формирующих псевдоколлоидную структуру, а сами глобулы состоят из микрокристаллической массы, образованной хорошо ограниченными октаэдрическими кристалликами пирита (рис. 6).

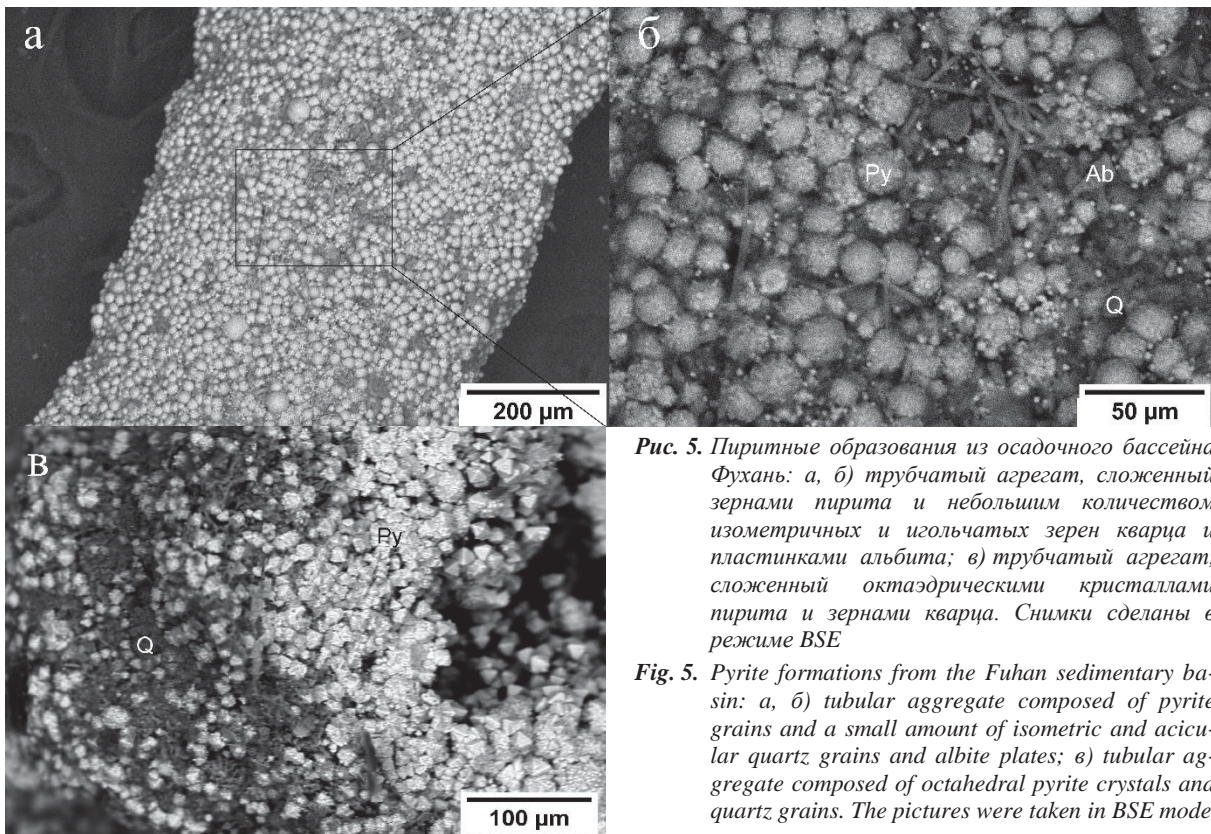


Рис. 5. Пиритные образования из осадочного бассейна Фухань: а, б) трубчатый агрегат, сложенный зернами пирита и небольшим количеством изометричных и игольчатых зерен кварца и пластинками альбита; в) трубчатый агрегат, сложенный октаэдрическими кристаллами пирита и зернами кварца. Снимки сделаны в режиме BSE

Fig. 5. Pyrite formations from the Fuhan sedimentary basin: а, б) tubular aggregate composed of pyrite grains and a small amount of isometric and acicular quartz grains and albite plates; в) tubular aggregate composed of octahedral pyrite crystals and quartz grains. The pictures were taken in BSE mode

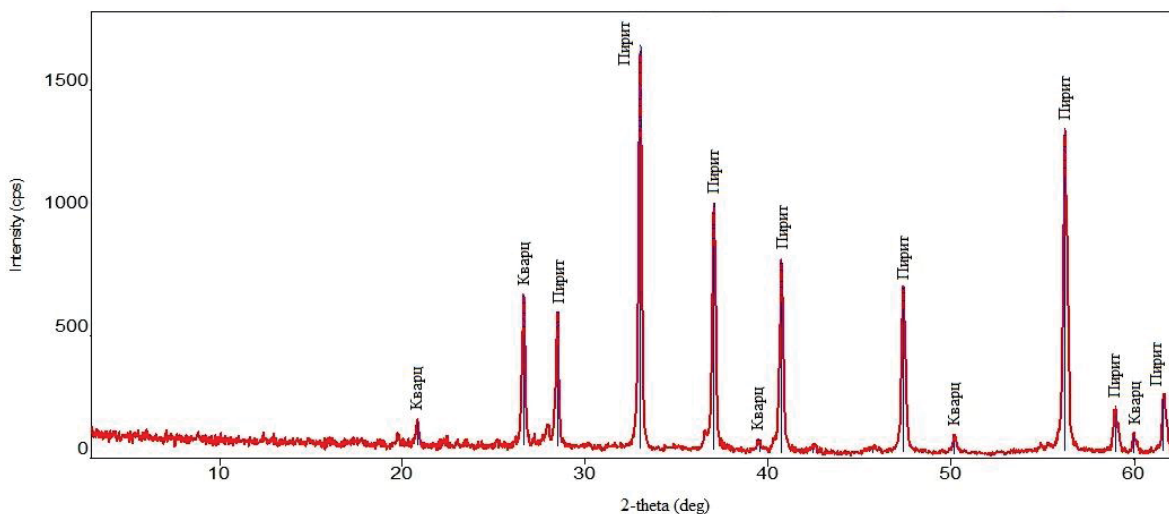


Рис. 6. Дифрактограмма пиритного образования со станции LV88-17GC из осадочного бассейна Фухань. По оси абсцисс – угол 2θ , °; по оси ординат – интенсивность, cps

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of a pyrite formation from station LV88-17GC in the Fuhan sedimentary basin. The abscissa shows the angle 2θ , °; the ordinate shows the intensity, cps

Результаты химических анализов пиритных образований из осадочного бассейна Фухань приведены в табл. 2. Петрогенные элементы этих образований составляют Fe, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ и P₂O₅, где железо приходится на пирит, а остальные элементы – на терригенные минералы: кварц, КППШ, ильменит, циркон. Повышенные содержания CaO и P₂O₅ отвечают апатиту и кальциту. РЗЭ варьируется в следующих пределах: ΣРЗЭ 3,17...30,1 г/т – ЛРЗЭ 2,10...20,7 г/т, СРЗЭ 0,24...2,47 г/т и ТРЗЭ 0,25...1,87 г/т. Распределение аналогично району Намконсон. Отрицательная европиевая аномалия составляет 0,74...0,87, при этом она выше, чем в Намконсоне. Цериевая аномалия 0,90...0,93 и фактически равна вышеописанному району.

Таблица 2. Химический состав сульфидных образований из донных отложений осадочного бассейна Фухань

Table 2. Chemical composition of sulfide formations from bottom sediments of the Fuhun sedimentary basin

| Основные (петрогенные) элементы/Basic (petrogenic) elements | | | | | |
|---|---|------------------------|---|-------------------------------|---|
| Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % | Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % | Компонент Component | Содержание, мас. % Content, wt. % |
| SiO ₂ | 1,43...19,7 | Na ₂ O | 0,19...0,57 | TiO ₂ | 0,02...0,18 |
| Al ₂ O ₃ | 0,33...3,12 | K ₂ O | 0,07...0,59 | P ₂ O ₅ | 0,06...0,09 |
| CaO | 0,11...1,09 | Fe _{общ} | 32,6...47,2 | п.п.п. lost on ignition | 21,3...34,9 |
| MgO | 0,08...0,65 | MnO | 0,00...0,05 | Сумма Amount | 79,2...85,8 |
| Примесные элементы/Impurity elements | | | | | |
| Элемент Element | Содержание, г/т Content, ppm | Элемент Element | Содержание, г/т Content, ppm | Элемент Element | Содержание, г/т Content, ppm |
| Li | 1,44...7,96 | Zr | 1,83...32,5 | Gd | 0,11...1,09 |
| Be | 0,06...0,42 | Nb | 0,31...2,57 | Tb | 0,01...0,14 |
| Sc | 0,26...1,78 | Mo | 20,1...117 | Dy | 0,08...0,7 |
| V | 2,83...17,9 | Ag | 0,01...0,07 | Ho | 0,02...0,15 |
| Cr | 1,96...12,3 | Cd | 0,11...0,47 | Er | 0,05...0,41 |
| Co | 12,8...56,8 | Sn | 0,18...0,63 | Tm | 0,01...0,05 |
| Ni | 21,4...377 | Sb | 1,89...14,6 | Yb | 0,05...0,37 |
| Cu | 3,86...7,76 | Te | 0,03...0,09 | Lu | 0,01...0,06 |
| Zn | 34,3...57,6 | Cs | 0,21...1,24 | Hf | 0,09...0,51 |
| Ga | 0,48...2,73 | Ba | 8,33...95,7 | Ta | 0,02...0,2 |
| Ge | 0,08...0,38 | La | 0,67...6,58 | W | 0,01...0,38 |
| As | 104...349 | Ce | 1,28...12,6 | Tl | 0,21...0,71 |
| Se | 3,69...10,0 | Pr | 0,15...1,51 | Pb | 8,71...67,3 |
| Rb | 2,61...19,8 | Nd | 0,66...5,8 | Bi | 0,02...0,11 |
| Sr | 9,68...59,6 | Sm | 0,12...1,18 | Th | 0,32...2,55 |
| Y | 0,12...4,45 | Eu | 0,02...0,21 | U | 0,13...0,55 |

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Установлены высокие содержания Ni, Mo относительно бассейна Намконсон, но пониженные содержания Cu, Zn, Cr, Sr, Zr, Ba, Hf, W, U, Th.

Обедненность пиритовых образований редкоземельными элементами и иттрием, в частности, по отношению к PAAS [20] (рис. 4) характерна для изученных районов.

Изотопия δ³⁴S для данного района составляет – 37,7 до +47,0 ‰. Такие вариации указывают на возможность в большей степени биогенного происхождения, а в малой – на мантийный источник при δ³⁴S равной +1,1 ‰ [7].

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают несколько особенностей аутигенного пирита Южно-Китайского моря: во-первых, формирования пирита в диагенетических условиях свллиянием гидротерм, связанных с разломами, во-вторых, геохимическую общность двух районов в ЮКМ.

Аутигенный пирит является важным индикатором минералообразования в прибрежно-морских обстановках в условиях анаэробной среды [19]. Наличие пирита в виде фрамбоида указывает на дефицит кислорода в момент формирования, а значит условия поровой среды были ниже границы вода–осадок. А наличие такого большого количества этих форм может свидетельствовать о совпадении хемоклина вода–осадок и благоприятной среды.

Обсуждаемые районы находятся вблизи интрузивных гранитных комплексов, возможно, являющихся источником железа, кобальта, никеля и молибдена, поскольку на данных массивах отмечаются коры выветривания. А наиболее вероятным представляется сорбция этих элементов из морской воды сульфатредуцирующими бактериями в результате формирования аутигенной минерализации [7] и дополнительного обогащения ими вследствие гидротермальной деятельности [22].

Характер поведения редкоземельных и микроэлементов данных районов идентичен, что может свидетельствовать о едином генезисе и механизме их концентрирования. Генетические диаграммы (Ce/Ce*)/Nd и (Ce/Ce*)/(Y_{sn}/Ho_{sn}) (рис. 7, а–с) указывают на гидротермальное/диагенетическое происхождение. Возможно, данный генезис объясняется тем, что пирит образовался в донных отложениях при участии гидротерм, или Nd плохо входит в кристаллохимическую структуру пирита, чем и объясняется малое содержание. Зависимость между Co/Zn и (Co+Ni+Cu) также подтверждает предположение о гидротермальном происхождении, в виде исключения выступает образец Намконсона, который имеет значения Co/Zn=1,13 и удален от разлома. На диаграмме Ni+Co и As+Cu+Mo+V+Zn (рис. 7, d) образцы вышеописанных районов располагаются в области гидротермального источника с трендом обогащения никеля и кобальта к водородным. По всей видимости, образцы тяготеют к общему тренду смешанного типа. Схожесть геохимических особенностей между Фухань и Намконсон дает возможность судить об однотипных режимах формирования основной массы пиритов.

РЗЭ изучаемых сульфидов (рис. 4, 1) на несколько значений хондрита выше, чем у гидротермальных сульфидов (с, d), но при этом находятся на уровне с РЗЭ гидротермальных флюидов. Отличительной особенностью в данном случае у флюидов является весьма положительная Eu-аномалия. Теоретически

гидротермальные сульфиды должны быть наиболее обогащены РЗЭ в сравнении с диагенетическими, впрочем, ситуация обратная. Характер распределения

РЗЭ у постаршейского австралийского сланца (PAAS) аналогичен изучаемым сульфидам.

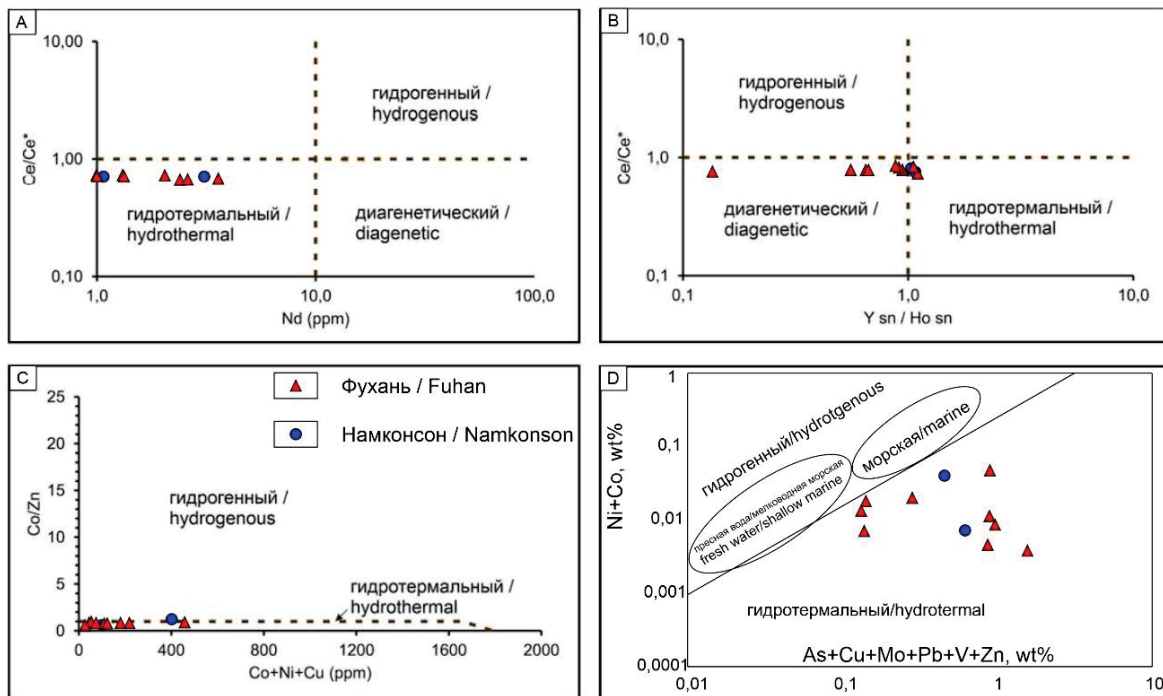


Рис. 7. Генетические диаграммы: А) зависимость между Ce/Ce^* и Nd [23]; В) зависимость между Ce/Ce^* и Y_{sn}/Ho_{sn} [23]; С) зависимость Co/Zn и $Co+Ni+Cu$ [24, 25]; D) зависимость $Ni+Co$ и $As+Cu+Mo+V+Zn$, мас. % [26]

Fig. 7. Genetic diagrams: A) dependence between Ce/Ce^* and Nd [21]; B) dependence between Ce/Ce^* and Y_{sn}/Ho_{sn} [23]; C) Co/Zn and $Co+Ni+Cu$ dependence [24, 25]; D) $Ni+Co$ and $As+Cu+Mo+V+Zn$ dependence, wt. % [26]

Заключение

Таким образом, полученные данные о геохимических особенностях сульфидной минерализации позволяют установить смешанный тип формирования, включающий в себя гидротермальные и диагенетический с малой долей гидротермальных процессов. Гидротермальная природа пирита отмечается на некоторых станциях вблизи разломных структур юго-западной части Южно-Китайского моря, что может свидетельствовать об активности разломов на момент формирования сульфидов. Вблизи приведенных станций располагается гранитный интрузивный комплекс, в связи с этим влияние интрузива может отражаться на концентрациях некоторых металлов (например, молибдена).

Формирование сульфидной минерализации произошло в смешанных условиях, вероятно, при участии гидротерм или инфильтрации флюидов, на что указывают соотношения между Co/Zn и $(Co+Ni+Cu)$ и соотношения $Ni+Co$, $As+Cu+Mo+V+Zn$. Данное утверждение правомерно для всех образцов, кроме трех – образец из бассейна Намконсон находится в удалении от разлома, а два образца в бассейне Фухань – на разломе

вблизи берега, возможно, последние либо сформировались до разлома, либо после, а возможно, это связано с активным стоком терригенного материала. Характер поведения микроэлементов пиритовых образований говорит о существенном влиянии разломов бассейнов Фухань и Намконсон, и может быть в дальнейшем использовано для минералогенетических и геохимических исследований осадочных толщ Южно-Китайского моря. Это позволит выделять распределение гидротермальных, диагенетических процессов и других аспектов, протекающих в осадочных бассейнах, а также косвенно оценить воздействие разломов на геолого-минералогическую природу осадков.

Работа выполнена в рамках государственной темы «Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации» (121021500055-0); гранта РНФ № 19-17-00234-П реализации проекта ГЕОМИР в рамках Десятилетия науки об океане, объявленного ООН в интересах устойчивого развития (2021–2030 гг.); федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обжиров А.И., Ильичев В.И., Кулинич Р.Г. Аномалия природных газов в придонной воде Южно-Китайского моря // ДАН СССР. – 1985. – Т. 281. – № 5. – С. 1206–1209.

2. Nguyen X.H., Ta Q.D., Nguyen Th.Th.T. Modelling hydrocarbon generation and migration in tertiary source rocks of deep water, PhuKhanh Basin, offshore Vietnam // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. – 2021. – V. 28. – № 2. – P. 137–159.

3. Geochemical characteristics of oil seepages from Dam ThiNai, Central Vietnam. Implications for exploration in the offshore PhuKhanh Basin / J.A. Bojesen-Koefoed, L.H. Nielsen, H.P. Nytoft et al. // Journal of Petroleum Geology. – 2005. – № 28. – P. 3–18.
4. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – V. 88–89. – P. 41–47.
5. Астахова Н.В., Астахов А.С. Конкреции сульфидов из четвертичных осадков юго-западной части Южно-Китайского моря // Вулканология и сейсмология. – 1990. – № 4. – С. 76–81.
6. Илатовская П.В., Семенов П.Б., Рыськова Е.О. Распределение газообразных углеводородов в донных отложениях и придонно-пограничном слое водной толщи континентального шельфа Южного Вьетнама // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7. – № 4. – С. 1–13.
7. Калгин В.Ю., Еськова А.И., Легкодимов А.А. Особенности распространения и генезиса аутигенной сульфидной минерализации в донных отложениях привьетнамского шельфа и склона Южно-Китайского моря // Литология и полезные ископаемые. – 2022. – № 5. – С. 452–464.
8. Геологические условия формирования газогеохимических полей, в том числе гелия и водорода, в воде и осадках привьетнамской части Южно-Китайского моря / Н.С. Сырбу, Д.Х. Кыонг, Т.С. Якимов, А.О. Холмогоров, Ю.А. Телегин, У. Тсуногай // Георесурсы. – 2021. – Т. 23 (3). – С. 132–142.
9. Хой Ч.В., Вершовский В.Г., Дык Н.В. Результаты и перспективы дальнейших геологоразведочных работ на шельфе Вьетнама // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 6. – С. 38–42.
10. Астахова Н.В., Разжигаяева Н.Г. Морфология кристаллов и содержание микроэлементов в пирите из осадков дальневосточных морей // Тихоокеанская геология. – 1988. – Т. 7. – № 6. – С. 103–106.
11. Максимов П.Н., Рудмин М.А. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков Аятской свиты (Тургайский прогиб) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 70–80.
12. Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2022. – V. 322. – P. 260–273.
13. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // Journal of Palaeogeography. – 2020. – V. 9. – № 1. – P. 1–21.
14. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea / M. Rudmin, A. Roberts, C-S. Horng, A. Mazurov, O. Savinova, A. Ruban, R. Kashapov, M. Veklich // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2018. – V. 19. – P. 1–22.
15. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans / E.D. Swanner, N. Lambrecht, C. Wittkop, C. Harding, S. Katsev, J. Torgeson, S.W. Poulton // Earth-Science Reviews. – 2020. – V. 211. – P. 103430.
16. Energy Dispersive Spectroscopy. URL: <https://nano.oxinst.com/products/eds/> (дата обращения: 12.12.2022).
17. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution / A. Ignatiev, T. Velivetskaya, S.Y. Budnitskiy, V.V. Yakovenko, S.V. Vysotskiy, V.I. Levitskii // Chem. Geol. – 2018. – V. 493. – P. 316–326.
18. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантаноидов в почвах и горных породах (Обзор литературы) // Почвоведение. – 2012. – № 1. – С. 1–13.
19. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings / A. Baldermann, S. Banerjee, G. Czuppon et al. // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 1–11.
20. McDonough W., Sun S.S. The composition of the earth // Chem. Geol. – 1995. – V. 120. – P. 223–253.
21. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.
22. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. – Oxford: Blackwell, 1985. – 312 p
23. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky et al. // Chemical Geology. – 2014. – V. 381. – P. 1–9.
24. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan // Economic Geology. – 1992. – V. 87. – P. 1265–1274.
25. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geological Society of America Bulletin. – 1980. – V. 91. – P. 44–54.
26. Nicholson K. Contrasting mineralogical– geochemical signatures of manganese oxides Guides to metallogenesis // Economic Geology. – 1992. – V. 87(5). – P. 1253–1264.

Поступила: 14.12.2022 г.

Дата рецензирования: 09.02.2023 г.

Информация об авторах

Калгин В.Ю., инженер Аналитической лаборатории Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.
Якимов Т.С., младший научный сотрудник Лаборатории газогеохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.
Федоров С.А., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории рекультивации нарушенных земель и техногенных объектов Уральского государственного горного университета.
Легкодимов А.А., младший научный сотрудник Лаборатории газогеохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.
Демина Л.А., заведующая научно-исследовательской и испытательной лабораторией вещественного состава пород и руд Уральского государственного горного университета.

UDC 550.42

GEOCHEMISTRY OF AUTHIGENIC PYRITE MINERALIZATION OF THE NAMKONSON AND FUHAN BASINS OF THE SOUTH CHINA SEA ACCORDING TO THE DATA OF VOYAGE 88 OF THE R/V «AKADEMIK LAVRENTEV»

Vladislav Yu. Kalgin¹,
kalgin.vladislav@ya.ru

Timur S. Yakimov²,
yakimov-timur@mail.ru

Sergey A. Fedorov^{3,4},
saf13d@mail.ru

Alexey A. Legkodimov²,
legkodimov.aa@poi.dvo.ru

Liubov A. Demina⁴,
lubusia2208@mail.ru

¹ Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences,
36, Nakhimovskiy avenue, Moscow, 117997, Russia.

² V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
101, Amundsen street, Yekaterinburg, 620016, Russia.

⁴ Ural State Mining University,
30, Kuibyshev street, Yekaterinburg, 620144, Russia.

The relevance. Nowadays, special attention is paid to basins that are considered potential for the presence of oil and gas occurrences. In this regard, the Namkonson and Fuhan sedimentary basins (South China Sea) are of interest. They established indirect signs of deep de-gassing along the rift fault. The formation of oil and gas is closely related to the formation of authigenic sulfide mineralization. Therefore, more and more questions arise about the indication of manifestations of oil and gas content of provinces by associations of authigenic minerals. In this regard, the study of sulfides from continental to oceanic is still a hot topic for research around the world.

The aim of this work is to investigate the geochemical features of pyrite formations from bottom sediments of the Namkonson and Fuhan sedimentary basins of the South China Sea.

Methods: inductively coupled plasma mass spectrometer; determination of losses after calcination and SiO₂ content was performed by gravimetry; atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma; optical and scanning electron microscopes; X-ray diffractometry; isotope mass spectrometry.

Results. The sulfide formations from this sedimentary basin are hollow tube-shaped aggregates, up to a maximum of 5 cm in length and 5 mm in diameter. Large aggregates in the form of xenomorphic clots, spheroidal formations were also found. The aggregates themselves are composed mainly of pyrite, quartz and albite are also present. Pyrite forms globules and octahedral crystals. High contents of cobalt (16,5...56,8 g/t), nickel (21,4...377 g/t) and molybdenum (20,1...117 g/t) were established in pyrite formations. The Ce anomaly is 0,90...0,93. The isotopic values of $\delta^{34}\text{S}$ range from –32,9 to –47,0 ‰. These values and the genetic diagrams derived from them indicate a hydrothermal/diagenetic origin for the pyrite formations.

Key words:

South China Sea, sedimentary basin, Fuhan, Namkonson, authigenic mineralization, pyrite formations, petrogenic elements, trace elements, geochemistry.

The work was carried out within the framework of the state subject «Gas geochemical fields of the World Ocean, geodynamic processes and natural gas flows affecting the formation of geological structures with hydrocarbon deposits and authigenic mineralization» (121021500055-0); RSF grant no. 19-17-00234-P for the implementation of the GEOMIR project as part of the United Nations Decade of Ocean Science for Sustainable Development (2021–2030); Federal Program of strategic academic leadership «Priority 2030» (Ural State Mining University).

REFERENCES

1. Obzhirov A.I., Ilyichev V.I., Kulinich R.G. Anomaly of natural gases in the bottom water of the South China Sea. *DAN USSR*, 1985, vol. 281, no. 5, pp. 1206–1209. In Rus.
2. Nguyen X.H., Ta Q.D., Nguyen Th.Th.T. Modelling hydrocarbon generation and migration in tertiary source rocks of deepwater, PhuKhanh Basin, offshore Vietnam. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2021, vol. 28, no. 2, pp. 137–159.
3. Bojesen-Koefoed J.A., Nielsen L.H., Nytoft H.P. Geochemical characteristics of oil seepages from Dam ThiNai, Central Vietnam. Implications for exploration in the offshore PhuKhanh Basin. *Journal of Petroleum Geology*, 2005, no. 28, pp. 3–18.

4. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 88–89, pp. 41–47.
5. Astakhova N.V., Astakhov A.S. Sulfide concretions from Quaternary sediments of the Southwest South China Sea. *Volcanology and Seismology*, 1990, no. 4, pp. 76–81. In Rus.
6. Ilatovskaya P.V., Semyonov P.B., Ryskova E.O. Distribution of gaseous hydrocarbons in the bottom sediments and the bottom-boundary layer of the water column of the continental shelf of South Vietnam. *Oil and Gas Geology. Theory and Practice*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 1–13. In Rus.
7. Kalgin V.Yu., Eskova A.I., Legkodimov A.A. Features of distribution and genesis of authigenic sulfide mineralization in the bottom sediments of the Privietnam shelf and slope of the South China Sea. *Lithology and Mineral Resources*, 2022, no. 5, pp. 452–464. In Rus.
8. Syrbu N.S., Kyong D.H., Yakimov T.S., Kholmogorov A.O., Telegin Yu.A., Tsunogai U. Geological features for the formation of gas-geochemical fields, including helium and hydrogen, in the water and sediments at the Vietnamese part of the South-China Sea. *Georesources*, 2021, vol. 23 (3), pp. 132–142. In Rus.
9. Hoi C.V., Vershovskiy V.G., Dyk N.V. Results and prospects of further exploration works on the shelf of Vietnam. *Petroleum Economy*, 2006, no. 6, pp. 38–42. In Rus.
10. Astakhova N.V., Razhigayeva N.G. Crystal morphology and content of trace elements in pyrite from sediments of Far Eastern seas. *Pacific Geology*, 1988, vol. 7, no. 6, pp. 103–106. In Rus.
11. Maksimov P.N., Rudmin M.A. Mineralogical and geochemical features of Upper Cretaceous marine ironstones of the Ayat Formation (Turgay depression). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 70–80. In Rus.
12. Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 322, pp. 260–273.
13. Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev A., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 1–21.
14. Rudmin M., Roberts A., Horng C-S., Mazurov A., Savinova O., Ruban A., Kashapov R., Veklich M. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, vol. 19, pp. 1–22.
15. Swanner E.D., Lambrecht N., Wittkop C., Harding C., Katsev S., Torgeson J., Poulton S.W. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 211, pp. 103430.
16. *Energy Dispersive Spectroscopy*. Available at: <https://nano.oxinst.com/products/eds/> (accessed 12 December 2022).
17. Ignatiev A., Velivetskaya T., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.*, 2018, vol. 493, pp. 316–326.
18. Vodyanitskiy Yu.N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks (review of the literature). *Soil Science*, 2012, no. 1, pp. 1–13. In Rus.
19. Baldermann A., Banerjee S., Czuppon G. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 1–11.
20. McDonough W., Sun S.S. The composition of the earth. *Chem. Geol.*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.
21. Dubinin A.V. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 360 p.
22. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.
23. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 2014, vol. 381, pp. 1–9.
24. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 1992, vol. 87, pp. 1265–1274.
25. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 1980, vol. 91, pp. 44–54.
26. Nicholson K. Contrasting mineralogical – geochemical signatures of manganese oxides Guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 1992, vol. 87 (5), pp. 1253–1264.

Received: 14 December 2022.

Reviewed: 9 February 2023.

Information about the authors

Vladislav Yu. Kalgin, engineer, Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences.

Timur S. Yakimov, junior researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences.

Sergey A. Fedorov, Cand. Sc., researcher, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; senior researcher, Ural State Mining University.

Alexey A. Legkodimov, junior researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences.

Liubov A. Demina, head of laboratory, Ural State Mining University.

УДК 66.01

ИНЖЕНЕРНЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ: ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МНОГОСТАДИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ

Ивашкина Елена Николаевна¹,
ivashkinaen@tpu.ru

Кокшаров Антон Георгиевич²,
antonk11@mail.ru

Иванчина Эмилия Дмитриевна¹

Чузлов Вячеслав Алексеевич¹,
chuva@tpu.ru

Назарова Галина Юрьевна¹,
silko@tpu.ru

Чернякова Екатерина Сергеевна¹,
sharova@tpu.ru

Долганов Игорь Михайлович¹,
dolganovim@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² ООО «КИНЕФ»,
Россия, 187110, г. Кириши, ш. Энтузиастов, 1.

Актуальность работы обусловлена необходимостью импортозамещения программного обеспечения в области проектирования, моделирования и оптимизации процессов подготовки и переработки нефти и газа. Практически все используемые на предприятиях нефтегазового сектора пакеты моделирующих систем представляют собой разработки США, Канады, Великобритании и других стран. В сложившихся условиях санкционных рисков по использованию импортного программного обеспечения для моделирования технологических процессов крайне актуальной задачей является разработка и быстрая адаптация инженерных математических моделей всех базовых процессов нефтепереработки, которые в дальнейшем станут основой российских импортозамещающих программных продуктов. В Национальном исследовательском Томском политехническом университете более 30 лет проводятся исследования процессов получения моторных топлив, на основании которых разработаны надежные математические модели таких технологий, как каталитический риформинг бензинов, изомеризация пентан-гексановой фракции углеводородов, каталитический крекинг вакуумного дистиллята и смешанного нефтяного сырья, гидропереработки нефтяных фракций, компаундирование высокооктановых бензинов и других. Отличительной особенностью разработанных математических моделей является то, что они, с одной стороны, построены на основе фактических промышленных данных по эксплуатации установок на различных НПЗ, а с другой, учитывают основные фундаментальные физико-химические закономерности механизмов реакций, дезактивации катализаторов, макрокинетические факторы процессов производства моторных топлив. Решение многокритериальной задачи оптимизации технологии приготовления моторных топлив (бензинов и дизельных топлив) возможно с применением метода математического моделирования на физико-химической основе, т. е. с учетом термодинамики и кинетики превращений углеводородов на поверхности катализатора, а также нестационарности протекания процессов ввиду закоксовывания, старения и отравления катализатора вредными примесями, изменения химического состава перерабатываемого сырья.

Цель: разработка технических решений, направленных на повышение эффективности многостадийного производства бензинов с использованием инженерных моделей процессов нефтепереработки.

Методы исследования базируются на использовании математического моделирования многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья. В качестве исходных данных использованы результаты хроматографического определения группового и индивидуального состава различных нефтяных фракций.

Результаты. Выполнены оценка и прогнозирование влияния компонентного состава перерабатываемого сырья каталитического риформинга на качественные и количественные характеристики компонентов товарного бензина. Применение модели каталитического крекинга показало, что выход целевых продуктов процесса и активность катализатора выше на 4,9 и 6,7 % мас. при переработке сырья с более низким содержанием ароматических углеводородов и смол (29,9 и 1,6 % мас.), что связано со снижением содержания кокса на катализаторе на 0,15 % мас. Определен максимальный выход бензина для двух типов сырья (55,4 и 56,5 % мас.), который достигается при 536,0 и 534,0 °С, что объясняется их углеводородным составом. Выполнены прогнозные расчеты с оценкой влияния состава потока бензиновой фракции каталитического крекинга на рецептуру и качество получаемого товарного бензина при использовании более легкого сырья на установке крекинга. Показана возможность увеличения доли потока бензиновой фракции каталитического крекинга в рецептуру приготовления товарного бензина. Себестоимость производства моторного топлива в этом случае снижается на величину от 0,1 до 1,0 %.

Ключевые слова:

инженерные модели, каталитический риформинг, каталитический крекинг, бензин, оптимизация, повышение эффективности.

Введение

В настоящее время особенно остро стоит вопрос импортозамещения программного обеспечения в области проектирования, моделирования и оптимизации процессов подготовки и переработки нефти и газа.

Практически все используемые на предприятиях нефтегазового сектора пакеты моделирующих систем представляют собой разработки США, Канады, Великобритании и других стран [1–6]. В сложившихся условиях санкционных рисков по использованию импортного программного обеспечения для моделиро-

вания технологических процессов крайне актуальной задачей является разработка и быстрая адаптация инженерных математических моделей всех базовых процессов нефтепереработки [7–15], которые в дальнейшем станут основой российских импортозамещающих программных продуктов.

В Национальном исследовательском Томском политехническом университете более 30 лет проводятся исследования процессов получения моторных топлив, на основании которых разработаны надежные математические модели таких технологий, как каталитический риформинг бензинов, изомеризация пентангексановой фракции углеводородов, каталитический крекинг вакуумного дистиллята и смесового нефтяного сырья, гидропереработка нефтяных фракций, компаундирование высокооктановых бензинов и другие [16–18].

Отличительной особенностью разработанных математических моделей является то, что они, с одной стороны, построены на основе фактических промышленных данных по эксплуатации установок на различных НПЗ, а с другой, учитывают основные фундаментальные физико-химические закономерности механизмов реакций, дезактивации катализаторов, макрокинетические факторы процессов производства моторных топлив.

Решение многокритериальной задачи повышения эффективности существующих технологий приготовления высококачественных бензинов и дизельного топлива возможно с применением метода математического моделирования на физико-химической основе, т. е. с учетом кинетических и термодинамических закономерностей превращений углеводородов на поверхности катализатора, а также нестационарности протекания процессов ввиду закоксовывания, старе-

ния и отравления катализатора вредными примесями, изменения химического состава перерабатываемого сырья [19–21].

Целью является разработка технических решений, направленных на повышение эффективности многостадийного производства бензинов с использованием инженерных моделей процессов нефтепереработки.

Объекты исследования

В работе представлены результаты прогнозирования и оптимизации основных стадий производства бензинов на примере технологии, включающей процессы каталитического риформинга бензинов, каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумного дистиллята и компаундирования потоков с установок изомеризации, алкилирования и т. д. (рис. 1).

Процесс каталитического риформинга реализован по классической трехреакторной схеме со стационарным слоем Pt-Re-катализатора. Исходным сырьем является бензиновая фракция 85–180 °С с установок первичной переработки нефти.

Наличие комплекса глубокой переработки нефти на НПЗ позволяет вовлекать в сырье процесса риформинга фракцию 85–155 °С (тяжелая нефтя) с блока выделения легких фракций установки гидрокрекинга. Катализатором данного процесса служит Ni-Mo-каталитическая система на носителе в виде оксида алюминия, синтетических аморфных алюмосиликатов и цеолитов.

В процесс компаундирования бензинов также может быть вовлечена бензиновая фракция с установки каталитического крекинга. В этой связи возникает необходимость решения многокритериальной задачи компаундирования товарных бензинов с оценкой ключевых показателей качества получаемых топлив.

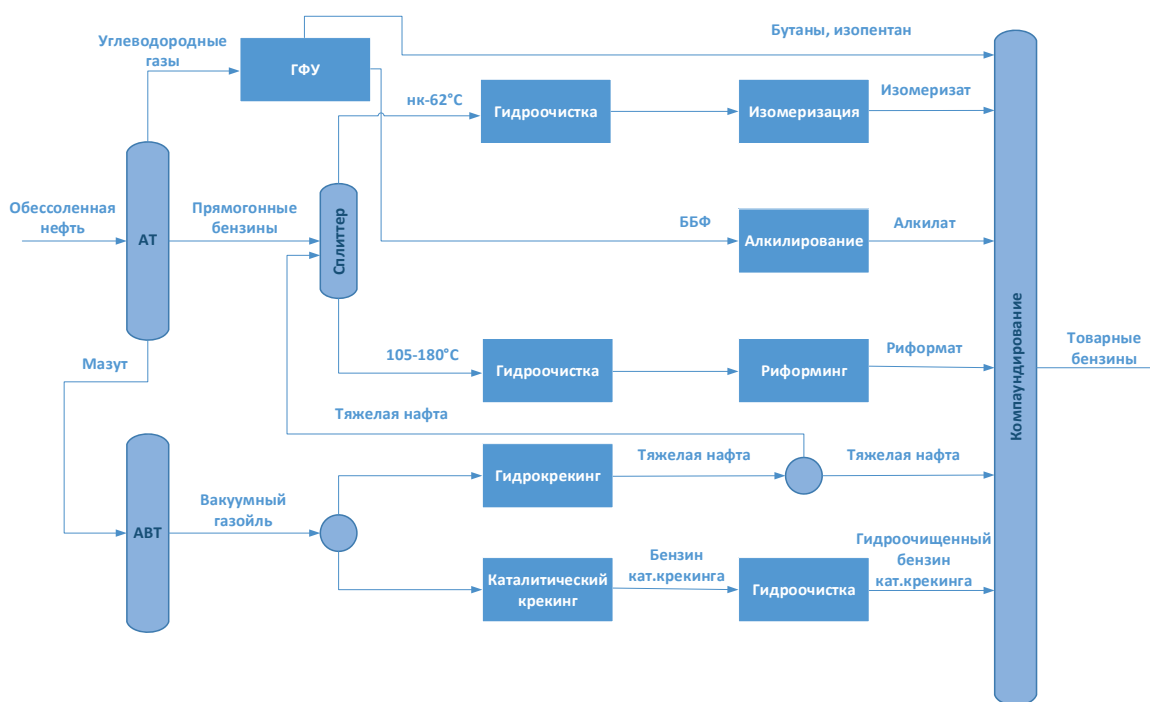


Рис. 1. Блок-схема производства товарных бензинов

Fig. 1. Block diagram of the production of commercial gasoline

На рис. 2 показана принципиальная технологическая блок-схема процесса каталитического крекинга вакуумного газойля с непрерывной регенерацией катализатора, типа КТ-1/1. В качестве катализатора на установке ис-

пользуют микросферический цеолитсодержащий катализатор типа ZSM-5 с насыпной плотностью 0,872–0,877 г/см³ и объемом пор 0,419–0,423 см³/г, активность регенерированного катализатора не менее 72–76 %.

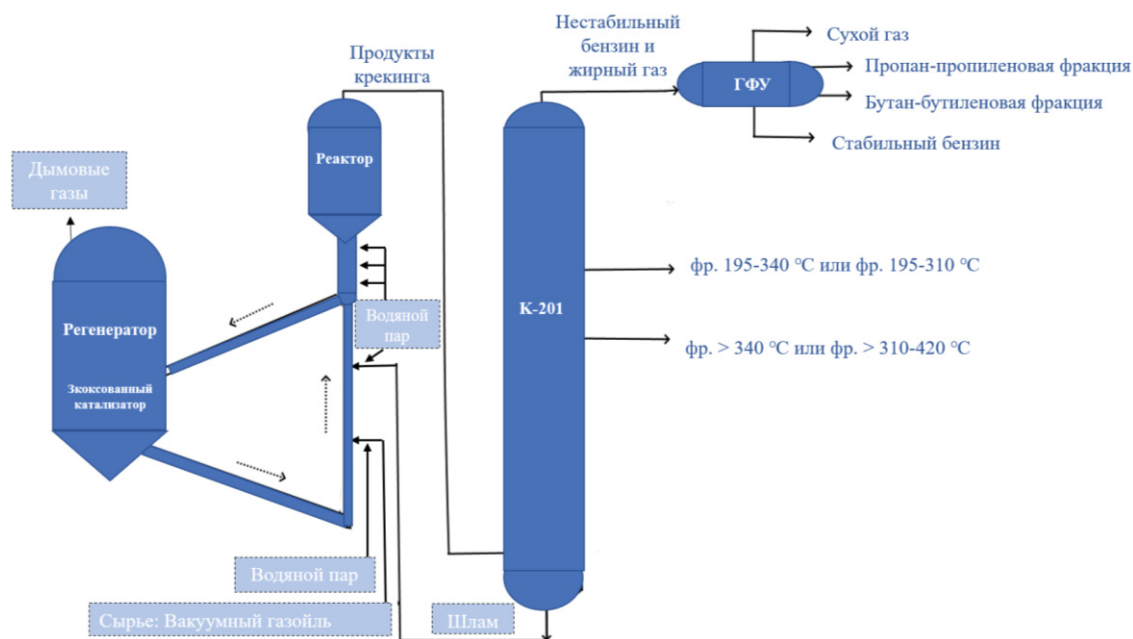


Рис. 2. Технологическая блок-схема процесса каталитического крекинга
Fig. 2. Technological block diagram of the catalytic cracking

В зависимости от технологического оформления процесса каталитического крекинга и типа используемого катализатора в качестве сырья процесса применяют как вакуумный газойль, так и смеси, содержащие вакуумный и атмосферные газойли, газы, деасфальтизаты, остаточные фракции и др., а также легкий газойль с установок коксования.

На типовой установке каталитического крекинга С-200, входящей в состав комплекса глубокой переработки нефтяного сырья типа КТ-1/1, сырье контактирует в нижней части лифт-реактора с катализатором, поступающим непрерывно из регенератора. В восходящем потоке катализатора сырье крекируется после разделения продуктов крекинга с катализатором в отстойной зоне реактора, катализатор поступает на отпарку в зону десорбции, а продукты крекинга – в ректификационную колонну для разделения. Жирный газ и нестабильный бензин поступают на установку газофракционирования (ГФУ), где происходит их разделение на сухой газ, пропан-пропиленовую (ППФ), бутан-бутиленовую (ББФ) фракции и стабильный бензин. В качестве компонентов сырья установок ГФУ могут быть вовлечены газы и бензины с установок гидроочистки и термических процессов.

Большинство установок каталитического крекинга работают по топливному варианту, где целевым продуктом процесса является бензиновая фракция с октановым числом 91,5–93,5 пунктов. Бензин каталитического крекинга является высокооктановым компонентом товарного бензина, доля которого составляет 30–40 % мас.

Для достижения требуемой конверсии сырья и качества продуктов крекинга основные параметры процесса при каталитическом крекинге вакуумного газойля могут изменяться в широком диапазоне (табл. 1).

Таблица 1. Технологический режим работы установок каталитического крекинга типа КТ-1/1, С-200

Table 1. Technological mode of operation of catalytic cracking units of type КТ-1/1, С-200

| Основные рабочие параметры лифт-реактора и регенератора Main operating variables of the riser and regenerator | Значение Values |
|---|--------------------|
| Расход сырья в лифт-реактор, м ³ /ч Feedstock consumption to riser, m ³ /h | 147,9–390,0 |
| Температура сырья на входе в реактор Feedstock temperature, °C | 256,3–321,4 |
| Температура процесса/Cracking temperature, °C | 510,0–532,0 |
| Расход водяного пара в лифт-реактор, кг/ч Water vapor consumption to riser, kg/h | 4418,6–9419,7 |
| Температура пара на распыл сырья, кг/ч Temperature of water vapor to riser, kg/h | 324,7–341,8 |
| Расход шлама в лифт-реактор, м ³ /ч Slips consumption to riser, m ³ /h | 5,3–25,0 |
| Давление в реакторе, кгс/см ² Pressure in reactor, kgf/cm ² | 1,0–1,6 |
| Температура регенерированного катализатора Temperature of regenerated catalyst, °C | 655,1–695,8 |
| Давление в регенераторе, кгс/см ² Pressure in regenerator, kgf/cm ² | 1,2–1,6 |
| Кратность циркуляции катализатора, T _{кат} /T _{сырья} Catalyst-to-oil ratio, tons _{cat} /tons _{feed} | 4,0–10,0 |

Экспериментальная часть

Для разработки математического описания многостадийного производства высокооктанового бензина

необходимо провести глубокий анализ процессов гидрокрекинга, каталитического крекинга и риформинга, в соответствии с приведенной выше схемой (рис. 1), от изучения термодинамических закономерностей процесса до описания полного производственного процесса.

Термодинамические расчеты являются основой для кинетического описания процессов. Они показывают вероятность протекания той или иной химиче-

ской реакции, т. е. вероятность реакций превращения сырья в продукт [8, 9].

Важным этапом моделирования процессов многостадийного производства моторных топлив является выбор уровня формализации механизма реакций или составление схемы превращений углеводородов. Для процессов глубокой переработки вакуумного газойля (гидрокрекинг и каталитический крекинг) справедлива группировка углеводородов по гомологическим группам (рис. 3, 4).

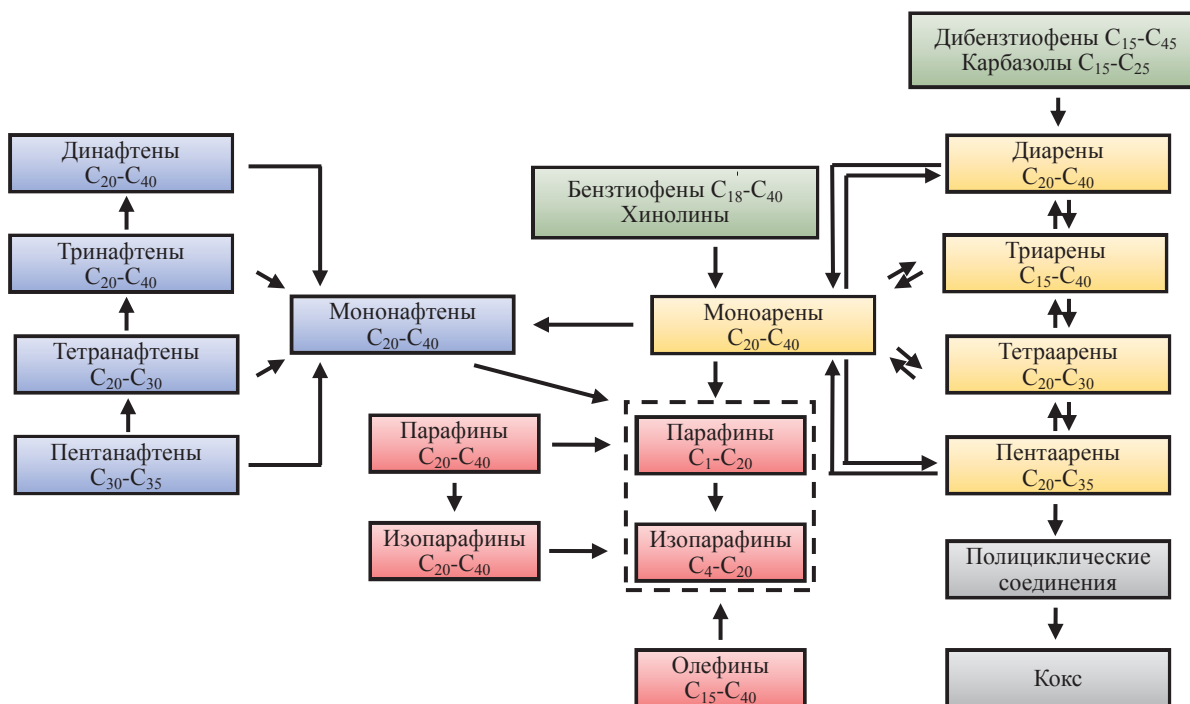


Рис. 3. Схема превращения групп углеводородов в процессе гидрокрекинга

Fig. 3. Scheme of hydrocarbons conversion during hydrocracking

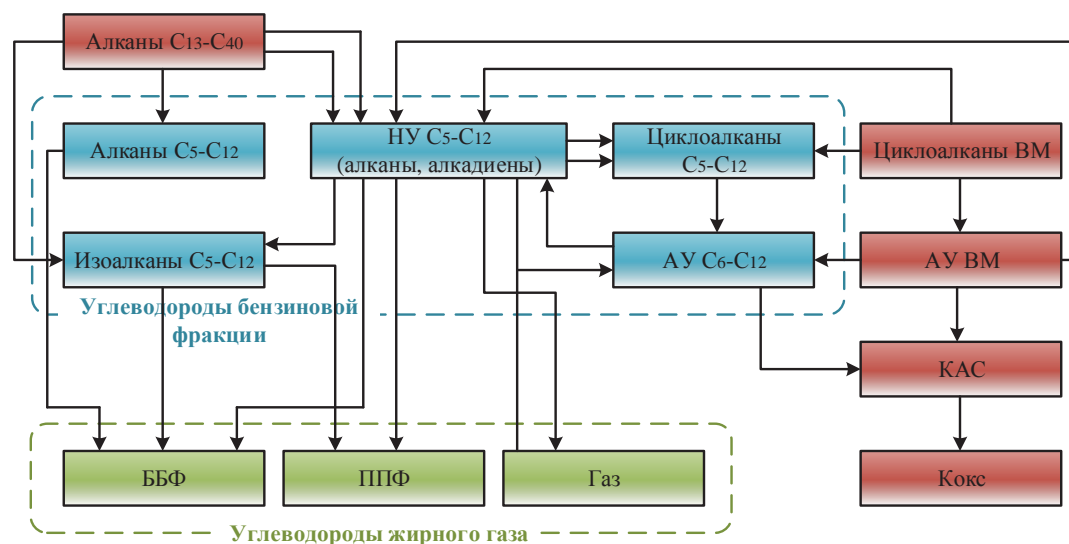


Рис. 4. Схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга в интервале температур начала реакции (537–575 К): АУ – ароматические углеводороды; ВМ – высокомолекулярные углеводороды сырья, легкого и тяжелого газойля; ППФ – пропан-пропиленовая фракция; ББФ – бутан-бутиленовая фракция; НУ – алкены и алкадиены; КАС – конденсирование нафtheno-ароматические соединения с гетероатомами

Fig. 4. Scheme of conversion of hydrocarbons of the catalytic cracking at initial reaction temperature (537–575 K): АУ – arenas; ВМ – high-molecular hydrocarbons of raw materials, light and heavy gas oil; ППФ – propane-propylene fraction; ББФ – butane-butylene fraction; НУ – alkenes and alkadienes; КАС – condensation of naphthenic-aromatic compounds with heteroatoms

Система кинетических уравнений, построенная на основании реакционной схемы процесса каталитического крекинга, учитывает возможность протекания как прямых, так и обратных реакций и корректируется на каждом шаге расчета. Определение кинетически необратимых стадий осуществляется по величине текущего химического средства реакций (1).

$$A_{rij} = -\Delta_r G_{ij} = \mu_i - \mu_j > RT, \quad (1)$$

где A_{rij} – текущее значение химического средства реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж/(моль·К); T – текущая температура, К; $\Delta_r G_{ij}$ – текущее значение потенциала Гиббса, Дж/моль; μ_i и μ_j – текущее значение химического потенциала, Дж/моль.

На первом этапе расчёта на основании результатов термодинамического анализа реакций процесса при температуре начала реакции определено, что кинетически необратимых стадий нет (рис. 4). Далее для каждой стадии цепочки химических превращений осуществляется расчет текущего химического средства в зависимости от концентраций участников превращений и текущей температуры и проверяется условие необратимости реакций. В случае если величина химического средства какой-либо стадии в текущий момент времени больше RT (или $A_{rij}/RT \geq 1$), реакция считается кинетически необратимой (константа скорости обратной реакции равна нулю). И наоборот,

если химическое средство меньше RT (или $A_{rij}/RT \leq 1$), стадия не является кинетически необратимой.

В табл. 2 представлен фрагмент базы данных по составам сырья каталитического крекинга и гидрокрекинга, сформированной на основе лабораторных исследований, которые используются в качестве входных данных в модели процессов.

Таблица 2. Содержание смол, насыщенных и ароматических углеводородов в сырье процессов глубокой переработки нефти, % мас.

Table 2. Content of resins, saturated and aromatic hydrocarbons in the feedstock of deep oil refining processes, % wt.

| Содержание Content | Сырье гидрокрекинга Hydrocracking feedstock | Сырье каталитического крекинга Catalytic cracking feedstock |
|---|--|--|
| Насыщенные углеводороды Saturates | 47,4–49,2 | 57,4–74,6 |
| Ароматические углеводороды Aromatics | 40,6–41,7 | 23,2–38,8 |
| Смоли/Resins | 10,3–10,9 | 2,1–4,7 |

В процессе риформинга, в отличие от гидрокрекинга и каталитического крекинга, необходимо представлять превращения углеводородов не в виде групповых компонентов, а индивидуально (рис. 5). Это также справедливо и для процесса изомеризации.

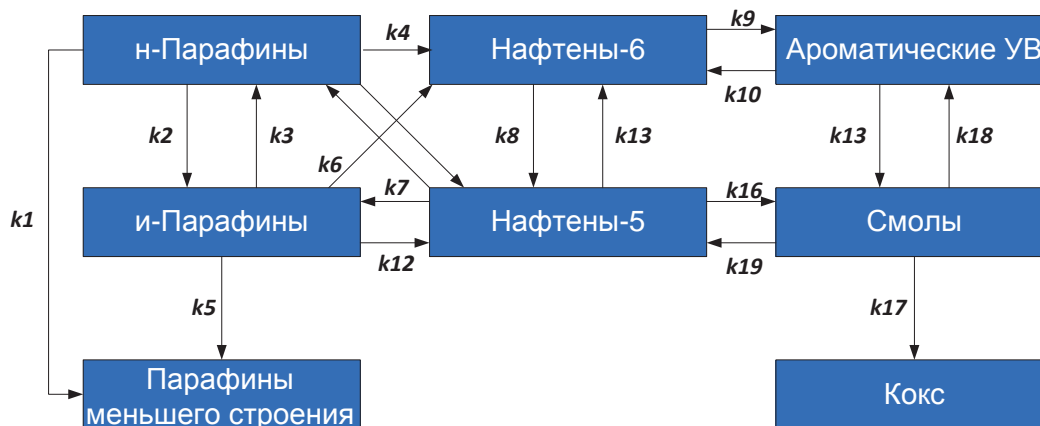


Рис. 5. Схема превращений углеводородов в процессе каталитического риформинга: н-Парафины, и-Парафины – парафиновые углеводороды нормального и изо-строения; Нафтенy-5, Нафтенy-6 – нафтеновые углеводороды пяти- и шестичленного строения, соответственно; Ароматические УВ – ароматические углеводороды; Смоли – непредельные промежуточные продукты уплотнения

Fig. 5. Scheme of hydrocarbon transformations in the process of catalytic reforming: н-Парафины, и-Парафины – paraffin hydrocarbons of normal and iso-structure; Нафтенy-5, Нафтенy-6 – naphthenic hydrocarbons of five- and six-membered structure, respectively; Ароматические УВ – aromatic hydrocarbons; Смоли – unsaturated seal intermediates

Данные схемы превращений разработаны на основе полученных экспериментальных исследований о составе сырья и продуктов с учетом термодинамических расчетов.

На основе представленных схем превращений построены кинетические модели процессов гидрокрекинга, каталитического крекинга и риформинга, а также уравнения их материальных и тепловых балансов.

Общий вид уравнений материального и теплового балансов

Несмотря на разный уровень формализации механизма протекания реакций для гидрогенизационных процессов (гидрокрекинг, риформинг), составление уравнений материального и теплового баланса подчиняется единым закономерностям (2):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_i(x, \tau)}{d\tau} &= \sum_{m=1}^p k_m(x) C_i(x, \tau) + \sum_{m=1}^p k_m(x) C_i(x, \tau) C_{H_2} + \\ &+ \sum_{s=1}^n C_{H_2} \int_{x_j}^b k_m(x) C_s(x', \tau) v_m(x, x') dx' \\ \frac{dT(\tau)}{d\tau} &= -\frac{1}{C_p^m} \sum_{j=1}^n \Delta_r H_{T_j}^{\circ} \int_{x_j}^b k_j(x') C_j(x') dx', \end{aligned} \right. \quad (2)$$

где $C_i(x, \tau)$, $k_m(x)$ – функции распределения содержания углеводородов и констант скоростей реакций; τ – время пребывания реагентов в зоне реакции, с; $v_m(x, x')$ – функции распределения вероятностей разрыва связей при гидрокрекинге парафиновых углеводородов; C_p^m – теплоемкость смеси, Дж/моль·К; $T(\tau)$ – изменение температуры в ходе процесса, К; $\Delta_r H_{T_j}^{\circ}$ – стандартная энтальпия j -й реакции, кДж/моль; x – число атомов углерода в молекуле углеводорода; I – количество групп углеводородов (парафины, изопарафины, циклоалканы, ароматические, смолы, кокс).

Уравнение материального баланса гидрогенизационного процесса описывает как реакции, идущие без участия водорода (первое слагаемое), так и реакции с участием водорода (второе слагаемое). Третье слагаемое описывает реакции гидрокрекинга парафиновых углеводородов.

Математическая модель процесса каталитического крекинга построена на основе формализованной кинетической схемы превращений веществ. В качестве гидродинамического режима движения реакционной смеси и частиц катализатора (с размером от 70–90 мкм) выбрана модель реактора идеального вытеснения. На примере одиночной шарообразной частицы было показано, что скорость газа значительно превышает скорость, достаточную для взвешивания твердых частиц. Данное предположение подтверждено расчетами фактической скорости движения потока и скорости начала псевдооживления, критерия Архимеда, критерия Рейнольдса с поправкой на порозность потока, теплообмена частиц со средой, критерия Нуссельта и Пекле [9].

С учетом вышеперечисленных допущений, а также допущения о квазигомогенности математическую модель лифт-реактора каталитического крекинга можно представить системой дифференциальных уравнений материального и теплового баланса реактора идеального вытеснения с начальными условиями: $\tau=0$, $C_i=C_{i0}$. $T_0=T_{n.p}$. Материальный баланс отражает изменения концентрации реагирующих веществ по времени контакта, тепловой баланс – изменение температуры в реакционной зоне (3):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_i}{d\tau} &= \sum_{j=1}^{18} (\pm \psi \cdot (\bar{W} - \bar{W}^-)_j); \\ \rho_{см} c_p^m \frac{dT}{d\tau} &= \sum_{j=1}^{18} (\pm \psi \cdot ((\Delta_r H_{T_j}^{\circ}) \cdot \bar{W})_j - ((\Delta_r H_{T_j}^{\circ}) \cdot \bar{W}^-)_j), \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где C_i – концентрации i -й группы углеводородов, моль/м³; j – порядковый номер реакции; τ – время контакта, с; ψ – параметр дезактивации катализатора, учитывающий влияние кокса, никеля и ванадия; $\Delta_r H_{T_j}^{\circ}$ –

стандартная энтальпия химической реакции, кДж/моль; \bar{W} и \bar{W}^- – скорость реакции в прямом и обратном направлениях, моль/(с·м³); $\rho_{см}$, c_p^m – плотность и теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кг·К; T – температура потока, К.

Для нагрева сырья до температуры крекинга и компенсации эндотермического эффекта процесса основным теплоносителем выступает катализатор. Уравнение теплового баланса позволяет рассчитать температуру теплового равновесия сырья и катализатора T_p с учетом разбавления сырья водяным паром (4):

$$G_{кат} c_{кат} (T_{кат} - (T_p + 1)) = G_c c_{p_c} (T_p + T_c), \quad (4)$$

где $c_{кат}$ – теплоемкость катализатора, кДж/кг·°С; T_p – температура теплового равновесия сырья и катализатора, °С; $G_{кат}$ – расход катализатора, кг/ч; $T_{кат}$ – температура катализатора, °С; c_{p_c} – теплоемкость сырья, кДж/кг·°С; G_c – расход сырья, кг/ч; T_c – температура сырья, °С.

Условное время интенсивного теплообмена между сырьем и катализатором составляет менее 0,2 % от высоты реакционной зоны. Величина T_p представляет собой начальную температуру реакции, так как принято допущение, что тепловое равновесие наступает до начала реакции [9].

Системы дифференциальных уравнений были решены с использованием численных методов Рунге–Кутты 4-го порядка, уравнения теплового баланса учитывают тепловые эффекты реакций и перенос тепла между катализатором и газо-сырьевой смесью (в случае каталитического крекинга).

Верификация разработанных математических моделей проводилась путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными с промышленных установок различных НПЗ. Погрешность расчетов варьируется от 5 до 10 %, что не превышает погрешности экспериментальных методов определения состава и расхода компонентов, выходной температуры газо-продуктовых смесей из каталитических реакторов.

Результаты

Результаты проведенных исследований позволяют оценить и спрогнозировать влияние состава перерабатываемого сырья (рис. 6) на качественные и количественные характеристики компонентов товарного продукта.

На основании данных, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о том, что использование сырья различного состава приводит к получению продукта с различным октановым числом, выходом, а также содержанием ароматических углеводородов.

Одной из количественных характеристик риформата является его выход, который, так же как и другие параметры, зависит от сырья. Максимальным выходом будет обладать риформат переработки сырья с повышенным содержанием нафтеновых углеводородов, так как данные компоненты быстрее всего вступают в реакции с образованием веществ с высокими

значениями октановых чисел. В данном случае наибольшим из представленных выходом (90,61 % мас.) обладает риформат переработки образца сырья 4. Наименьшее количество риформата (81,32 % мас.) образуется при переработке образца 2, что соответствует максимальному количеству предельных углеводородов в составе, которые способствуют снижению выхода риформата и ароматических веществ соответственно.

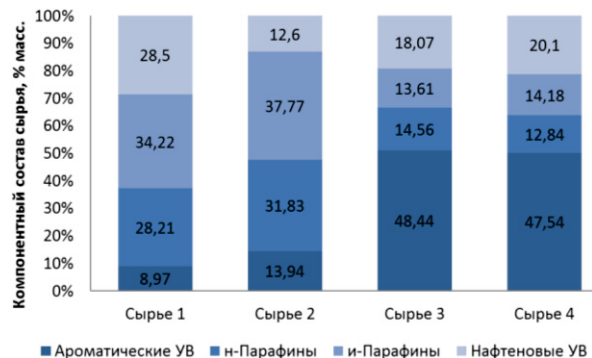


Рис. 6. Компонентный состав исследуемых образцов сырья

Fig. 6. Component composition of the studied samples of raw materials

Таблица 3. Характеристики риформата, полученные при исследовании образцов различного состава сырья

Table 3. Characteristics of the reformat obtained during the study of samples of various raw materials

| Характеристика Properties | Объем переработанного сырья, т Volume of converted feedstock, tons | | | | |
|---|---|--------|--------|--------|--------|
| | 31572 | 58178 | 85982 | 113150 | 132458 |
| Сырье 1/Feedstock 1 | | | | | |
| Выход риформата, % мас. Yield of reformat, % wt. | 87,74 | 87,61 | 87,67 | 87,55 | 87,31 |
| Ароматические УВ, % мас. Aromatics, % wt. | 63,70 | 63,80 | 63,69 | 63,74 | 63,75 |
| Кокс, % мас./Coke, % wt. | 0,17 | 0,32 | 0,47 | 0,62 | 0,71 |
| Октановое число по исследовательскому методу/RON | 95,80 | 95,90 | 95,80 | 95,80 | 95,80 |
| Сырье 2/Feedstock 2 | | | | | |
| Выход риформата, % мас. Yield of reformat, % wt. | 81,32 | 81,43 | 81,53 | 81,06 | 87,31 |
| Ароматические УВ, % мас. Aromatics, % wt. | 58,52 | 58,06 | 57,87 | 57,92 | 58,05 |
| Кокс, % мас./Coke, % wt. | 0,30 | 0,55 | 0,76 | 1,03 | 1,19 |
| ОЧИМ/RON | 93,60 | 93,40 | 93,30 | 93,30 | 93,40 |
| Сырье 3/Feedstock 3 | | | | | |
| Выход риформата, % мас. Yield of reformat, % wt. | 89,91 | 90,01 | 90,05 | 89,97 | 89,77 |
| Ароматические УВ, % мас. Aromatics, % wt. | 83,33 | 82,92 | 82,83 | 82,91 | 83,09 |
| Кокс, % мас./Coke, % wt. | 0,34 | 0,62 | 0,89 | 1,16 | 1,32 |
| ОЧИМ/RON | 104,10 | 103,90 | 103,80 | 103,90 | 104,00 |
| Сырье 4/Feedstock 4 | | | | | |
| Выход риформата, % мас. Yield of reformat, % wt. | 90,61 | 90,71 | 90,75 | 90,67 | 90,48 |
| Ароматические УВ, % мас. Aromatics, % wt. | 83,49 | 83,11 | 83,01 | 83,09 | 83,26 |
| Кокс, % мас./Coke, % wt. | 0,33 | 0,60 | 0,86 | 1,12 | 1,26 |
| ОЧИМ/RON | 104,30 | 104,10 | 104,10 | 104,10 | 104,20 |

Основной качественной характеристикой товарных бензинов, которые получают путем компаундирования составных потоков, является октановое число. Катализат, полученный путем риформирования бензиновой фракции, является одним из таких потоков, а, следовательно, его качество также определяет значение октанового числа. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что переработка сырья с содержанием парафиновых углеводородов свыше 50 % мас. (сырье 2) приводит к получению продукта с октановым числом 93,6 пунктов по исследовательскому методу. В то время как использование сырья, богатого циклическими углеводородами с относительно низким содержанием предельных углеводородов (сырье 4), приводит к образованию риформата с октановым числом 104,3 пункта, что говорит о большей эффективности процесса.

Сырье 1 и 3 можно сравнить по темпу коксонакопления. Повышенное содержание ароматических углеводородов в составе способствует более интенсивному коксообразованию на катализаторе с 0,34 до 1,32 % мас.

В технологии каталитического крекинга при оптимизации теплового процесса по топливному или нефтехимическому варианту важно учитывать состав и склонность сырья к образованию кокса. Разработанная модель процесса каталитического крекинга позволяет прогнозировать режимы работы реактора технологии крекинга, реализованной по топливному и нефтехимическому вариантам, при вовлечении в переработку сырья различного состава для увеличения выхода целевых продуктов и стабильной работы катализатора.

На рис. 7, 8 показано влияние составов сырья (табл. 4) на выход целевых продуктов и кокса при постоянной температуре крекинга 528 °С.

Таблица 4. Результаты лабораторных исследований сырья каталитического крекинга

Table 4. Results of laboratory studies of catalytic cracking feedstock

| Свойство/состав Property/composition | Сырье 1 Feedstock 1 | Сырье 2 Feedstock 2 |
|---|------------------------|------------------------|
| Плотность при 15, г/см ³ Density at 15, g/sm ³ | 0,892 | 0,888 |
| Молекулярная масса, г/моль Molecular weight, g/mol | 342,1 | 331,3 |
| Насыщенные УВ, % мас. Saturates, % wt. | 63,2 | 68,5 |
| Ароматические УВ, % мас. Aromatics, % wt. | 34,1 | 29,9 |
| Смоли, % мас./Resins, % wt. | 2,7 | 1,6 |

Применение модели показало, что при переработке Сырья 2 с более низким содержанием ароматических углеводородов и смол содержание кокса на катализаторе ниже на 0,15 % мас., вследствие этого активность катализатора при переработке такого сырья выше на 6,7 % относительно Сырья 1. Суммарный выход легких олефинов и бензина выше на 4,9 % мас., чем при переработке Сырья 1, что соответствует 156,2 т/сут.

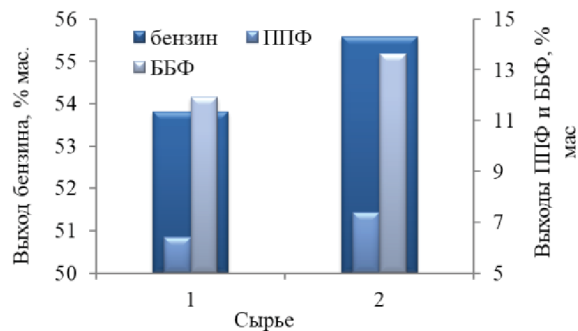


Рис. 7. Влияние типа сырья на выход бензина и легких олефинов (расчет по модели) при прочих равных условиях

Fig. 7. Effect of the type of raw materials on the yield of gasoline and light olefins (calculated by the model), other things being equal

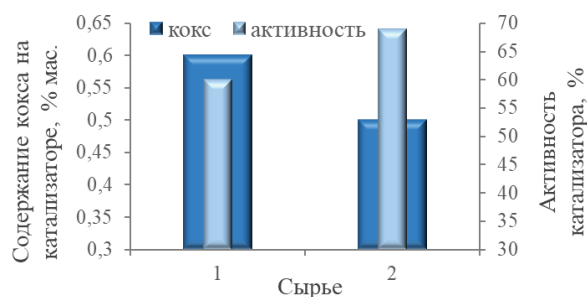


Рис. 8. Влияние типа сырья на содержание кокса на катализаторе и его активность (расчет по модели) при прочих равных условиях

Fig. 8. Effect of the type of raw material on the content of coke on the catalyst and its activity (calculated by the model), other things being equal

При прогнозировании выхода целевого продукта на всем температурном диапазоне определено, что выход бензина проходит через экстремум для каждого сырья, при этом температуры достижения максимального выхода бензина различаются в зависимости от состава сырья (рис. 9, 10).

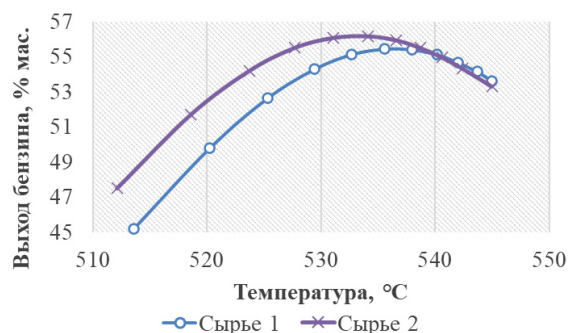


Рис. 9. Влияние состава сырья и температуры крекинга на выход бензина (расчет по модели)

Fig. 9. Influence of raw material composition and cracking temperature on gasoline yield (model calculation)

Максимальный выход бензина (55,4 и 56,5 % мас. для Сырья 1 и 2, соответственно) достигается при 536 и 534 °С, что объясняется углеводородным составом. Выход кокса при переработке Сырья 2 ниже на 1,3 %

мас. Для достижения температуры крекинга (534 °С – для Сырья 2) кратность циркуляции катализатора необходимо поддерживать на уровне 5,9–10 $T_{кат}/T_{сырья}$ и 6,8–11 $T_{кат}/T_{сырья}$ при снижении температуры сырья с 340 до 240 °С и температуры регенерированного катализатора с 705 до 655 °С.

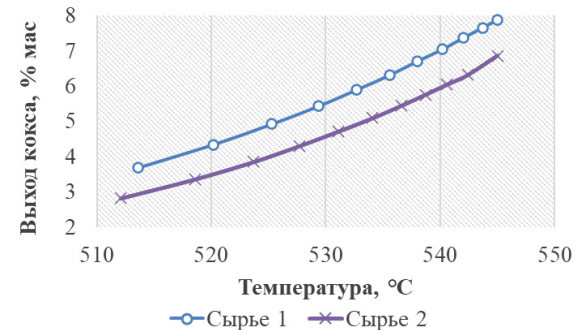


Рис. 10. Влияние состава сырья и температуры крекинга на выход кокса (расчет по модели)

Fig. 10. Influence of raw material composition and cracking temperature on coke yield (model calculation)

При дальнейшем повышении температуры выход бензина снижается вследствие крекирования углеводородов, входящих в его состав, с образованием газов крекинга. Вместе с тем конверсия сырья может ограничиваться как производительностью регенератора по коксу, а также обратимой и необратимой дезактивацией катализатора, например, при переработке тяжелого высокоароматизированного сырья, так и термодинамическими показателями процесса окисления кокса и избыточным газообразованием при переработке легкого низкачественного сырья. В таком случае основными регулирующими параметрами процесса будут не только параметры кратности циркуляции катализатора, расхода и температуры сырья, но и расход шлама в лифт-реактор для увеличения или снижения нагрузки по коксу.

В данном случае для указанных типов сырья топливный режим достигается без каких-либо существенных ограничений, нефтехимический режим при переработке Сырья 1 ограничен температурой 540 °С вследствие интенсивного коксообразования при более высоких температурах.

В табл. 5 представлен состав бензина крекинга, используемый для решения задачи оптимизации показателей качества товарных бензинов при смешении потоков каталитического крекинга.

При повышении температуры процесса каталитического крекинга на 15 °С наблюдается повышение выхода бензина на 157 т/сут, а его октанового числа – на 0,6 пунктов по исследовательскому методу. Следовательно, можно сделать предположение о том, что полученный поток бензина крекинга будет более ценен для процесса компаундирования и может быть вовлечен в большей степени в рецептуры для получения высокооктановых товарных бензинов.

Для определения оптимальных рецептур смешения при компаундировании потоков с учетом изменения углеводородного состава перерабатываемого сы-

рья и режимов в процессах риформинга, каталитического крекинга, изомеризации совместно использовались разработанные математические модели процессов, реализованные в виде отдельных программных модулей. Выполнены прогнозные расчеты оптимальных рецептур смешения. В табл. 6 представлены основные параметры других потоков, входящих в рецептуру получаемого бензина. Результаты расчета представлены в табл. 7, 8.

Как видно из приведенных результатов расчета, вовлечение потока каталитического крекинга в рецептуру бензинов увеличивается. Так как себестоимость данного потока ниже по сравнению с остальными потоками (кроме прямогонных бензинов), это ведет к повышению экономической эффективности производства товарных бензинов. Себестоимость полученных бензинов снижается на величину от 0,2 до 0,9 %.

Предыдущие расчеты проведены с учетом вовлечения потока бензиновой фракции – продукта установки каталитического крекинга – при использовании относительно тяжелого вида сырья. Далее проведены аналогичные исследования для продукта каталитического

крекинга при использовании более легкого сырья (табл. 9).

Таблица 5. Состав бензина каталитического крекинга (расчет по модели)

Table 5. Composition of the catalytic cracking gasoline (model calculation)

| Группа углеводородов Hydrocarbons group | Состав бензиновой фракции, % мас. Composition of gasoline fraction, % wt. | | Относительная погрешность, % мас. Relative error, wt. % |
|--|--|---|--|
| | до оптимизации (Продукт 1) Before optimization (Product 1) | после оптимизации (Продукт 2) After optimization (Product 2) | |
| Парафины/Paraffins | 3,87 | 3,18 | ± не более 3 ± not more than 3 |
| Изопарафины/Izoparaffins | 33,32 | 34,21 | |
| Олефины/Olefins | 23,22 | 19,20 | |
| Нафтены/Naphthenes | 9,36 | 9,02 | |
| Ароматические УВ Aromatics | 30,23 | 34,39 | |

Таблица 6. Основные параметры других потоков, входящих в рецептуру получаемого бензина

Table 6. Main parameters of other flows included in the formulation of the resulting gasoline

| Параметр/Parameter | Значение/Value | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1* | 2* | 3* | 4* | 5* | 6* | 7* | 8* | 9* | 10* | 11* | 12* |
| Поток/Flow | | | | | | | | | | | | |
| ОЧИМ/RON | 49,4 | 60,4 | 125 | 93,6 | 59,3 | 96,6 | 89,2 | 90,7 | 91,47 | 103,8 | 93,96 | 117 |
| ОЧММ/MON | 45,8 | 55,6 | 110 | 90,1 | 54,9 | 93,9 | 80,6 | 87,9 | 89,33 | 94,57 | 86,01 | 104 |
| Давление насыщенных паров, кПа Equilibrium vapour pressure, kPa | 19,4 | 24,6 | 40,3 | 355,4 | 34,2 | 46,4 | 54,8 | 63,7 | 140,6 | 23,76 | 34,47 | 7,15 |
| Плотность, кг/м ³ /Density, kg/m ³ | 683,1 | 713,8 | 717,5 | 559,8 | 716,3 | 678,6 | 722,4 | 639 | 601,9 | 793,8 | 771,9 | 854,7 |
| Вязкость, с/Па/Viscosity, s/Pa | 29,9 | 42,8 | 25,9 | 15,7 | 41,7 | 35,4 | 42,11 | 29,3 | 18,44 | 52,41 | 47,18 | 47 |
| Н-парафины, % мас./Nparaffins, % wt. | 22,9 | 19,8 | 0 | 100 | 25,1 | 5,12 | 4,45 | 0,54 | 5,206 | 4,1 | 9,86 | 0 |
| Изо-парафины, % мас./Izo-paraffins, % wt. | 61,2 | 21,3 | 0 | 0 | 28,5 | 94,9 | 31,36 | 93,8 | 94,79 | 10,3 | 23,46 | 0 |
| Нафтены, % мас./Naphthenes, % wt. | 13,9 | 57,3 | 0 | 0 | 41,5 | 0 | 13,41 | 5,49 | 0 | 1,20 | 1,48 | 0 |
| Олефины, % мас./Olefins, % wt. | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 26,87 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Бензол, % мас./Benzene, % wt. | 0 | 1,4 | 0 | 0 | 0,3 | 0 | 0,70 | 0 | 0 | 2,10 | 2,1 | 0 |
| Ароматика, % мас./Aromatics, % wt. | 0,5 | 1,5 | 0 | 0 | 5,04 | 0 | 23,77 | 0,06 | 0 | 80,6 | 63,3 | 100 |
| Сера, % мас./Sulfur compounds, % wt. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,001 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*
1 – Бензин (КРА С400 Рафинат)/Gasoline (KPA C400 Rafinate)
2 – Бензин (КПА С-100 фр.62-85)/Gasoline (KPA C-100 fr.62-85)
3 – МТБЭ/MTBE
4 – Н-бутан/N-butane
5 – Прямогонный бензин (АВТ-10 фр.нк.62)/Straight-run gasoline (AVT-10 fr.IBP.62)
6 – Алкилбензин/Alkylgasoline
7 – Гидроочищенный бензин каталитического крекинга/Hydrotreated gasoline from catalytic cracking unit
8 – Изомеризат установки Изомалк-2/Izomerizate from Izomulk-2 unit
9 – Изопентан/Izopentane
10 – Риформат установки Л-35-11-1000/Reformat from L-35-11-1000
11 – Риформат установки Л-35-11-600/Reformat from L-35-11-600
12 – Толуол концентрат/Toluene concentrate

Таблица 7. Влияние состава потока каталитического крекинга на товарные качества получаемого бензина

Table 7. Influence of the composition of the catalytic cracking flow on the commercial qualities of the resulting gasoline

| Параметр/Parameter | Продукт 1/Product 1 | | | Продукт 2/Product 2 | | |
|---|---------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| | 92 | 95 | 98 | 92 | 95 | 98 |
| ОЧИМ/RON | | | | | | |
| ОЧММ/MON | 85 | 88 | 91 | 85 | 88 | 91 |
| Давление насыщенных паров, кПа/Equilibrium vapour pressure, kPa | 61,69 | 58,07 | 55,05 | 61,29 | 57,69 | 54,83 |
| Содержание бензола, % мас. Benzene content, % wt. | 0,99 | 0,91 | 0,82 | 1,00 | 0,94 | 0,84 |
| Содержание ароматики, % мас. Aromatic content, % wt. | 34,01 | 35,00 | 34,76 | 34,73 | 35,00 | 34,53 |
| Содержание олефинов, % мас. Olefins content, % wt. | 12,02 | 10,29 | 5,57 | 11,96 | 9,73 | 5,08 |
| Содержание серы, % мас. Sulfur compounds content, % wt. | 0,0003 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0001 |

Таблица 8. Оптимальные рецептуры смешения потоков

Table 8. Optimal formulation of the mixing flows

| Параметр Parameter | Продукт 1/Product 1, % | | | Продукт 2/Product 2, % | | |
|--|----------------------------|------|------|----------------------------|------|------|
| | Бензин, ОЧИМ/Gasoline, RON | | | Бензин, ОЧИМ/Gasoline, RON | | |
| | 92 | 95 | 98 | 92 | 95 | 98 |
| Гидроочищенный бензин каталитического крекинга Hydrotreated gasoline from catalytic cracking unit | 32,7 | 26,9 | 11,1 | 34,1 | 26,5 | 10,8 |
| Бензин каталитического крекинга/Catalytic cracking gasoline | 13,8 | 13,2 | 11,1 | 14,4 | 13,5 | 11,4 |
| Риформат установки Л-35-11-1000/Reformate from L-35-11-1000 | 21,4 | 20,9 | 22,3 | 22,3 | 20,9 | 22,3 |
| Риформат установки Л-35-11-600/Reformate from L-35-11-600 | 7,5 | 7,1 | 7,9 | 5,6 | 7,1 | 7,9 |
| Толуол концентрат/Toluene concentrate | 0 | 3,3 | 5,8 | 0 | 2,7 | 5,1 |
| Изомеризат установки Изомалк-2/Izomerizate from Izomulk-2 unit | 6,9 | 5 | 11 | 6,9 | 5 | 11 |
| Изопентан/Izopentane | 5,1 | 5 | 11,5 | 5,1 | 5 | 11,5 |
| Алкилбензин/Alkylgasoline | 6,9 | 12,9 | 12,8 | 5,6 | 12,9 | 13,5 |
| МТБЭ/MTBE | 0 | 2,5 | 6,5 | 0 | 2,9 | 6,6 |
| Прямогонный бензин (АВТ-10 фр.нк.62) Straight-run gasoline (AVT-10 fr.IBP.62) | 1,1 | 0,4 | 0 | 1,2 | 0,5 | 0 |
| Бензин (КПА С-100 фр.62-85)/Gasoline (КПА С-100 fr.62-85) | 1,1 | 0,4 | 0 | 1,2 | 0,5 | 0 |
| Бензин (КПА С400 Рафинат)/Gasoline (КПА С400 Rafinate) | 1,0 | 0,4 | 0 | 1,1 | 0,5 | 0 |
| Н-бутан/N-butane | 2,5 | 2 | 0 | 2,5 | 2 | 0 |

Таблица 9. Состав бензиновой фракции каталитического крекинга (при переработке легкого сырья)

Table 9. Composition of the gasoline fraction of catalytic cracking (in the processing of light raw materials)

| Группа углеводородов Hydrocarbons group | Состав бензиновой фракции, % мас. Composition of gasoline fraction, % wt. | |
|--|--|---|
| | до оптимизации (Продукт 1) before optimization (Product 1) | после оптимизации (Продукт 2) after optimization (Product 2) |
| | Парафины/Paraffins | 4,20 |
| Изопарафины/Izoparaffins | 35,19 | 35,22 |
| Олефины/Olefins | 22,60 | 20,00 |
| Нафтены/Naphthenes | 9,59 | 9,22 |
| Ароматические УВ Aromatics | 28,41 | 31,83 |

В табл. 10, 11 представлены результаты расчетов, показывающие влияние состава потока бензиновой фракции каталитического крекинга на рецептуру и товарные качества получаемого товарного бензина при использовании более легкого сырья на установке крекинга.

При повышении температуры процесса каталитического крекинга на 15 °С при переработке более легкого сырья выход бензина повышается на 143 т/сут и его октановое число увеличивается на 0,4 пункта по исследовательскому методу. Таким образом, полученный поток бензина крекинга из легкого сырья также будет ценен для процесса компаундирования и может быть вовлечен в рецептуры для получения высокооктановых товарных бензинов.

Таблица 10. Влияние состава потока каталитического крекинга на товарные качества получаемого бензина

Table 10. Influence of the composition of the catalytic cracking flow on the commercial qualities of the resulting gasoline

| Параметр/Parameter | Продукт 1/Product 1 | | | Продукт 2/Product 2 | | |
|---|---------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| | 92 | 95 | 98 | 92 | 95 | 98 |
| ОЧИМ/RON | 92 | 95 | 98 | 92 | 95 | 98 |
| ОЧММ/MON | 85 | 88 | 91 | 85 | 88 | 91 |
| Давление насыщенных паров, кПа/Equilibrium vapour pressure, kPa | 61,73 | 58,13 | 55,04 | 61,76 | 57,83 | 54,89 |
| Содержание бензола, % мас./Benzene content, % wt. | 1 | 0,91 | 0,82 | 1 | 0,92 | 0,83 |
| Содержание ароматики, % мас./Aromatic content, % wt. | 34,14 | 34,97 | 34,74 | 34,14 | 35,00 | 34,52 |
| Содержание олефинов, % мас./Olefins content, % wt. | 11,94 | 10,19 | 5,48 | 12,07 | 9,81 | 5,15 |
| Содержание серы, % мас./Sulfur compounds content, % wt. | 0,0003 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0001 |

Таблица 11. Влияние состава потока каталитического крекинга на рецептуру получаемого бензина

Table 11. Influence of the composition of the catalytic cracking flow on the formulation of the resulting gasoline

| Параметр Parameter | Продукт 1/Product 1, % | | | Продукт 2/Product 2, % | | |
|--|----------------------------|------|------|------------------------|------|------|
| | Бензин, ОЧИМ/Gasoline, RON | | | | | |
| | 92 | 95 | 98 | 92 | 95 | 98 |
| Гидроочищенный бензин каталитического крекинга Hydrotreated gasoline from catalytic cracking unit | 32,7 | 26,5 | 11,1 | 34,1 | 26,2 | 10,7 |
| Бензин каталитического крекинга/Catalytic cracking gasoline | 13,8 | 13,5 | 11,1 | 14,4 | 13,9 | 11,3 |
| Риформат установки Л-35-11-1000/Reformate from L-35-11-1000 | 21,7 | 20,9 | 22,3 | 20,8 | 20,9 | 22,3 |
| Риформат установки Л-35-11-600/Reformate from L-35-11-600 | 7,6 | 7,1 | 7,9 | 7,2 | 7,1 | 7,9 |
| Толуол концентрат/Toluene concentrate | 0 | 3,4 | 6 | 0 | 3 | 5,4 |
| Изомеризат установки Изомалк-2/Izomerizate from Izomulk-2 unit | 6,9 | 5 | 11 | 6,9 | 5 | 11 |
| Изопентан/Izopentane | 5,1 | 5 | 11,5 | 5,1 | 5 | 11,5 |
| Алкилбензин/Alkylgasoline | 6,7 | 12,9 | 12,6 | 6,1 | 12,9 | 13,2 |
| МТБЭ/MTBE | 0 | 2,6 | 6,6 | 0 | 2,8 | 6,7 |
| Прямогонный бензин (АВТ-10 фр.нк.62) Straight-rungasoline (AVT-10 fr.IBP.62) | 1 | 0,3 | 0 | 0,9 | 0,4 | 0 |
| Бензин (КПА С-100 фр.62-85)/Gasoline (КПА С-100 fr.62-85) | 1 | 0,3 | 0 | 0,9 | 0,4 | 0 |
| Бензин (КПА С400 Рафинат)/Gasoline (КПА С400 Rafinate) | 0,9 | 0,3 | 0 | 0,9 | 0,4 | 0 |
| Н-бутан/N-butane | 2,5 | 2 | 0 | 2,5 | 2 | 0 |

Как видно из приведенных выше результатов расчетов, существует возможность увеличения доли потока бензиновой фракции каталитического крекинга в рецептуру приготовления товарного бензина. Себестоимость производства моторного топлива в этом случае снижается на величину от 0,1 до 1,0 %.

Заключение

Применение инженерных математических моделей процессов нефтепереработки позволяет снизить процент вовлечения дорогостоящих компонентов (присадки, добавки) в производстве товарных бензинов за счёт увеличения доли риформата и бензина каталитического крекинга в составе смешанного топлива, что дает возможность значительно увеличить экономическую эффективность: себестоимость полученных бензинов снижается на величину от 0,1 до 1,0 %.

Прогнозировать состав бензинов с заданными свойствами можно при использовании компонентов, для которых известны характеристики: октановые числа, выход, содержание ароматических углеводо-

родов и бензола, олефинов и серы. Эффективность топлива зависит как от свойств отдельных компонентов, так и от свойств топливных композиций, которые определяются химическим взаимодействием углеводородов как на стадии каталитических превращений в процессах риформинга, изомеризации, каталитического крекинга и гидрокрекинга, так и на стадии компаундирования.

Расчёт рецептур товарных бензинов с использованием инженерных моделей с учётом изменения состава перерабатываемого сырья позволяет получать моторные топлива, полностью соответствующие современным экологическим стандартам при снижении себестоимости готовой продукции за счёт экономии расхода дорогостоящих потоков, а также уменьшения запаса по показателям качества (октановое число бензинов, содержание в их составе серы, ароматических углеводородов).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-71-10015-П, <https://rscf.ru/project/19-71-10015/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aspen HYSYS. URL: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys> (дата обращения 30.07.2022).
2. Honeywell. URL: <https://www.honeywell.com/us/en> (дата обращения 30.07.2022).
3. ProSimPlus. URL: <https://www.prosim.net/produit/prosimplus-simulation-optimisation-procede-industriel/> (дата обращения 30.07.2022).
4. Lara P., Sanchez M., Villalobos J. Enterprise modeling and operational technologies (OT) application in the oil and gas industry // Journal of Industrial Information Integration. – 2020. – V. 19. – № 100160. – P. 1–15.
5. A framework for assessing capability in organisations using enterprise models / M. Romero, W. Guedria, H. Panetto, B. Barafort // Journal of Industrial Information Integration. – 2022. – V. 27. – № 100297. – P. 1–20.
6. Vernadat F. Enterprise modelling: research review and outlook // Computers in Industry. – 2020. – V. 122. – № 103265. – P. 1–22.
7. Deep hydrodesulfurization of gas oils with high sulfur content: experiment and kinetic modeling / P.V. Aleksandrov, S.I. Reshetnikov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Noskov // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 446. – Pt. 3. – 137059. – P. 1–11.
8. Mathematical modeling of diesel autothermal reformer geometry modifications / S.V. Zazhigalov, V.A. Shilov, V.N. Rogozhnikov, D.I. Potemkin, V.A. Sobyenin, A.N. Zagoruiko, P.V. Snytnikov // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 442. – Pt. 1. – 136160. – P. 1–10.
9. Multi-criterion optimization of a catalytic reforming reactor unit using a genetic algorithm / R.Z. Zainullin, K.F. Koledina, I.M. Gubaidullin, A.N. Zagoruiko, R.I. Faskhutdinova // Catalysis in Industry. – 2020. – V. 12. – № 2. – P. 133–140.
10. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. Моделирование каталитического риформинга: влияние вариаций кинетических параметров на ожидаемый состав продуктов // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 1. – С. 129–135.
11. CFD modeling of the coke combustion in an industrial FCC regenerator / B. Amblard, R. Singh, E. Gbordzoe, L. Raynal // Chemical Engineering Science. – 2016. – V. 170. – P. 731–742.
12. Idris M.N., Burn A. CFD Modelling gas-solid flows in CFB/FCC riser reactors: simulation using Kinetic Theory of Granular Flow (KTGF) in a fully developed flow situation // The 100 years of American institute of chemical engineers (AIChE): AIChE 2008 Annual International Conference. – USA, 2008. – P. 1–19.
13. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности. URL: <https://www.interface.ru/home.asp?artId=39512&ysclid=17u5c1ub6e624884384> (дата обращения: 09.09.2022)
14. RTSim разработчик компьютерных тренажеров для нефтегазового сектора. URL: <https://rtsim.ru/about?ysclid=17u5ppg1x755380894> (дата обращения: 09.09.2022)
15. Аэрогаз. Программный комплекс AEROSYM – замена Aspen HYSYS. URL: <http://aerogas.ru/aerosym.html> (дата обращения: 09.09.2022)
16. Modeling of motor gasoline components complex production / E. Ivanchina, V. Chuzlov, E. Ivashkina, G. Nazarova, A. Tyumentsev, E. Vymyatnin // Catalysis Today. – 2020. – V. 347. – P. 211–218.
17. Formation of the component composition of blended hydrocarbon fuels as the problem of the multi-objective optimization / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, V.A. Chuzlov, N.S. Belinskaya, A.Y. Demytyev // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 383. – 121283. – P. 1–9.
18. Mathematical modeling and optimization of semi-regenerative catalytic reforming of naphtha / E. Ivanchina, E. Chernyakova, I. Pchelintseva, D. Poluboyartsev // Oil and Gas Science and Technology. – 2021. – V. 76. – P. 1–12.
19. Murzin D.Y. Chemical reaction technology. 2nd ed. – Berlin, Germany: De Gruyter, 2022. – 638 p.
20. Modeling, simulation, and optimization for producing ultra-low sulfur and high-octane number gasoline by separation and conversion of fluid catalytic cracking naphtha / Y. Zhang, M. Liu, L. Zhao, S. Liu, J. Gao, C. Xu, M. Ma, Q. Meng // Fuel. – 2021. – V. 299. – № 120740. – P. 1–12.
21. A hybrid deep learning and mechanistic kinetics model for the prediction of fluid catalytic cracking performance / F. Yang, C. Dai, J. Tang, J. Xuan, J. Cao // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – V. 155. – P. 202–210.

Поступила: 10.08.2022 г.

Прошла рецензирование: 24.01.2023 г.

Информация об авторах

Ивашкина Е.Н., доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кокшаров А.Г., начальник установки ООО «КИНЕФ».

Иванчина Э.Д. доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Чузлов В.А., кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Назарова Г.Ю., кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Чернякова Е.С., кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Долганов И.М., кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 66.01

ENGINEERING MODELS OF OIL REFINING: INCREASING THE EFFICIENCY OF MULTI-STAGE GASOLINE PRODUCTION

Elena N. Ivashkina¹,
ivashkinaen@tpu.ru

Anton G. Koksharov²,
antonk11@mail.ru

Emiliya D. Ivanchina¹

Vyacheslav A. Chuzlov¹,
chuva@tpu.ru

Galina Y. Nazarova¹,
silko@tpu.ru

Ekaterina S. Chernyakova¹,
sharova@tpu.ru

Igor M. Dolganov¹,
dolganovim@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² KINEF LLC,
1, Entuziastov road, Kirishi, 187110 Russia.

The relevance of this study is caused by the need for import substitution of software in the field of design, modeling and optimization of the gas and oil processing. Almost all software for modeling used at oil and gas entities are the developments of the USA, Canada, Great Britain and other countries. In the current conditions of sanctions risks on using imported software for modeling technological processes, the development and rapid adaptation of engineering mathematical models of all basic oil refining processes are an extremely urgent task. These models will further become the basis of Russian import-substituting software products. Over the course of 30 years, the National Research Tomsk Polytechnic University has been researching the processes of the motor fuels production. On the basis of these studies the reliable mathematical models have been developed for technologies such as catalytic reforming of gasoline, isomerization of the hydrocarbons pentane-hexane fraction, catalytic cracking of vacuum distillate and mixed petroleum feedstock, hydroprocessing of petroleum fractions, compounding of high-octane gasolines, and others. Distinctive features of the developed mathematical models are related to following: firstly, they are built on the basis of real industrial data on the operation units at various refineries and, secondly, they take into account the main fundamental physical and chemical laws of reaction mechanisms, the catalyst deactivation as well as the macrokinetic factors of motor fuel production processes. The solution of multicriteria problem of optimizing the technology of preparation of motor fuels (gasoline and diesel fuels) is possible using the method of mathematical modeling on a physical and chemical basis. This approach takes into account the thermodynamics and kinetics of hydrocarbon conversions on the catalyst surface, as well as the non-stationarity of the processes due to coking, aging and poisoning by harmful impurities of the catalyst, changes in the chemical composition of the feedstock.

The aim of this study is to develop the technical solutions aimed at improving the efficiency of multi-stage gasoline production using the engineering models of oil refining processes.

The method of the research is based on using the mathematical modelling method for multi-stage processes of petroleum feedstock refining. The group and individual composition of various petroleum fractions determined by chromatographic methods, were used as an initial data.

Results. The effect of the component composition of the processed feedstock of catalytic reforming on the qualitative and quantitative properties of the components of commercial gasoline was estimated and predicted. The use of the catalytic cracking model showed that when processing the feedstock with a lower content of aromatic hydrocarbons and resins the coke content on the catalyst is lower by 0,15 % wt. This leads to increasing the catalyst activity and the desired product yields by 6,7 % and 4,9 wt. % in comparison with the feedstock with higher content of resins and aromatics. The maximum gasoline yield for two types of the feedstocks (55,4 and 56,5 % wt.) which is achieved at 536,0 and 534,0 °C was determined according to their hydrocarbon compositions. The predictive calculations with an assessment of how the composition of the catalytic cracking gasoline influences the formulation and commercial quality of the commercial gasoline using the lighter catalytic cracking feedstock, were performed. The possibility of increasing the amount of the catalytic cracking gasoline into the commercial gasoline formula is shown. The cost of motor fuel production in this case is reduced from 0,1 to 1,0 %.

Key words:

engineering models, catalytic reforming, catalytic cracking, gasoline, optimization, efficiency improvement.

The research was supported by RSCF according to the research project no. 19-71-10015-II.

REFERENCES

1. Aspen HYSYS. Available at: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys> (accessed 30 July 2022).
2. Honeywell. Available at: <https://www.honeywell.com/us/en> (accessed 30 July 2022).
3. ProSimPlus. Available at: <https://www.prosim.net/produit/prosimplus-simulation-optimisation-procede-industriel/> (accessed 30 July 2022).
4. Aleksandrov P.V., Reshetnikov S.I., Bukhtiyarova G.A., Noskov A.S. Deep hydrodesulfurization of gas oils with high sulfur content: experiment and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 446, P. 3, no. 137059, pp. 1–11.
5. Lara P., Sanchez M., Villalobos J. Enterprise modeling and operational technologies (OT) application in the oil and gas industry. *Journal of Industrial Information Integration*, 2020, vol. 19, no. 100160, pp. 1–15.
6. Romero M., Guedria W., Panetto H., Barafort B. A framework for assessing capability in organisations using enterprise models. *Journal of Industrial Information Integration*, 2022, vol. 27, no. 100297, pp. 1–20.
7. Vernadat F. Enterprise modelling: research review and outlook. *Computers in Industry*, 2020, vol. 122, no. 103265, pp. 1–22.

8. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyatin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. Mathematical modeling of diesel autothermal reformer geometry modifications. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 442, P. 1, no. 136160, pp. 1–10.
9. Zainullin R.Z., Koledina K.F., Gubaidullin I.M., Zagoruiko A.N., Faskhutdinova R.I. Multi-criterion optimization of a catalytic reforming reactor unit using a genetic algorithm. *Catalysis in Industry*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 133–140.
10. Dyusembaeva A.A., Vershinin V.I. Modeling catalytic reforming: the effect of variations in kinetic parameters on the expected composition of products. *Kinetics and catalysis*, 2019, vol. 60, no. 1, pp. 129–135. In Rus.
11. Amblard B., Singh R., Gbordzoe E., Raynal L. CFD modeling of the coke combustion in an industrial FCC regenerator. *Chemical Engineering Science*, 2016, vol. 170, pp. 731–742.
12. Idris M.N., Burn A. CFD modelling gas-solid flows in CFB/FCC riser reactors: simulation using Kinetic Theory of Granular Flow (KTGF) in a fully developed flow situation. *The 100 years of American institute of chemical engineers (AIChE): AIChE 2008 Annual International Conference*. USA, 2008. pp. 1–19.
13. *Simulation programs for the oil and gas industry*. Available at: <https://www.interface.ru/home.asp?artId=39512&ysclid=l7u5c1ub6e624884384> (accessed 9 September 2022).
14. *RTSim developer of computer simulators for the oil and gas sector*. Available at: <https://rtsim.ru/about?ysclid=l7u5ppg1lx755380894> (accessed 9 September 2022).
15. *Aerogaz. The AEROSYM software package is a replacement for Aspen HYSYS*. Available at: <http://aerogas.ru/aerosym.html> (accessed 9 September 2022).
16. Ivanchina E., Chuzlov V., Ivashkina E., Nazarova G., Tyumentsev A., Vymyatnin E. Modeling of motor gasoline components complex production. *Catalysis Today*, 2020, vol. 347, pp. 211–218.
17. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Belinskaya N.S., Dementyev A.Y. Formation of the component composition of blended hydrocarbon fuels as the problem of the multi-objective optimization. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 383, no. 121283, pp. 1–9.
18. Ivanchina E., Chernyakova E., Pchelintseva I., Poluboyartsev D. Mathematical modeling and optimization of semi-regenerative catalytic reforming of naphtha. *Oil and Gas Science and Technology*, 2021, vol. 76, pp. 1–12.
19. Murzin D.Y. *Chemical Reaction Technology*. 2nd ed. Berlin, Germany, De Gruyter, 2022. 638 p.
20. Zhang Y., Liu M., Zhao L., Liu S., Gao J., Xu C., Ma M., Meng Q. Modeling, simulation, and optimization for producing ultra-low sulfur and high-octane number gasoline by separation and conversion of fluid catalytic cracking naphtha. *Fuel*, 2021, vol. 299, no. 120740, pp. 1–12.
21. Yang F., Dai C., Tang J., Xuan J., Cao J. A hybrid deep learning and mechanistic kinetics model for the prediction of fluid catalytic cracking performance. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, vol. 155, pp. 202–210.

*Received: 10 August 2022.
Reviewed: 24 January 2023.*

Information about the authors

Elena N. Ivashkina, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton G. Koksharov, head of the installation of KINEF LLC.

Emiliya D. Ivanchina, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vyacheslav A. Chuzlov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Galina Y. Nazarova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ekaterina S. Chernyakova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor M. Dolganov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

UDC 628.12

HORIZONTAL CIRCULAR PUMPING WELLS TO MINIMIZE SALINE WATER UPCONING: WATER RESOURCE DEVELOPMENT MEASURE FOR TROPICAL SAVANNA CLIMATIC NINH THUAN AREA, VIETNAM

Nguyen Van Hoang¹,
n_v_hoang_vdc@yahoo.com

Trinh Hoai Thu²,
hoaitu0609@hotmail.com

Renat B. Shakirov³,
ren@poi.dvo.ru

Nadezhda S. Syrbu³,
syrbu@poi.dvo.ru

Tran Thi Thuy Huong²,
thuyhuong7th@gmail.com

Natalya S. Lee³,
lee@poi.dvo.ru

¹ Institute of Geological Sciences – Vietnam Academy of Science and Technology,
84, Chua Lang St., Dong Da Dist., 10.000, Hanoi, Vietnam.

² Institute of Marine Geology and Geophysics – Vietnam Academy of Sciences and Technology,
18, Hoang Quoc Viet Str., 10.000, Hanoi, Vietnam.

³ V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

The relevance. *The Southern central region of Vietnam, including Ninh Thuan province, has a tropical savanna climate and has been heavily suffering from drought and water salinization. Ninh Thuan province has faced severe droughts in recent years because of the increase of the frequency and intensity of extreme weather conditions, the water scarcity, and the salinity of the groundwater. The distribution of fresh and saline groundwater in Ninh Thuan plain has three zones: 1) zone of entire profile with fresh groundwater; 2) zone of the upper profile's with fresh groundwater and of the lower profile's with saline groundwater, and 3) zone of entire profile with saline groundwater. The groundwater abstraction facilities in the first zone are vulnerable to salinization from surrounding saline water, while in the second zone are vulnerable to the upconing saline water from below.*

The aim: *to determine the optimal groundwater pumping in respect to given water level drawdown, to show that the horizontal circular wells are the best for minimization of saline water upconing, to determine the relationship between the saline water upconing height and the radii of the horizontal circular wells.*

Objects: *tropical savanna climate, coastal plain, fresh and saline groundwater, aquifer with fresh water in the upper profile and saline water in the lower profile, circular groundwater wells, saline water upconing.*

Methods: *finite element method, dynamic programming, Dagan–Bear model of saline water upconing, superimposition principle in dealing with multiple pumping points for identification of overall saline water upconing.*

Results. *Different schemes of pumping fields with either vertical wells or horizontal circular wells with different radii were analyzed for saline water upconing. The time of saline upconing height in all the alternative schemes were determined. A very well regression curve of the relationship between the time saline water upconing to the horizontal circular wells and the circular well radii was obtained. The analysis results are extremely useful supporting well design in terms of minimization of saline water upconing.*

Key words:

Tropical savannah climate, saline water upconing, dynamic programming, finite element, horizontal circular well.

Introduction

The Southern central region of Vietnam, including Ninh Thuan province, has been heavily suffering from drought and salinization. By the Köppen–Geiger climate classification system [1, 2] and a 1-kilometer resolution Köppen–Geiger climate map of H. Beck et al. [2] (Fig. 1), Ninh Thuan province has a tropical savanna climate, i. e., severe dry season, and prevailing drought conditions during the year, and is one of the provinces which are most affected by drought. Severe drought in recent years (2012 to 2016) led to reduced water availability for

irrigated agriculture, especially for higher-value crops such as black pepper, coffee, dragon and grapefruits. In 2016, there was 5,770 ha of agricultural land in Ninh Thuan province, which is about 30 % of agricultural land, could not be planted due to water shortage and 5,500 households suffering from a shortage of domestic water [3]. In the context of the drought situation, the Asian development bank had financed a project to improve supply and water efficiency in drought-affected provinces in the central coast and central highlands of Vietnam, including Ninh Thuan province, one of the main

objectives of which is a qualitative groundwater resource assessment because of the increase of the frequency and intensity of extreme weather conditions, the water scarcity and groundwater salinity of the area. The

population in these regions is heavily relying on groundwater (GW) for domestic use and irrigating the high-value crops.

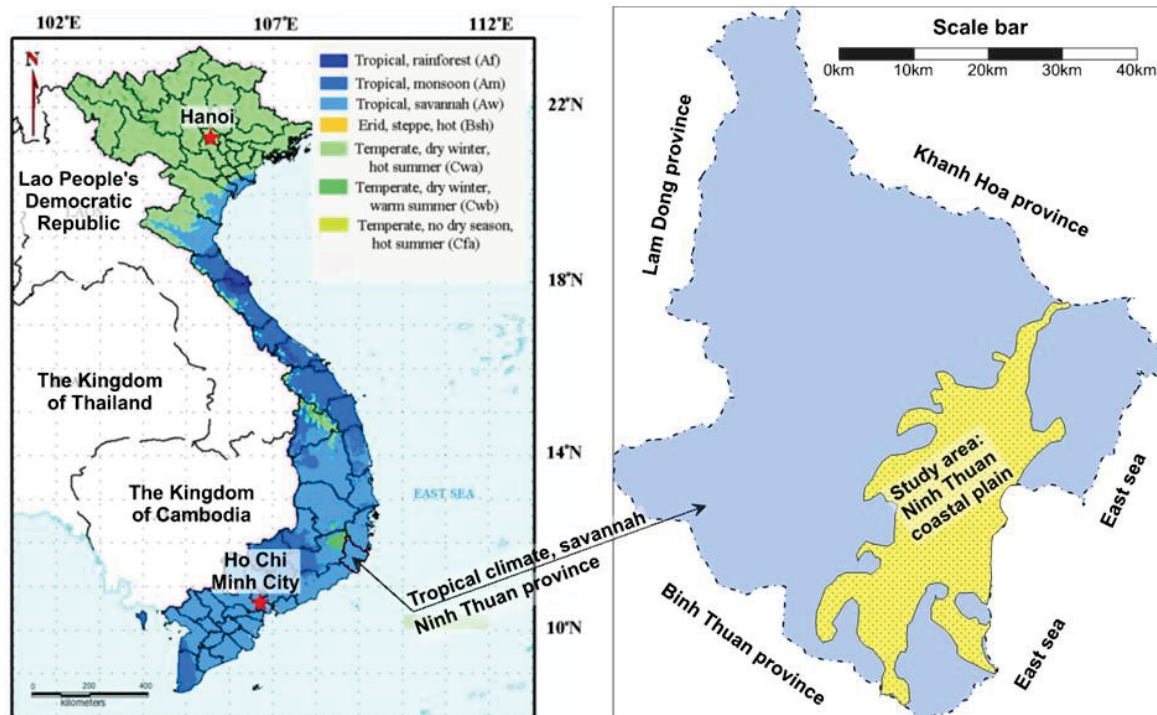


Fig. 1. Map of the study area in Köppen–Geiger climate classification for Vietnam

Рис. 1. Карта района исследований по классификации климата Кёппена–Гейгера для Вьетнама

The coastal plain area of Ninh Thuan province belongs to an arid area (from low aridity to high aridity) with Aridity Index from 1 to less than 0,25, in average is 0,45 which is corresponding to susceptibility to desertification, which is even more effected by climate change to cause the conditions more severe: the area of desertification is 41,02 ha which is 12,21 % of the province area. Along with aridity, the groundwater resources are saline in a large portion of the coastal plain area of Ninh Thuan province and are vulnerable to salinization from surrounding saline water and by the upconing of below saline water to the abstraction facilities. The distribution of fresh and saline GW in Ninh Thuan plain has three zones with the following specific feature: 1) zone of entire fresh GW depth (the total dissolved solids (TDS) is less than 1 g/l); 2) zone with the upper part of fresh GW, and 3) zone of entire saline GW depth. The native deep groundwater is saline water that mostly had a marine origin, which is either trapped in the sediments during deposition or invaded in the sediments during marine transgressions. As a result of recharge to these aquifers, freshwater layers lay over saline water in the vertical section of the aquifers.

To support a sound scientific-based GW development, the GW extraction technique by horizontal GW wells in the area of distribution of fresh GW in the upper parts to minimize the saline water upconing would be very essential. This would be a water resource development measure for the so-called tropical savanna climatic Ninh

Thuan area with severe water scatter and GW salinity situation.

Coastal aquifers always have saline water underneath the freshwater. This phenomenon substantially limits the GW pumping rates using traditional vertical wells because of the upconing of the fresh/seawater interfaces and the potential of seawater intrusion G. Dagan and J. Bear [4], J. Bear et al. [5]. Since horizontal wells often have much longer screens than vertical ones, they can intercept a significant amount of freshwater flow in a shallow coastal aquifer. A horizontal well distributes its pumping rate over a much longer screen longer than a vertical well, thus generates much less upconing of the fresh/seawater interface. Therefore, a horizontal well might be a better means for coastal aquifer development. The model of a horizontal well (in Russia, it is named a horizontal drain) was firstly considered by N.E. Zhukovskii (refer to V.N. Emikh, [6]): the author considered the horizontal drain and other drain schematization as a line of sink points. Later, horizontal wells have been applied to environmental geology and hydrogeology since the pioneering work of collecting wells [7].

The analyses of the saline water upconing phenomenon may be carried out depending on the assumption of an abrupt or transition interface between the fresh water and saline water. The assumption of an abrupt boundary between saline water and freshwater is said to be a good approximation for practical conditions

and is used in most engineering problems. This boundary represents the average position of the transition zone with 50 % fresh water mixed with 50 % saline water. Again, the problem of water drainage in a freshwater lying above saline water was firstly studied by a Russian researcher, P.Ya. Polubarinova-Kochina (refer to V.N. Emikh [6]), who published a solution to the problem of GW flow in a freshwater lens lying above saline water for the condition that the infiltration rate is equal to the outflow. Subsequently, the GW horizontal well and fresh/saltwater interface have been further studied by Yu.I. Kapranov and V.N. Emikh [8] and V.N. Emikh [9], who solved a series of problems relating GW flow with horizontal wells in a fringe of freshwater supplied from infiltration.

Most of the studies are related to seawater intrusion refer to vertical wells, e.g., H.M. Hajtiema [10], Nguyen Van Hoang et al. [11]. The investigations on the saline water upconing under horizontal wells may be referred to [12], Nguyen Van Hoang et al. [13].

Horizontal wells are typically employed not only for the recovery of heavy oil [14], but also for groundwater remediation in recent years chiefly thanks to the ability of a single horizontal well to extend its radius of influence over a large lateral range, what is particularly beneficial in sites where the pollutants are spreading extensively horizontally [15], and the combination of a large diameter vertical well with horizontal wells near the bottom of the vertical well successfully abstract groundwater from aquifers with low permeabilities and ensures sustainable water supply in many arid and semi-arid regions [16]. An overall review of the hydraulic and economical advantages of the horizontal wells, including radial collector wells, the evolution of horizontal wells, their application fields, their construction techniques, their typical hydraulic conditions and design criteria, and how they can be modeled properly may be referred to the recent publication of S. Collins et al. [17].

Dagan and Bear saline water upconing model is to be used in the present study to supporting the selection of the most appropriate horizontal circular well in respect to the minimization of saline water upconing.

Study area conditions

Hydrogeological conditions of Ninh Thuan coastal plain

The coastal plain of Ninh Thuan province has an area of about 760 km², including about 200 km² of the coastal sand dune (Fig. 1, 2) and consists of Quaternary deposits. The most widely distributed is the Holocene aquifer (qh) and the Pleistocene aquifer (qp) which make up one hydraulic aquifer qh–qp with a single water level since there is no impermeable layer between qh and qp aquifers. Therefore, the two aquifers in combination form one hydraulic aquifer with one single water level. The qh–qp aquifer is the main aquifer having a potential water resource for socio-economic use, the features of which may be referred to the work of as follows.

The Holocene aquifer is the first one from the ground surface and consists of silt and sand with grit and gravel. The aquifer has a very thin thickness from less than a meter to about 10 meters, on average 5 meters. The aquifer is unconfined and has a water level depth from

few decimeters to 6 meters, on average 2,5 meters. There is about 57 % of the Holocene aquifer area has high total dissolved solids (TDS) from more than 1 up to 14 g/l.

The Pleistocene aquifer has a total distributed area of about 362 km². There are 152 km² of the aquifer is underlying the Holocene aquifer, while the remaining 210 km² is exposed to the ground surface where the Holocene aquifer is absent. The Pleistocene aquifer consists of silt and sand with calcareous grit in the upper part and of medium to coarse quartz sand with gravel in the lower part. The aquifer has a very variable thickness from less than a meter to about 44 meters, on average 7 meters. The GW level is from few decimeters above the ground surface to 6 meters below the ground surface, on average 2,45 meters below the ground surface. There is about 52 % of the aquifer area has high TDS from 1,42 to 13 g/l. For the area of freshwater distribution, in general, the aquifer water has an adequate quality for domestic use.

In the study area (plain of Ninh Thuan province), underneath the Pleistocene aquifer in the Upper Cretaceous effusive formation consisting of dacite, rhyodacite, felsite and esitodacite and their tuff. The drilling data showed its maximal thickness of about 67 meters. The aquifer is very low permeable: two pumping tests in the aquifer gave transmissivity values of 1,18 and 1,28 m²/d.

Fig. 2, *a* presents the distribution of fresh and saline GW in Ninh Thuan plain, which provides three zones: 1) zone of entire vertical profile with fresh water; 2) zone of the upper part with fresh water and the lower part with saline water; 3) zone of entire vertical profile with saline water, and the saline water's TDS is 5 g/l in average. Fig. 2, *b* presents a typical hydrogeological cross-section in the middle of the plain along with line AB from northwest to southeast. A central rectangular area with sides of 7 and 9 km (Fig. 2) has been selected for the analysis of the study regarding optimal groundwater abstraction, to minimization of saline water intrusion, i. e., saline water upconing and horizontal saline encroachment. In the analysis area, the average thickness aquifer is 26 m which consists of the upper half fresh water and the lower half saline water.

Hydraulic parameters of qh–qp aquifer

The hydraulic conductivity (K) of the Holocene and Pleistocene was determined by field pumping tests. The results of 38 pumping tests in the Holocene aquifer and 17 pumping tests in the Pleistocene aquifer gave the average, minimal and maximal values of horizontal hydraulic conductivity of 1,86; 0,17 and 5,15 m/d for Holocene aquifer, and 1,61; 0,26 and 4,79 m/d for Pleistocene aquifer. There is no clear distinction between the hydraulic conductivity of the Holocene and Pleistocene aquifers. Statistical analysis has shown that the hydraulic conductivity of the Holocene and Pleistocene together follows a normal distribution with the mean of 1,55 m/d and standard deviation of 1,10 m/d. Therefore, the analysis is carried out for three cases of typical hydraulic conductivity values: average minus standard deviation (0,45 m/d), average (1,55 m/d), average plus standard deviation (2,65 m/d). Since there is

no information on vertical hydraulic conductivity, a reference ratio between the horizontal (K_h) and vertical hydraulic conductivity (K_v) of 10 is used to get K_v .

Therefore, the values of K_v of the three modeling cases are 0,045; 0,155 and 0,265 m/d.

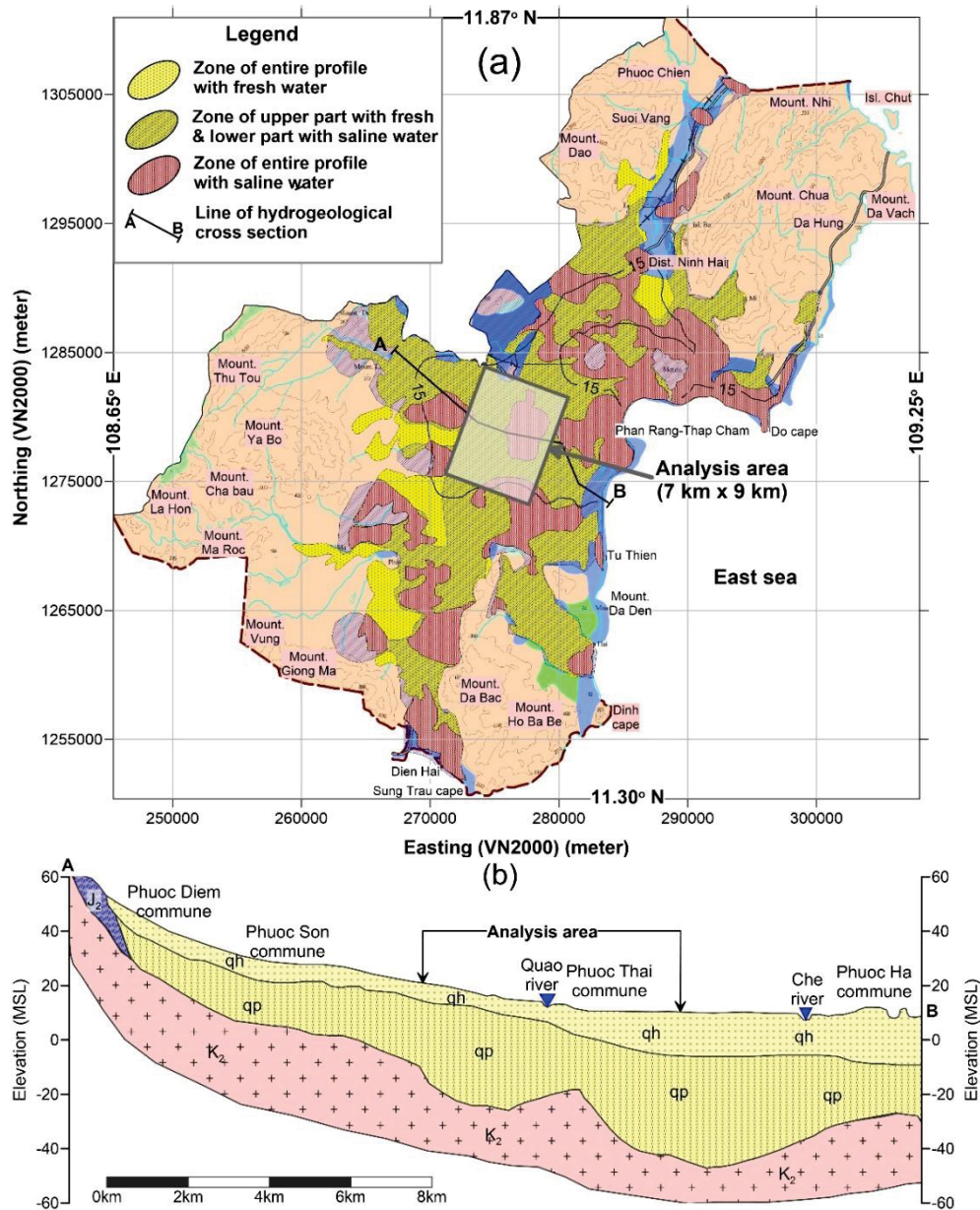


Fig. 2. Area of saline upconing and desalinization analysis (a) and hydrogeological cross-section along with line AB (b)
 Рис. 2. Район анализа засоления и опреснения (a) и гидрогеологический разрез по линии AB (b)

Methods

Dagan–Bear model of saline water upconing

G. Dagan, J. Bear [4] developed an analytical model to determine the saltwater upconing from below saline water to the abstraction wells lain in the upper freshwater part. The aquifer has an upper part of fresh water and a lower part of saline water. The boundary between saline water and freshwater is said to be a horizontal plane and is an abrupt boundary with no transitional mixing. There exists a transition zone between fresh water and saltwater due to the mixing of these two types of water by hydrodynamic dispersion mechanism. This transition zone is also further developed because the abstraction of

the lighter fresh GW above creates a cone of saline intrusion. This assumption of an abrupt boundary between saline water and freshwater is said to be a good approximation for practical conditions and is used in most engineering problems. This boundary represents the average position of the transition zone with 50 % freshwater mixed with 50 % saline water.

Suppose that there is an abstraction point in the upper fresh GW portion lying above saline water (Fig. 3, a). With the notation $\zeta_f(r,t)$ (Fig. 3, b) for freshwater pressure and $\zeta_s(r,t)$ for saline water pressure. The following is an equation (1) describing the boundary surface between the fresh and saline water [4]:

$$\begin{aligned}
 & n \left(\alpha_f \frac{\partial \Phi_f}{\partial t} - \alpha_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} \right) - \alpha_f (\nabla \Phi_f)^2 + \\
 & + \alpha_f (\nabla \Phi_f \cdot \nabla \Phi_s)^2 - \frac{\partial \Phi_f}{\partial z} = 0 \\
 & n \left(\alpha_f \frac{\partial \Phi_f}{\partial t} - \alpha_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} \right) + \alpha_s (\nabla \Phi_f)^2 - \\
 & + \alpha_f (\nabla \Phi_f \cdot \nabla \Phi_s)^2 - \frac{\partial \Phi_s}{\partial z} = 0
 \end{aligned}$$

on the boundary $\zeta=z$. (1)

In which: n is the effective porosity; $\alpha_f = \gamma_f / (K \Delta \gamma)$; $\alpha_s = \gamma_s / (K \Delta \gamma)$; $\Delta \gamma = \gamma_s - \gamma_f$; $\Phi_f = K \zeta_f(x, y, z, t)$; $\Phi_s = K \zeta_s(x, y, z, t)$; γ_f, γ_s are unit weights of fresh and saline water, respectively; K is the hydraulic conductivity.

The determined $\zeta_f(r, t)$ and $\zeta_s(r, t)$ in (1) give the coordinate $\zeta(r, t)$ of the fresh-saline boundary (Fig. 3):

$$\zeta(r, t) = \alpha_s \Phi_s(r, t) - \alpha_f \Phi_f(r, t). \quad (2)$$

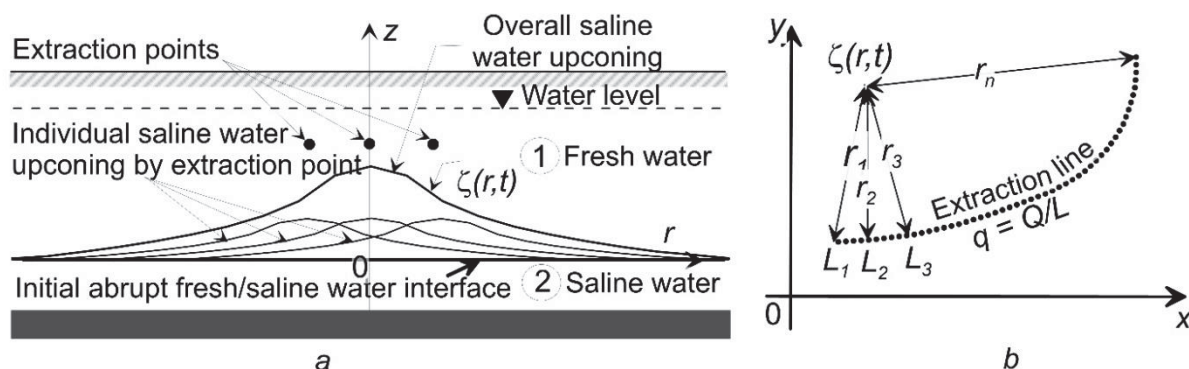


Fig. 3. Saline water upconing superimposition: a) pumping points; b) horizontal well
 Рис. 3. Подъем соленой воды: а) насосные станции; б) горизонтальная скважина

The authors have used method of small perturbations to get $\Phi_f(r, t)$ and $\Phi_s(r, t)$ in (1) and (2) as follows:

$$\begin{aligned}
 \Phi_f(r, t) &= \Phi_f^0(r, t) + \varepsilon \Phi_f^1(r, t) + \varepsilon^2 \Phi_f^2(r, t) + \dots = 0; \\
 \Phi_s(r, t) &= \Phi_s^0(r, t) + \varepsilon \Phi_s^1(r, t) + \varepsilon^2 \Phi_s^2(r, t) + \dots = 0. \quad (3)
 \end{aligned}$$

In which: $\Phi_f^0(r, t)$ and $\Phi_s^0(r, t)$ are corresponding to the steady pressures of $\zeta_f(r, t)$ and $\zeta_s(r, t)$, respectively; the remaining terms are the deviations from the steady values (or average values) with ε characterizing the offsets which mathematically is significantly less than one. Although the method can deal with second-order or higher linearization, the authors have limited the first order linearization in (3) to have:

$$\begin{aligned}
 \zeta(r, t) &= \frac{\gamma_f Q}{2\pi(\gamma_s - \gamma_f) \sqrt{K_r K_z}} \times \\
 & \times \int_0^\infty \left\{ \frac{\cosh[\lambda(a-d)]}{\sinh(\lambda a)} \times \right. \\
 & \left. \times \left[1 - \exp \frac{-\lambda K_z (\gamma_s - \gamma_f) t}{n[\gamma_f \coth(\lambda D) + \gamma_s \coth(\lambda S)]} \right] \right\} J_0(\lambda r) d\lambda. \quad (4)
 \end{aligned}$$

In which: Q is the point pumping rate; K_r and K_z are the vertical and horizontal hydraulic conductivities, respectively; t is the time from pumping beginning; D is the total aquifer thickness; a and b are the thicknesses of fresh and saline water portion, respectively; d is the initial distance from the fresh-saline boundary to the pumping point (Fig. 3, a).

The superimposition principle may be used for dealing with multiple pumping points, by which the overall upconing is (Fig. 3, a):

$$\zeta(r, t) = \sum_{i=1}^n \zeta_i(r, t). \quad (5)$$

In which: i is the numbering of pumping point ($i=1, n$); n is the number of pumping points; and $\zeta_i(r, t)$ is the upconing caused by the pumping point i .

In the case of the horizontal drain, the saline water upconing can be determined by the following line integral (Fig. 3, b):

$$\zeta(r, t) = \int_{L_1}^{L_n} \zeta_q[r(l), t] dl. \quad (6)$$

In which: $\zeta_q[r(l), t]$ is as by (4) with the unit rate (q) of the horizontal drain ($\text{m}^3/\text{day}/1\text{m}$ of length); L_1, L_n are the two ends' coordinates of the curvilinear horizontal drain (expressed in terms of given coordinates x, y); $r(l)$ is the distance (m) from calculation point to a point-well in the drain.

In a word, the overall upconing caused by multiple pumping points and by a pumping line is determined by (5) and (6), respectively. A computer program written in Fortran language had been compiled to perform this analysis.

Dynamic programming (DP) in the determination of groundwater pumping in respect to permissible drawdown in temporally changing recharge

The DP in the determination of GW optimal pumping rates when specified target optimal GW levels are given in terms of space and time by the work of B.A. Makinde-Odusola, M.A. Marino [18]. The target optimal GW level is the GW level which is to be determined by criteria on sustainable environmental maintenance such as the maximal permitted ground surface subsidence due to GW level drawdown in the GW exploitation, or the maximal GW level drawdown corresponding to the sustainable GW exploitation, or the GW level field which does not allow seawater intrusion during the GW exploitation, etc.

the well field of 4 wells is 238 m³/day, or 86,826 m³/y. The annual abstraction amount is equal to 53 % of the annual precipitation. Therefore, during the dry seasons, the abstraction is from the aquifer storage, and during the rainy seasons, the rainwater recharge supplies the abstraction and raises the water level.

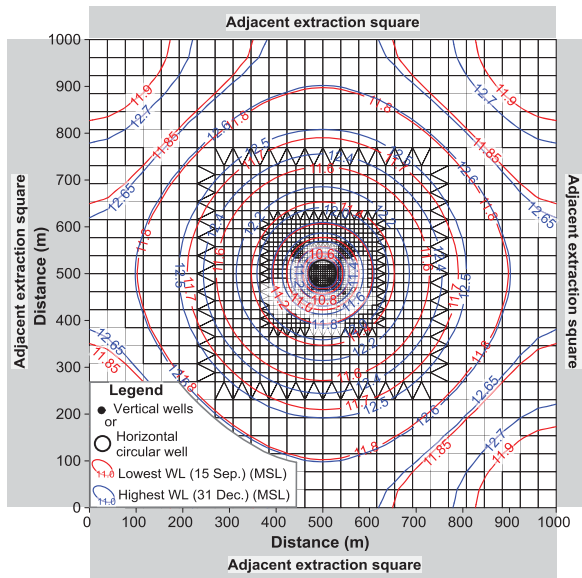


Fig. 5. GW level field due to estimated optimal GW extraction

Рис. 5. Поле уровня ГВ, обусловленное оценкой оптимальной добычи ГВ

The dynamic water level has almost a stable level and has the lowest and the highest level on 15 Sep. and

31 Dec., respectively. Fig. 5 presents the lowest and the highest water level field on 15 Sep. and 31 Dec. at the 5th simulation year with the average initial water level of 13 m (MSL).

Saline water upconing in well field

Upconing to abstraction wells in case of 4 vertical wells and cases of horizontal circular wells of different radii is analyzed for supporting the selection of the abstraction scheme which would ensure that the well does not face salinization from below. The concept is that: 1) in the fresh GW extraction areas, the saline upconing is as far as possible from the wells' filters and the GW is pumped in the upper shallow portion which is replenished by the precipitation during rainy seasons (Fig. 6, a), and 2) in the saline GW extraction areas, the saline GW is abstracted from the above-MSL aquifer portion and in the upper shallow portion which is subsequently replenished by the precipitation during rainy seasons (Fig. 6, b).

Fig. 6, a, c presents the case with four vertical wells and with horizontal circular well, respectively, of the analysis conditions. Six cases of horizontal circular wells with radii 15, 20, 25, 30, 35 and 40 m have been analyzed. The upconing for representative cases of 4 vertical wells, 15-m and 40-m radius circular horizontal wells are presented in Fig. 7 respectively. Fig. 8, a presents saline water upconing height and time to horizontal circular well with different radii, while Fig. 8, b presents the relationship between time of 9-m saline water upconing height and radii of horizontal circular wells which shows a power trend of almost complete regression.

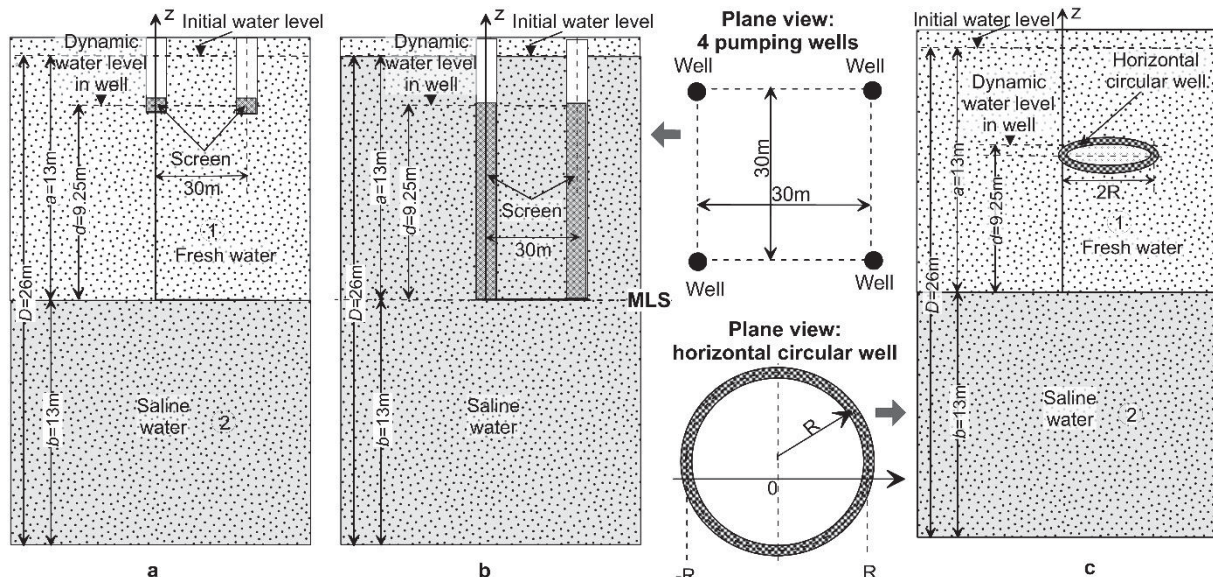


Fig. 6. Plane and section view: four vertical wells and horizontal circular well: a) wells in fresh-saline profile; b) wells in entire saline profile; c) horizontal circular well in fresh-saline profile

Рис. 6. Вид сверху и в разрезе: четыре вертикальные скважины и горизонтальная кольцевая скважина: а) скважины в пресно-солевом профиле; б) скважины по всему солевому профилю; в) горизонтальная кольцевая скважина пресно-солевого профиля

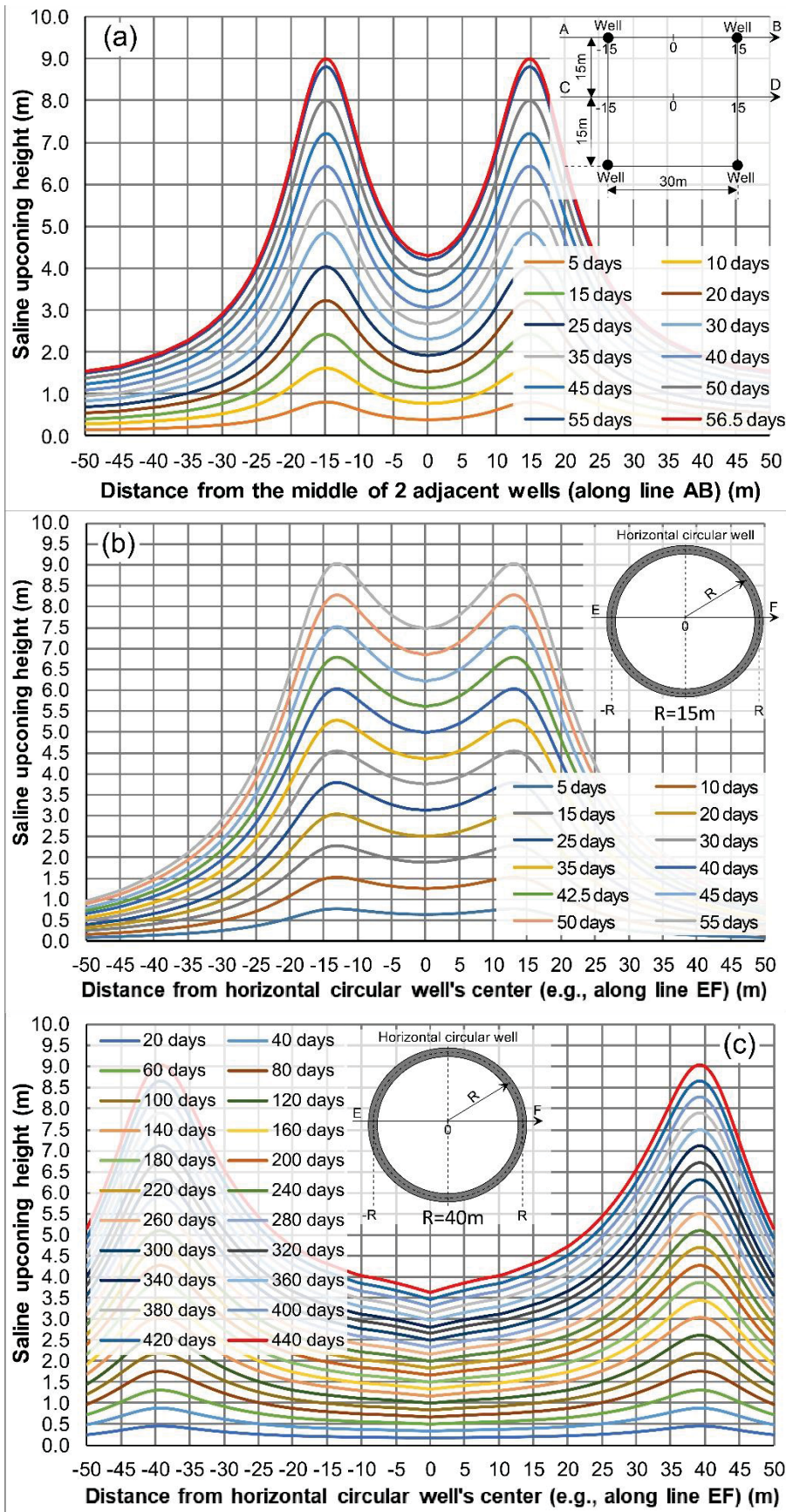


Fig. 7. Saline water upconing to vertical wells (a), to 15-m radius horizontal circular well (b) and to 40-m radius horizontal circular well (c)

Рис. 7. Подъем соленой воды к вертикальным скважинам (a), к горизонтальной кольцевой скважине радиусом 15 м (b) и к горизонтальной кольцевой скважине радиусом 40 м (c)

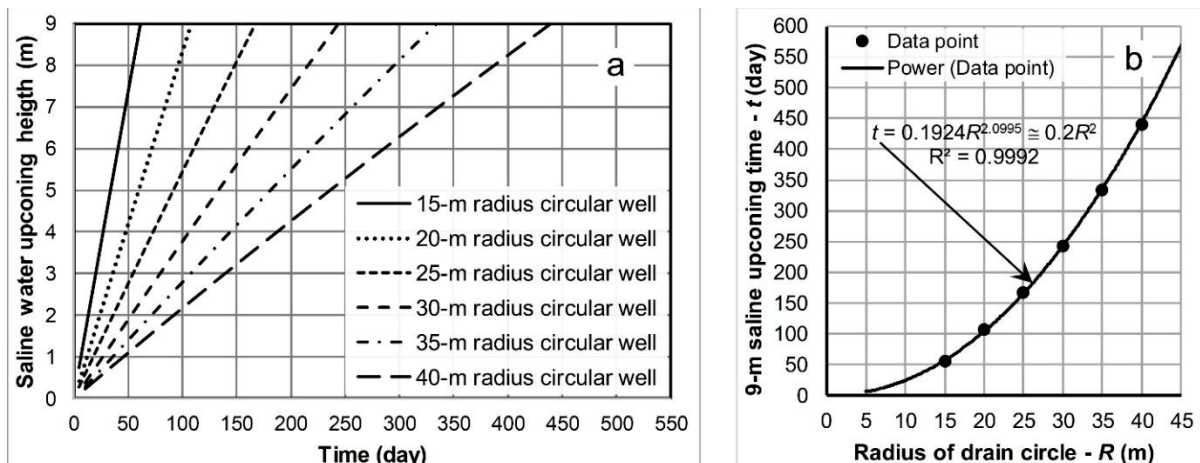


Fig. 8. a) saline water upconing height and time to horizontal circular well with different radii; b) 9-m saline water upconing height time trend

Рис. 8. а) высота и время подъема соленой воды до горизонтальной круглой скважины различного радиуса; б) временной тренд высоты подъема соленой воды до 9 м

Conclusions

The severe drought, the water scatter, and complicated distribution of fresh and saline GW in both space and depth in Ninh Thuan coastal plain require special GW exploitation schemes. The application of DP had provided the temporal GW abstraction rates of the pumping fields in regards to the temporal recharge to GW from the precipitation. The equal GW extractions from the regular extraction areas can eliminate horizontal saline water encroachment on the freshwater abstraction fields, and to dewatering of the saline water in the saline water extraction areas. The GW abstraction schemes by vertical wells would cause saline water upconing to the wells in a relatively short time less than two months. The abstraction scheme by the horizontal circular well can dramatically increase the time the saline water upconing to the well. A 15-m radius horizontal well would double the time of saline water upconing to the well in comparison with the scheme of four vertical wells. The time saline water upconing to the horizontal circular wells is nearly perfectly proportional to the 2nd power of the well radius, or more exactly is nearly equal to a fifth of the 2nd power of the well radius (Fig. 8, b). The GW recharge by precipitation during Sep.–Dec. would replenish the aquifer's upper part both in fresh and saline extraction areas. The GW recharge by precipitation would either push down the saline upconing surface in the

freshwater extraction areas or form a freshwater layer on the top of the saline water extraction areas.

Further investigation and study towards the aquifer's specific yield, effective porosity, site-specific hydraulic conductivity (both vertical and horizontal), dispersivity, and hydrodynamic dispersion are highly recommended during the GW extraction facilities' design and construction stages. It provides data and information necessary for amending and making corresponding modifications in regards to the well radius selection, well depth location, etc. The monitoring of water level and water salinity in depth below the horizontal wells is necessary to be implemented. It helps to predict possible unexpected salinization to take prevention measures. Finally, numerical modeling of salinization in regards to both saline water upconing and horizontal encroachment is very worthwhile to be carried out to get a deeper insight into the transitional saline intrusion of the designed horizontal circular wells.

This paper has been completed within the implementation of the grant research project CSCL24.02/23-24: «Assessment of fresh and saline groundwater in the coastal area of Ninh Thuan–Binh Thuan provinces» and the grant research VAST–FEB RAS project QTRU 02.02/21-22: «Study of geochemical characteristics, groundwater quality and gas geochemistry in Ninh Thuan desert area and adjacent shelf (Vietnam)». The research was carried out as part of Russian governmental program 0211-2021-0012 (no. AAAA-A19-119122090009-2).

REFERENCES

- Köppen W. Das geographische System der Klimate. *Handbuch der Klimatologie*. Berlin, Borntraeger, 1936. Bd. 1, Teil. C.
- Beck H.E., Zimmermann N.E., McVicar T.R., Vergopolan N., Berg A., Wood E.F. Present and future Köppen–Geiger climate classification maps at 1-km resolution. *Sci Data*, 2018, 5:180214. DOI: 10.1038/sdata.2018.214.
- Nguyen Van Hoang, Trinh Hoai Thu, Shakirov R., Tran Thi Thuy Huong, Syrbu N. Estimation of groundwater recharge from rainfall for arid coastal plain of Ninh Thuan province, Vietnam. *Russian Journal of Earth Sciences*, 2022, vol. 22, no. 1, 1001. DOI: 10.2205/2022ES000775.
- Dagan G., Bear J. Solving the problem of interface upconing in a coastal aquifer by the method of small perturbations. *J. Hydraul Res*, 1968, vol. 6, no. 1, pp. 15–44.
- Bear J., Cheng A.H.-D., Sorek S., Ouazar D., Herrera I. *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers: Concepts, Methods and Practices*. Dordrecht, Springer, 1999. 627 p.
- Emikh V.N. Mathematical models of groundwater flow with a horizontal drain. *Water Resources*, 2008, vol. 35, no. 2, pp. 205–211.
- Zhan H., Zlotnik V.A. Groundwater flow to horizontal and slanted wells in unconfined aquifers. *Water Resour. Res.*, 2002, vol. 38, no. 7, pp. 1–11.
- Kapranov Yu.I., Emikh V.N. Boundary problem for drainage in an infiltration fringe of fresh subsoil water over salt waters. *Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.*, 2004, vol. 45, no. 5, pp. 79–93.

9. Emikh V.N. Fresh groundwater over salt groundwater. *Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.*, 2006, vol. 47, no. 6, pp. 64–77.
10. Haitjema H.M. An analytic element model for transient axisymmetric interface flow. *J. Hydrol.*, 1991, vol. 129, no. 1–4, pp. 215–244.
11. Nguyen Van Hoang, Vu Dinh Hung, Nguyen Thanh Cong. Study on saltwater upconing from below to groundwater abstraction wells. *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 2018, vol. 34, no. 1, pp. 91–103.
12. Dongmin S., Perry W. Seawater upconing under a pumping horizontal well in a confined coastal aquifer. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 20–29. DOI: 10.19080/IJESNR.2017.02.555579.
13. Nguyen Van Hoang, Nguyen Thanh Cong, Quach Hoang Hai, Tran Van Quang. Study on groundwater abstraction by horizontal drains for minimization of saltwater upconing from below. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 2018, vol. 40, no. 4, pp. 341–353. DOI: 10.15625/0866-7187/40/4/13103.
14. Karmon I., Panacharoensawad E., Watson M. Quantifying a new horizontal well gas anchor performance. *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium*, Oklahoma City, Oklahoma, USA, April 2019. DOI: 10.2118/195198-MS.
15. Bortone I., Erto A., Di Nardo A., Santonastaso G.F., Chianese S., Musmarra D. Pump-and-treat configurations with vertical and horizontal wells to remediate an aquifer contaminated by hexavalent chromium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, vol. 235, art. no. 103725. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2020.103725.
16. Basant Ya., Rushton K.R. Role of horizontal bores in improving the yield of large diameter wells in low permeability aquifers. *Sustain. Water Resour. Manag.*, 2022, vol. 8, no. 75. DOI: 10.1007/s40899-022-00660-x.
17. Collins S., Bakker M., Daffner Th., Triller F., Kacimov A. Review: horizontal, directionally drilled and radial collector wells. *Hydrogeology Journal*, 2022, no. 30, pp. 329–357. DOI: 10.1007/S10040-021-02425-w.
18. Makinde-Odusola B.A., Marino M.A. Optimal control of groundwater by the feedback method of control. *Water Resour. Res.*, 1989, vol. 25, no. 6, pp. 1341–1352. DOI: 10.1029/WR025i006p01341.
19. Culver T.B., Shoemaker C.A. Dynamic optimal control for groundwater remediation with flexible management periods. *Water Resour. Res.*, 1992, vol. 28, no. 3, pp. 629–641. DOI: 10.1029/91WR02826.
20. Nguyen Van Hoang, Tong Ngoc Thanh, Nguyen Duc Roi, Trieu Duc Huy, Tong Thanh Tung. Potential for the desalination of a brackish groundwater aquifer under a background of rising sea level via salt intrusion prevention river gates in the coastal area of the Red River Delta, Vietnam, Vietnam. *Environment, Development and Sustainability*, 2017, vol. 20, no. 6, pp. 2747–2771. DOI: 10.1007/s10668-017-0014-x.
21. Todd D.K. *Groundwater hydrology*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1959. 652 p.
22. Drobnokhod N.I., Yazvin L.S. Borevsky B.V. *Otsenka zapasov podzemnykh vod* [Estimation of groundwater reserves]. Kiev, Vysshaya shkola Publ., 1982. 301 p.

Received: 2 November 2022.

Reviewed: 1 March 2023.

Information about the authors

Nguyen Van Hoang, Dr. Eng., associate professor, high ranking researcher, Institute of Geological Sciences, Institute of Geological Sciences – Vietnam Academy of Science and Technology.

Trinh Hoai Thu, Dr. Eng., head of laboratory, Institute of Marine Geology and Geophysics – Vietnam Academy of Sciences and Technology.

Renat B. Shakirov, Dr. Sc., associate professor, deputy director for research, Ilichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS.

Nadezhda S. Syrbu, Cand. Sc., head of laboratory, Ilichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS.

Tran Thi Thuy Huong, MSc., Institute of Marine Geology and Geophysics – Vietnam Academy of Sciences and Technology.

Natalya S. Lee, researcher, Ilichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS.

УДК 628.12

ГОРИЗОНТАЛЬНЫЕ КОЛЬЦЕВЫЕ НАСОСНЫЕ СКВАЖИНЫ ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ ЗАБОРА СОЛЕННОЙ ВОДЫ: МЕРА ПО ОСВОЕНИЮ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ДЛЯ КЛИМАТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ТРОПИЧЕСКОЙ САВАННЫ НИНЬТХУАН, ВЬЕТНАМ

Нгуен Ван Хоанг¹,
n_v_hoang_vdc@yahoo.com

Тинь Хоа Тху²,
hoaithu0609@hotmail.com

Шакиров Ренат Белалович³,
ren@poi.dvo.ru

Сырбу Надежда Сергеевна³,
syrbu@poi.dvo.ru

Тран Тхи Тхуи Хуонг²,
thuyhuong7th@gmail.com

Ли Наталья Сергеевна³,
lee@poi.dvo.ru

¹ Институт геологических наук Вьетнамской академии наук и технологий,
Социалистическая республика Вьетнам, 10.000, г. Ханой, ул. Чуа Ланг, 84.

² Институт морской геологии и геофизики Вьетнамской академии наук и технологий,
Социалистическая республика Вьетнам, 10.000, г. Ханой, ул. Хоанг Куок Вьет, 18.

³ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690004, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

Актуальность. Южный центральный регион Вьетнама, включая провинцию Ниньтхуан, имеет тропический климат саванны и сильно страдает от засухи и засоления воды. В последние годы провинция Ниньтхуан столкнулась с сильными засухами из-за увеличения частоты и интенсивности экстремальных погодных условий, нехватки воды и солености грунтовых вод. Распределение пресных и соленых грунтовых вод на равнине Ниньтхуан имеет три зоны: 1) зона всего профиля со свежими грунтовыми водами; 2) зона верхнего профиля со свежими грунтовыми водами и нижнего профиля с засоленными грунтовыми водами и 3) зона всего профиля с засоленными грунтовыми водами. Отводящие сооружения подземных вод в первой зоне уязвимы к засолению из-за окружающей соленой воды, а во второй зоне уязвимы к восходящей соленой воде снизу.

Основная цель исследования: определить оптимальную откачку грунтовых вод с учетом заданного снижения уровня воды, показать, что горизонтальные кольцевые скважины оптимальны для минимизации подъема соленой воды, определить зависимость между высотой подъема соленой воды и радиусом горизонтальной скважины.

Объекты: климат тропической саванны, прибрежная равнина, пресные и соленые грунтовые воды, водоносный горизонт с пресной водой в верхнем профиле и соленой водой в нижнем профиле, кольцевые скважины под грунтовыми водами, подъем соленой воды.

Методы: метод конечных элементов, динамическое программирование, модель подъема соленой воды Дагана–Беара, принцип наложения при работе с несколькими точками откачки для определения общего восходящего потока соленой воды.

Результаты. Проанализированы различные схемы откачки воды как вертикальными скважинами, так и горизонтальными кольцевыми скважинами разного радиуса для забора соленой воды. Определено время подъема солевой массы на высоту во всех альтернативных схемах. Получена очень хорошая кривая регрессии зависимости между временем поступления соленой воды в горизонтальные круглые скважины и радиусами круглых скважин. Результаты анализа чрезвычайно полезны при проектировании скважины с точки зрения минимизации подъема соленой воды.

Ключевые слова:

Тропический климат саванны, подъем соленой воды, динамическое программирование, конечный элемент, горизонтальная кольцевая скважина.

Работа выполнена в рамках гранта CSCL 24.02/23-24: «Оценка состояния пресных и соленых подземных вод в прибрежной зоне провинций Ниньтхуан–Биньтхуан» и проекта VAST–ДВО РАН QTRU 02.02/21-22: «Изучение геохимических характеристик, качества подземных вод и геохимии газа в районе пустыни Ниньтхуан и прилегающего шельфа (Вьетнам)». Исследование проводилось в рамках государственной программы Российской Федерации 0211-2021-0012 (№ AAAA-A19-119122090009-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Köppen W. Das geographische System der Klimate // Handbuch der Klimatologie. – Berlin: Borntraeger, 1936. Bd. 1, Teil. C.
- Beck H.E., Zimmermann N.E., McVicar T.R., Vergopolan N., Berg A., Wood E.F. Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution // *Sci Data*. – 2018. – 5:180214. DOI: 10.1038/sdata.2018.214.
- Nguyen V.H., Trinh T., Shakirov R., Tran T.T. Huong, Syrбу N. Estimation of groundwater recharge from rainfall for arid coastal plain of Ninh Thuan province, Vietnam // *Russian Journal of Earth Sciences*. – 2022. – V. 22. – № 1. – P. 1001. DOI: 10.2205/2022ES000775.
- Dagan G., Bear J. Solving the problem of interface upconing in a coastal aquifer by the method of small perturbations // *J. Hydraul Res.* – 1968. – V. 6. – № 1. – P. 15–44.
- Bear J., Cheng A.H.-D., Sorek S., Ouazar D., Herrera I. Seawater intrusion in coastal aquifers: concepts, methods and practices. – Dordrecht: Springer, 1999. – 627 p.
- Emikh V.N. Mathematical models of groundwater flow with a horizontal drain // *Water Resources*. – 2008. – V. 35. – № 2. – P. 205–211.
- Zhan H., Zlotnik V.A., Groundwater flow to horizontal and slanted wells in unconfined aquifers // *Water Resour. Res.* – 2002. – V. 38. – № 7. – P. 1–11.
- Kapranov Yu.I., Emikh V.N. Boundary Problem for Drainage in an Infiltration Fringe of Fresh Subsoil Water over Salt Waters // *Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* – 2004. – V. 45. – № 5. – P. 79–93.
- Emikh V.N. Fresh groundwater over salt groundwater // *Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* – 2006. – V. 47. – № 6. – P. 64–77.
- Haitjema H.M. An analytic element model for transient axisymmetric interface flow // *J. Hydrol* – 1991. – V. 129. – № 1–4. – P. 215–244.
- Nguyen Van Hoang, Vu Dinh Hung, Nguyen Thanh Cong. Study on saltwater upconing from below to groundwater abstraction wells // *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*. – 2018. – V. 34. – № 1. – P. 91–103.
- Dongmin S., Perry W. Seawater upconing under a pumping horizontal well in a confined coastal aquifer // *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources* – 2017. – V. 2. – № 1. – P. 20–29. DOI: 10.19080/IJESNR.2017.02.555579.
- Nguyen Van Hoang, Nguyen Thanh Cong, Quach Hoang Hai, Tran Van Quang. Study on groundwater abstraction by horizontal drains for minimization of saltwater upconing from below // *Vietnam Journal of Earth Sciences*. – 2018. – V. 40. – № 4. – P. 341–353. DOI: 10.15625/0866-7187/40/4/13103.
- Karmon I., Panacharoensawad E., Watson M. Quantifying a new horizontal well gas anchor performance // *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium*. – Oklahoma City, Oklahoma, USA, April 2019. DOI: 10.2118/195198-MS.
- Bortone I., Erto A., Di Nardo A., Santonastaso G.F., Chianese S., Musmarra D. Pump-and-treat configurations with vertical and horizontal wells to remediate an aquifer contaminated by hexavalent chromium // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2020. – V. 235. – Art. № 103725. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2020.103725.
- Basant Ya., Rushton K.R. Role of horizontal bores in improving the yield of large diameter wells in low permeability aquifers. *Sustain // Water Resour. Manag.* – 2022. – V. 8. – № 75. DOI: 10.1007/s40899-022-00660-x.
- Collins S., Bakker M., Daffner Th., Triller F., Kacimov A. Review: horizontal, directionally drilled and radial collector wells // *Hydrogeology Journal*. – 2022. – № 30. – P. 329–357. DOI: 10.1007/s10040-021-02425-w.
- Makinde-Odusola B.A., Marino M.A. Optimal control of groundwater by the feedback method of control // *Water Resour. Res.* – 1989. – V. 25. – № 6. – P. 1341–1352. DOI: 10.1029/WR025i06p01341.
- Culver T.B., Shoemaker C.A. Dynamic optimal control for groundwater remediation with flexible management periods // *Water Resour. Res.* – 1992. – V. 28. – № 3. – P. 629–641. DOI: 10.1029/91WR02826.
- Nguyen Van Hoang, Tong Ngoc Thanh, Nguyen Duc Roi, Trieu Duc Huy, Tong Thanh Tung. Potential for the desalination of a brackish groundwater aquifer under a background of rising sea level via salt intrusion prevention river gates in the coastal area of the Red River Delta, Vietnam, Vietnam // *Environment, Development and Sustainability*. – 2017. – V. 20. – № 6. – P. 2747–2771. DOI: 10.1007/s10668-017-0014-x.
- Todd D.K. *Groundwater hydrology*. – New York: John Wiley & Sons Inc., 1959. – 652 p.
- Дробноход Н.И., Язвин Л.С., Боровский Б.В. Оценка запасов подземных вод. – Киев: Вища шк., 1982. – 301 p.

Поступила: 02.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 01.03.2023 г.

Информация об авторах

Нгуен Ван Хоанг, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, Институт геологических наук Вьетнамской академии наук и технологий.

Тинь Хоа Тху, доктор технических наук, заведующая лабораторией, Институт морской геологии и геофизики Вьетнамской академии наук и технологий.

Шакиров Ренат Белалович, доктор геолого-минералогических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, Тихоокеанский океанологический институт им. Ильичева ДВО РАН.

Сырбу Надежда Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией, Тихоокеанский океанологический институт им. Ильичева.

Тран Тхи Тхуи Хуонг, научный сотрудник, Институт морской геологии и геофизики Вьетнамской академии наук и технологий.

Ли Наталья Сергеевна, научный сотрудник, Тихоокеанский океанологический институт им. Ильичева ДВО РАН.

УДК 66-9

ПОДГОТОВКА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРОВОДОРОДА НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ X

Девлешова Наталья Алексеевна^{1,2},
natalia.devleshova@gmail.com

Воропаев Александр Александрович²,
voropaevalex99@gmail.com

¹ ООО «Газпромнефть НТЦ»,
Россия, 625048, г. Тюмень, ул. 50 лет Октября, МФК Магеллан.

² Тюменский государственный университет,
Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6.

Актуальность. Флюиды месторождений на территории Российской Федерации обладают высоким содержанием серосодержащих соединений, в частности сероводорода. Ввиду такой особенности многие газо- и нефтедобывающие компании теряют выручку с продажи подобного углеводородного сырья. Содержание сероводорода во флюиде на месторождении X выше 5 мас. %. На данный момент попутный нефтяной газ поставляется на газоперерабатывающий завод по стоимости 2400 р. за 1000 м³, вследствие чего экономическая эффективность рассматриваемого проекта падает. Для решения данной проблемы предложено строительство блока подготовки попутного нефтяного газа до требований системы стандартизации ОАО «Газпром» (СТО Газпром) «Газ горючий, природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам» (089-2010) в рамках реинжиниринга объекта подготовки нефти и газа, что позволит сбывать попутный нефтяной газ по цене 4500 р. за 1000 м³.

Цель: сформировать концепцию повышения рентабельности проекта в рамках реинжиниринга с помощью предложенного решения очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и получения серы из кислого газа.

Методы: поиск и анализ достоинств и недостатков технологий очистки газа, моделирование выбранной технологии в ПО «Hysys» для определенной производительности и получение материального баланса для проектирования установки.

Результаты. Процесс подготовки газа предусматривает сепарацию, блок абсорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и диоксида углерода аминами, блок абсорбционной осушки газа по извлечению меркаптанов и осушке цеолитами NaX (13X) и блок извлечения элементарной серы.

Выводы. В ходе моделирования получена схема аминной очистки газа с параметрами материального баланса, согласующимися с требованиями системы стандартизации ОАО «Газпром» (СТО Газпром) «Газ горючий, природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам» (089-2010). Вследствие чего полученный газ рекомендуется подавать в единую систему газоснабжения. Кислые газы утилизируются при помощи смоделированной установки Клауза.

Ключевые слова:

Серосодержащий газ, аминная очистка газа, реинжиниринг, установка подготовки газа, установка Клауза, моделирование ПО «Hysys», повышение экономической эффективности проекта.

Введение

На месторождении X серосодержание достигает 5 %. В данный момент на объекте подготовки нефти и газа извлеченного серосодержащего флюида происходит сепарация газа от нефти и разделение нефтяной и водной фазы. Отсепарированный газ проходит дополнительную ступень сепарации, где отделяется конденсат. Затем отделенный газ поступает на компрессорную станцию и транспортируется до газоперерабатывающего завода, где газ очищается от сероводорода. Описанный процесс снижает экономическую эффективность проекта за счет продажи газа не в единую систему газа, а в промежуточный газоперерабатывающий завод (ГПЗ). В рамках реинжиниринга объекта поставлена цель сформировать концепцию повышения рентабельности проекта с помощью предложенного решения очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и получения серы из кислого газа.

Анализ технологий очистки газа от сероводорода

Для достижения высокого экономического эффекта проанализированы основные процессы, применяе-

мые для очистки попутно нефтяного газа от сероводорода. Результат представлен в табл. 1. Адсорбционные методы не рассматривались из-за своей малой производительности и высокого исходного содержания сероводорода в газе.

Анализ преимуществ и недостатков методов очистки попутно нефтяного газа от сероводорода:

1. Сиборд-процесс предполагает промывку газа водным раствором (концентрацией 1–3 %) кальцинированной соды. Насыщенный сероводородом раствор подвергают регенерации продувкой воздухом. Последний забирает с собой H₂S, и раствор вновь приобретает свои первоначальные поглощательные свойства. Преимущество этого метода: степень очистки газа достигает 80–90 %, возможность применения двухступенчатой очистки (до 98 %); простота аппарата, компактность, небольшие капитальные затраты и малые операционные затраты. Недостатком является унос воздухом H₂S из регенератора в атмосферу [1–9].
2. Способ с применением раствора поташа включает в себя поглощение H₂S с помощью концентриро-

ванного раствора (15–20 %) поташа (K_2CO_3), регенерацию раствора углекислотой. Такой подход к регенерации придаёт этому способу более интенсивное поглощение сероводорода и отсутствие побочных реакций окисления, вызываемых обыч-

но присутствием воздуха. Недостатками данного метода является наличие источника углекислоты для восполнения потерь и значительный расход пара, в связи с чем увеличиваются капитальные и операционные затраты [1–3, 5, 6, 9].

Таблица 1. Сравнительная таблица методов очистки газа от сероводорода

Table 1. Comparative table of gas purification methods from hydrogen sulfide

| Технология Technology | Капитальные и операционные затраты Capital and operating costs | Очистка газа от H_2S , % Gas purification from H_2S , % | Запрос утилизации газа Gas utilization request | Безопасность и возможность сбыта побочного продукта Safety and marketability of the by-product | Безопасность и доступность реагента Security and availability of reagent |
|--|---|--|---|---|--|
| Сиборд процесс Seaboard process | Низкие затраты Low costs | 98 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | Элементарная сера Elemental sulfur | Кальцинированная сода Soda ash |
| Способ с применением раствора поташа Method using potash solution | Высокие затраты High costs | 98 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | | Поташ, углекислота Potash, carbon dioxide |
| Фенолятный способ Phenolic method | Высокие затраты High costs | 99,8 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | | Фенолят натрия Sodium phenolate |
| Тейлокс процесс Theilox process | Низкие затраты Low costs | 99 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | | Мышьяково-содовый раствор Arsenic-soda solution |
| Полимерные мембраны Polymer membranes | Низкие затраты Low costs | 99 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | | – |
| Этанол-аминовый способ Ethanol-amine method | Низкие затраты Low costs | 100 | Требуется утилизация газов (H_2S+CO_2) Requires gas recovery (H_2S+CO_2) | | Метилдиэтаноламин, метилэтаноламин Methyldiethanolamine, methylethanolamine |

3. Фенолятный способ подразумевает использование водного раствора фенолята натрия в качестве рабочего реагента. Фенолят натрия позволяет разрешить различные практические задачи ввиду гибкости системы. Процесс очистки производится в одну или в две ступени. Преимущества данного способа: степень очистки газа по этой схеме достигает 95 % (также можно использовать двухступенчатую схему очистки до 98 %). Недостатки – совместное поглощение H_2S и CO_2 ; образование коррозии, что подразумевает использование специальной стали для оборудования; специальная сталь приводит к увеличению капитальных затрат [1–3, 5, 6, 9].

4. Тейлокс-процесс использует в качестве поглотителя мышьяково-содовый или мышьяково-аммиачный растворы. Чем выше концентрация раствора, тем больше его поглотительная способность. Преимущества: компактная установка; степень очистки 99 %; небольшой расход реагентов ввиду изученных оптимальных концентраций; низкие затраты. Недостатки: применение ядовитого реагента мышьяка, что снижает безопасность процесса на месторождении [1–3, 5, 6, 9].

5. Полимерные мембраны отличаются тем, что помимо удаления кислых примесей метод может одновременно осушить, отбензинить сырьевой газ и

удалить из него инертные компоненты. Обессеривание газов мембранным методом применяется в тех случаях, когда использование традиционных методов невозможно. Преимущества метода: низкие капитальные и операционные затраты и затраты на строительные-монтажные работы. Недостатки: низкая производительность по газу одной установки (до 150–300 млн м³/год) [1–4, 8, 10, 11].

6. Этанол-аминовый способ использует в качестве рабочего реагента амины (метилдиэтаноламин, моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин), которые обладают основными свойствами, вследствие чего они хорошо реагируют с такими газами, как сероводород и углекислота. Преимущества: высокая степень очистки; возможность селективного извлечения сероводорода и углекислоты; легкая регенерируемость раствора; низкие потери реагента, компактность установки. Недостатки: сравнительно большой расход пара [1–3, 5–7, 9, 10].

После проведенного анализа преимуществ и недостатков технологий наиболее оптимальной схемой очистки попутно нефтяного газа от сероводорода является этанол-аминовый способ ввиду ряда преимуществ, отличающих данный метод от всех остальных. Данную схему можно применять на месторождении ввиду высокой степени очистки полученного газа, который можно подавать в единую систему газоснабжения, компактности установки (на уже эксплуатиру-

емом месторождении есть территориальные ограничения), регенируемости раствора, что позволяет снизить операционные затраты на реагенты. Таким образом, принято решение моделировать схему этанол-аминовой осушки для дальнейшего ее применения на месторождении X.

Результаты и их обсуждение

Установка очистки попутно нефтяного газа производительностью 5 млрд м³/год включает в себя следующие блоки (рис. 1):

- блок абсорбционной очистки ПНГ от сероводорода и диоксида углерода;
- блок адсорбционной осушки ПНГ;
- блок извлечения элементарной серы.

Блок абсорбционной очистки ПНГ от сероводорода обеспечивает:

- прием, сепарацию ПНГ, абсорбцию из ПНГ H₂S и его выдачу на блок адсорбции;
- регенерацию насыщенного раствора МДЭА;
- подпитку МДЭА.

Блок адсорбционной очистки ПНГ от сероводорода и меркаптанов обеспечивает:

- адсорбцию меркаптанов и остаточного сероводорода из ПНГ;
- осушку ПНГ.

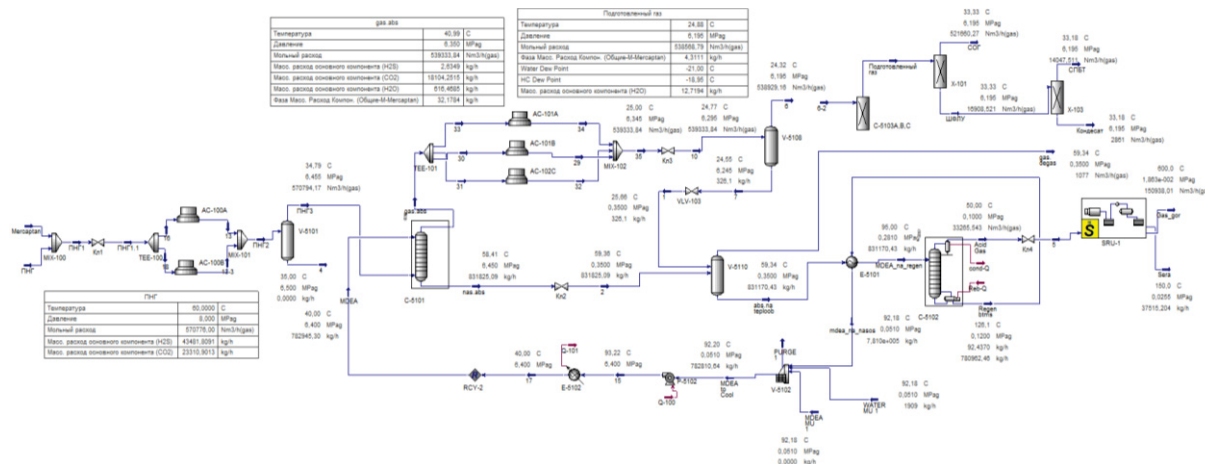


Рис. 1. Технологическая схема подготовки попутно нефтяного газа
 Fig. 1. Technological scheme of associated petroleum gas treatment

Описание технологической схемы блока абсорбции ПНГ

Блок включает в себя следующие стадии:

- абсорбция из ПНГ H₂S и CO₂ 45%-м раствором МДЭА;
- регенерация насыщенного раствора МДЭА;
- рекуперация тепла регенерированного раствора МДЭА.

Поступающий на установку поток с давлением 8,0 МПа и температурой 60 °С дросселируется до 6,5 МПа, охлаждается до 35 °С и поступает на блок абсорбционной очистки в сепаратор, где отделяются

обводненный углеводородный конденсат, и подается в колонну-абсорбер С-5101 (рис. 2), который представляет собой тарельчатый колонный аппарат. В колонном аппарате происходит очистка газа от сероводорода регенерированным 45%-м раствором МДЭА до величины концентрации сероводорода не выше 0,049 г/м³ в очищенном газе. Одновременно из ПНГ абсорбируется двуокись углерода до 1,71 %. Данные показатели удовлетворяют требованиям системы стандартизации ОАО «Газпром» (СТО Газпром) «Газ горючий, природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам» (089-2010). В качестве орошения колонны-абсорбера С-5101 при-

меняется охлажденный регенерированный раствор МДЭА с расходом 751,5 м³/ч и температурой 40 °С.

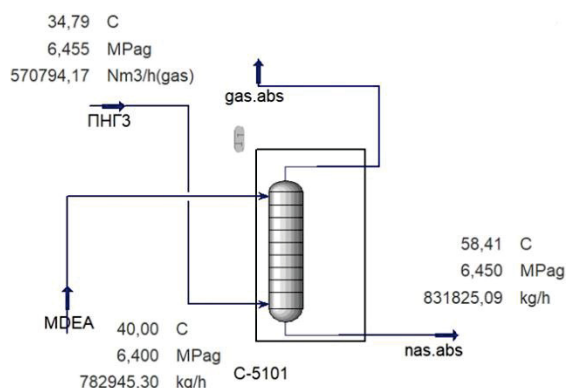


Рис. 2. Колонна-абсорбер

Fig. 2. Absorber column

Влажный газ из верхней части колонны-абсорбера с давлением 6,35 МПа и температурой 41 °С направляет-

ся на блок адсорбционной очистки и осушки. Насыщенный сероводородом раствор МДЭА с температурой 58 °С отводится из нижней части абсорбера С-5101 и направляется в емкость разгазирования для выделения растворенных углеводородов при сбросе давления до 0,35 МПа. Газ дегазации из V-5110 направляется на сжигание на факел кислых газов (рис. 3).

Далее насыщенный раствор МДЭА из емкости разгазирования направляется на регенерацию в десорбер С-5102 (рис. 4). Перед подачей насыщенный раствор МДЭА предварительно подогревается до температуры 95 °С потоком регенерированного раствора МДЭА в кожухотрубчатом теплообменнике амин/амин и затем подается в колонну-десорбер.

Регенерированный раствор МДЭА с низа колонны-десорбера с давлением 0,12 МПа и температурой 126 °С поступает в теплообменник, где остывает до 92 °С. Предусматривается подпитка емкости свежим раствором МДЭА для восполнения потерь из узла хранения и приготовления раствора МДЭА (рис. 5).

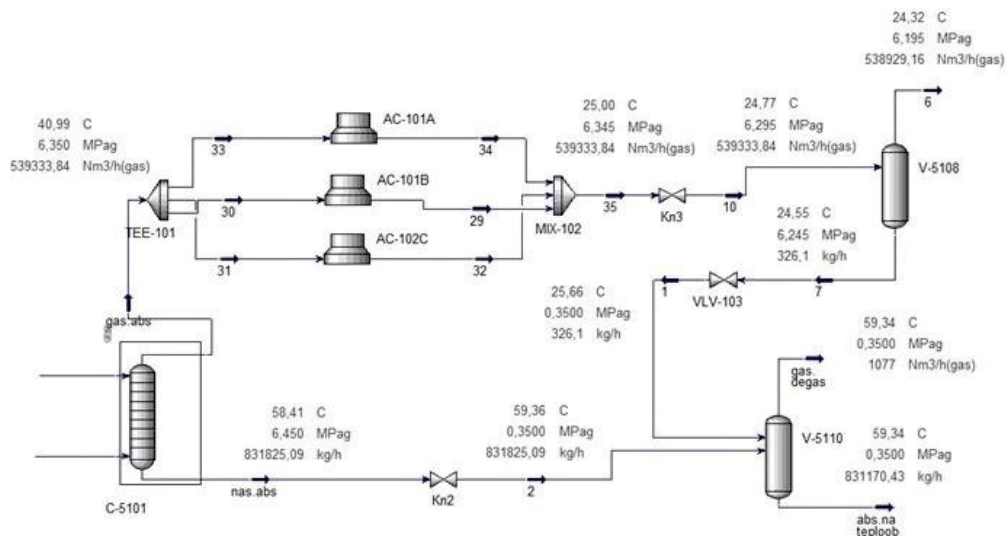


Рис. 3. Схема движения потоков после абсорбции: C-5101 – абсорбционная колонна; TEE-101 – разделитель потоков; AC-101 – аппарат воздушного охлаждения; MIX-102 – смеситель; V-5110, V-5108 – сепаратор; Кл2 – клапан

Fig. 3. Flow scheme after absorption: C-5101 – absorber column; TEE-101 – flow splitter; AC-101 – air cooler; MIX-102 – mixer; V-5110, V-5108 – separator; Кл2 – valve

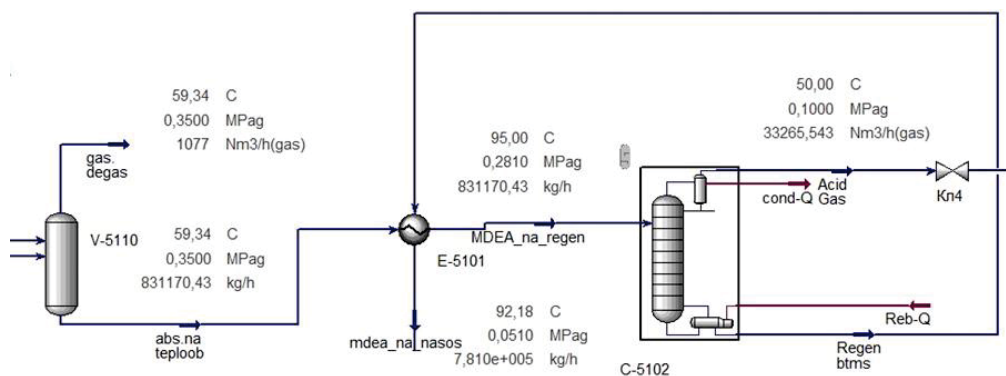


Рис. 4. Колонна-десорбер: V-510 – сепаратор; E-5101 – теплообменник; C-5102 – десорбер; Кл-4 – клапан

Fig. 4. Desorber column: V-510 – separator; E-5101 – heat exchanger; C-5102 – stripping column; Кл-4 – valve

Раствор МДЭА доведенный до 45 % концентрации амина поступает в насос P-5102, и выходит с давлением 6,4 МПа и охлаждается в E-5102 до 40 °С. Полностью подготовленный раствор МДЭА подается в абсорбер.

Показатели газа на выходе после аминовой очистки представлены в табл. 2. Для удовлетворения тре-

бований СТО Газпром содержание сероводорода в газе должно быть не больше 3,9 кг/ч (0,007 г/м³), а мольная доля CO₂ – не больше 2,5 %. В параметрах моделирования изменялись только расходы и концентрации растворов амина, максимально уравнивая результат по содержанию H₂S в очищенном потоке газа до 3 кг/ч.

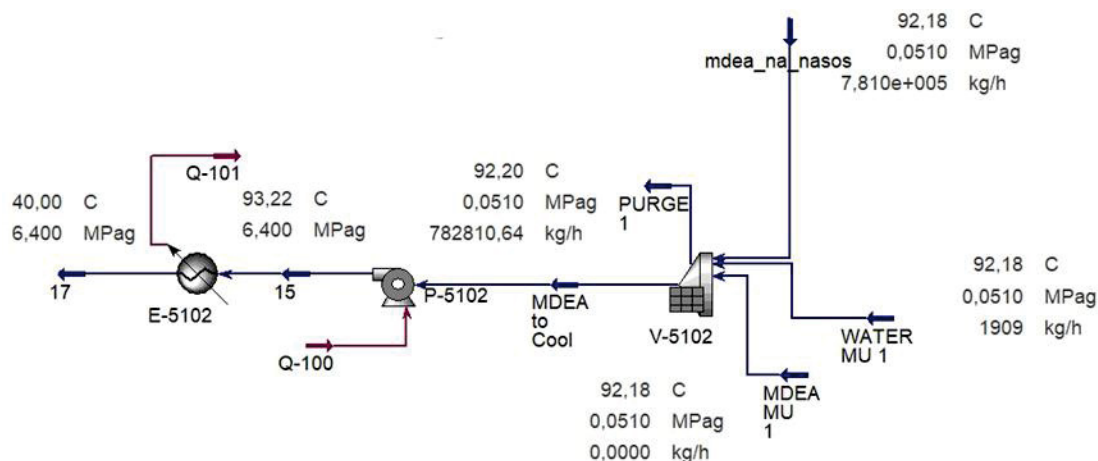


Рис. 5. Подготовка раствора МДЭА: E-5102 – теплообменник; P-5102 – насос; V-5102 – подпитка

Fig. 5. Preparation of MDEA solution: E-5102 – heat exchanger; P-5102 – pump; V-5102 – makeup

Таблица 2. Зависимость содержания сероводорода и углекислого газа в очищенном попутном нефтяном газе от концентрации подаваемых аминов

Table 2. Dependence of the content of hydrogen sulfide and carbon dioxide in the purified associated petroleum gas on the concentration of supplied amines

| MDEA, % в растворе/% in solution | 45 | 36 | 27 | 22,5 | 18 | 9 | 0 |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DEA, % в растворе/% in solution | 0 | 9 | 18 | 22,5 | 27 | 36 | 45 |
| H ₂ S, кг/ч/kg/h | 2,94 | 2,24 | 2,79 | 2,74 | 3,09 | 2,46 | 3,16 |
| CO ₂ , % | 1,71 | 0,83 | 0,5 | 0,43 | 0,38 | 0,35 | 0,3 |
| CO ₂ , кг/ч/kg/h | 18103,6 | 8695,2 | 5224,2 | 4497,1 | 4012,2 | 3632,6 | 3053,9 |
| Расход амина, м ³ /ч/Amine consumption, m ³ /h | 751,6 | 1015 | 1084 | 1085 | 1070 | 991,4 | 991,4 |

Очистка ПНГ от сероводорода и меркаптанов

После колонны-абсорбера насыщенный сероводородом раствор МДЭА с температурой 58 °С отводится из нижней части абсорбера и направляется в емкость разгазирования для выделения растворенных углеводородов при сбросе давления до 0,35 МПа. Газ дегазации направляется на сжигание на факел кислых газов.

После очистки газа от H₂S и CO₂ раствор амина подается на регенерацию, в результате чего из раствора выделяется кислый газ с расходом более 30000 м³/ч. Для его утилизации были рассмотрены несколько вариантов: сжигание в факельной системе, плазмохимический метод и метод Клауса.

1. Сжигание на факеле – при сжигании кислых газов образуется оксид серы, возникает серьезный вопрос об охране труда и здоровья. Оксиды серы разрушают дыхательные пути, поражают растения [12]. Необходим расчет соблюдения ПДК, а также требований безопасности. Также необходим дополнительный поток топливного газа для утилизации кислых газов.
2. Плазмохимический метод позволяет полностью переработать сероводород на серу и водород, экологичен, имеет низкие энергозатраты. Существенным

минусом данной технологии является малая изученность, а действующие установки применялись с расходом кислого газа не больше 1000 м³/ч [13, 14].

3. Метод Клауса – традиционный метод извлечения элементарной серы из H₂S. Выделение элементарной серы осуществляется с помощью реакционной печи, реактора Клауса и конденсатора серы. Данным методом удастся преобразовать 99 % сероводорода в элементарную серу [15–17].

В табл. 3 указаны выбросы после сжигания кислых газов на факеле и на печи дожигания после процесса Клауса. Схема переработки кислого газа в элементарную серу представлена на рис. 6.

Таблица 3. Массовый расход компонентов после печи дожигания

Table 3. Mass flow of components after the afterburner

| Массовый расход компонента, кг/ч Component mass consumption, kg/h | После установки Клауса After Klaus unit | После факельной установки After the flare |
|--|--|--|
| CO | 633 | – |
| CO ₂ | 12420 | 14963 |
| COS | 20 | – |
| SO ₂ | 6400 | 81360 |
| H ₂ S | 1,6 | 1,63 |

Кислый газ с регенерации МДЭА уходит на установку Клауса с давлением 0,06 МПа и температурой 49 °С, мольная доля H₂S составляет 0,855. Кислый газ поступает в реакционную печь вместе с воздухом. Поток кислого газа с воздухом выходит с температурой 1233 °С и попадает в конденсатор серы, который является частью реакционной печи. Охлажденный до 320 °С газ попадает в конденсатор серы, где происходит охлаждение до 170 °С и конденсация серы. Сера, находящаяся в жидкой фазе, попадает в смеситель.

Перед каталитическим преобразователем кислый газ подогревается до 270 °С. В реакторе Клауса катализатором является алюминий, а температура повы-

шается до 328 °С. Поток заходит в конденсатор серы и охлаждается до 170 °С. Далее процесс повторяется и уходит на реактор Клауса второй ступени. После конденсации остаточный поток кислого газа подается на уловитель серы с дополнительным уменьшением температуры на 20 °С. После уловителя серы кислый газ поступает в печь дожига.

Газ горения выходит из печи дожига с температурой 600 °С, расходом 150,9 тыс. м³/ч, концентрацией H₂S 0,011 г/м³, SO₂ 42,34 г/м³, COS 0,134 г/м³, CO₂ 82,287 г/м³.

Из установки Клауса выходит сера с температурой 150 °С, давлением 0,025 МПа и расходом 37512,9 кг/ч.

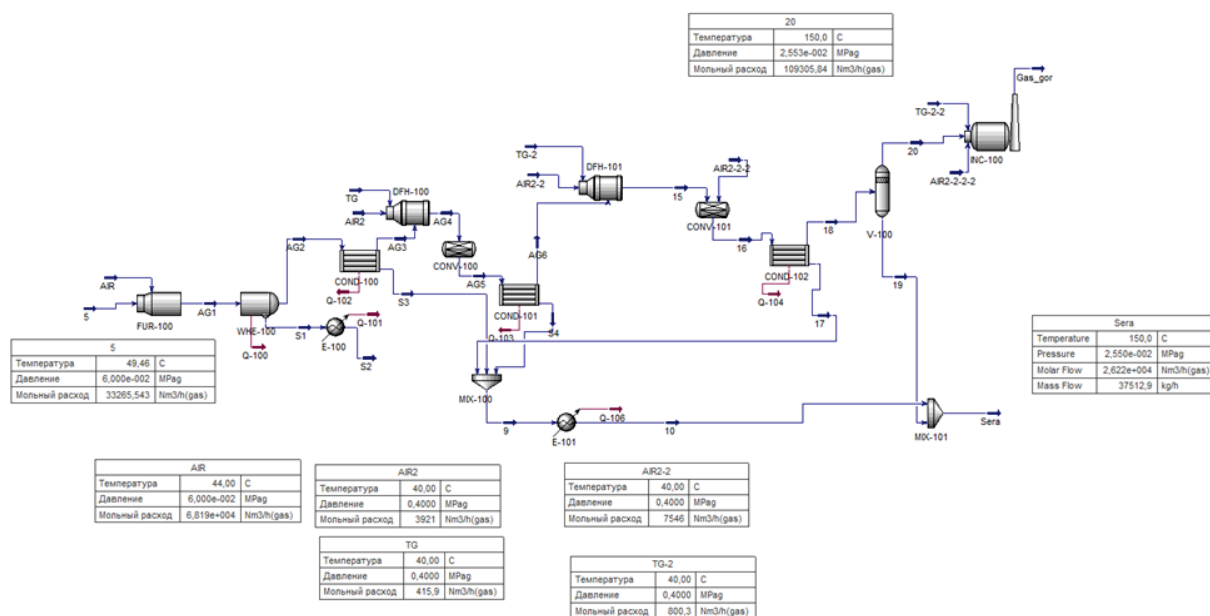


Рис. 6. Технологическая схема получения серы: FUR-100 – реакционная печь; WHE-100 – теплообменник-утилизатор; E-100 – теплообменник; COND-100 – конденсатор серы; DFH-100 – прямой огневой подогреватель; CONV-100 – каталитический преобразователь; MIX – смеситель; V-100 – уловитель серы; INC-100 – печь дожига

Fig. 6. Technological scheme of sulfur production: FUR-100 – reaction furnace; WHE-100 – waste heat exchanger; E-100 – heat exchanger; COND-100 – sulfur condenser; DFH-100 – direct fired heater; CONV-100 – catalytic converter; MIX – mixer; V-100 – sulfur coalescer; INC-100 – incinerator

Описание адсорбционного блока

Газ после отделения от H₂S подается в адсорбер для очистки от меркаптанов (рис. 7). В качестве адсорбента используется наиболее распространенный синтетический цеолит NaX, который обладает высокой динамической емкостью по меркаптанам (90 мг/см³), механической прочностью (2 кг/мм²), низким коэффициентом пыления, незначительно теряет адсорбционную способность после множества циклов регенерации, менее 15 % от изначальной динамической емкости [18]. Концентрация меркаптанов понижается до 0,008 г/м³ в очищенном газе. Адсорберы работают циклически. После осушки и очистки газа содержание воды в газе уменьшается до 12,72 кг/ч, что позволяет достичь точки росы по воде –21 °С. Содержание сероводорода составляет 2,63 кг/ч, или 0,0049 г/м³.

Заключение

Наименьший расход амина – 45 % – показал раствор МДЭА, при этом газ после очистки удовлетворяет требованиям для его сдачи в единую систему газоснабжения. Увеличение содержания ДЭА в растворе приводит к уменьшению CO₂ в очищенном потоке газ до 0,3 %. Однако при повышении содержания CO₂ ухудшается горение кислых газов в печах термической ступени, снижение концентрации реагирующих компонентов уменьшает их конверсию [19, 20]. Это можно заметить и на выходе из установки Клауса. Расход жидкой серы уменьшился на 15 %, с 37000 до 32000 кг/ч. Таким образом, предлагается использовать 45 % раствор МДЭА для очистки ПНГ от сероводорода и CO₂.

При применении метода Клауса выбросы SO₂ после печи дожига уменьшаются до 6400 кг/ч, что в 12,7 раз меньше, чем при сжигании кислого газа на

факеле [21]. Как наиболее изученный и эффективный метод выбран метод Клауса. Процесс Клауса является

основным промышленным методом получения элементарной серы из природного газа [22].

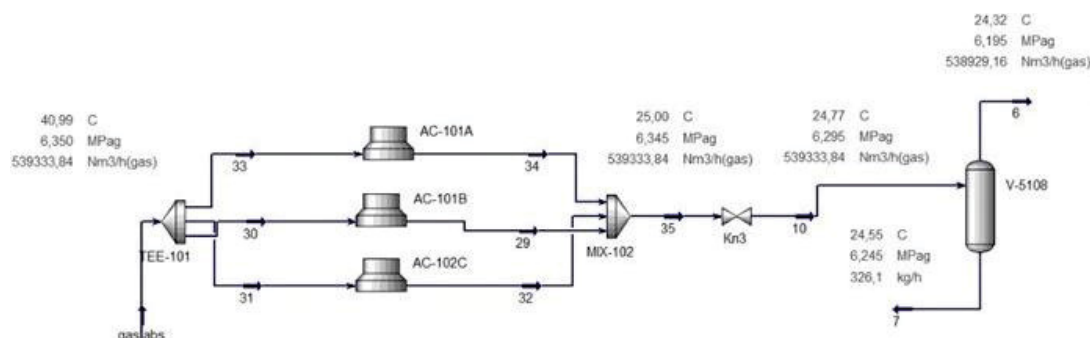


Рис. 7. Схема адсорбционной очистки: TEE-01 – разделитель потоков; AC-101 – аппарат воздушного охлаждения; MIX-102 – смеситель; Кл-3 – клапан; V-5108 – сепаратор

Fig. 7. Scheme of adsorption treatment: TEE-01 – flow splitter; AC-101 – air cooler; MIX-102 – mixer; Кл-3 – valve; V-5108 – separator

Рекомендуется поставлять подготовленный газ в ЕСГ. Требования системы стандартизации ОАО «Газпром» (СТО Газпром) «Газ горючий, природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам» (089-2010) выполняются. Точка росы по воде подготовленного газа -21°C , точка росы по углеводородам ниже – минус 18°C , массовая концентрация сероводорода $0,0049\text{ г/м}^3$, массовая концентрация меркаптановой серы $0,008\text{ г/м}^3$, молярная доля диоксида углерода $1,71\%$.

Таким образом, абсорбционная очистка раствором МДЭА и адсорбционная очистка цеолитами типа NaX обеспечивают очистку ПНГ газа в соответствии с требованиями системы стандартизации ОАО «Газпром» (СТО Газпром) «Газ горючий, природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам» (089-2010). Утилизировать кислые газы решено по технологии Клауса, что позволит производить до $37,5$ тыс. кг/ч жидкой серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кормина Л.А., Лазуткина Ю.С. Технологии очистки газовых выбросов. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2019. – 263 с.
2. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 70 с.
3. Методы очистки коксового газа от сероводорода. Процессы утилизации H_2S . Сорбционные методы (обзор). Ч. 1 / С.Р. Хайруллин, В.В. Кузнецов, Р.А. Батуев, Т.Н. Теряева, Б.Г. Трясунов, Р.Г. Гарифуллин, С.Н. Филимонов, А.В. Сальников, З.Р. Исмагилов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – Т. 143. – № 3. – С. 60–80.
4. Hydrogen sulfide removal from natural gas using membrane technology: a review / Y. Ma, H. Guo, R. Selyanchyn, B. Wang, L. Deng, Z. Dai, X. Jiang // Journal of materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – P. 20211–20240.
5. Seyfiyev F., Abdurahimov S., Hajiyeva I. Purification of associated gases under field conditions // Reliability: Theory and Applications. – 2022. – V. 17. – P. 587–591.
6. Стрижов И.Н., Ходанович И.Е. Добыча газа. – М.; Ижевск: Изд-во Института компьютерных исследований, 2003. – 376 с.
7. Methods and concepts to economically improve sour gas processing by reducing the complexity of the plant / K.K. Özcubukcu, W. Jelinek, J. Finke, W. Hahn // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. – Abu Dhabi, 2020. – P. 1–11.
8. Гелдимурадов А.Г., Ишангульев Г.А., Гараев Г.Т. Подготовка нефтяного газа к дальнейшему потреблению и хранению с применением мембранной технологии // Научный журнал. – 2021. – № 3. – С. 31–33.
9. Insights on cryogenic distillation technology for simultaneous CO_2 and H_2S removal for sour gas fields / Tengku Nur Adibah Tengku Hassan, Azmi Mohd Shariff, Mohd Mu'izzuddin Mohd Pauzi, Mai Syadiah Khidzir, Amiza Surmi // Molecules. – 2022. – V. 27. – P. 1424–1449.
10. Exergy, advance exergy, and exergo-environmental based assessment of alkanol amine- and piperazine-based solvents for natural gas purification / Bilal Kazmi, Syed Ali Ammar Taqvi, Faizan Raza, Junaid Haider, Salman Raza Naqvi, Muhammad Saad Khan, Abulhassan Ali // Chemosphere. – 2022. – V. 307. – № 136001.
11. Copolyimide membranes with improved $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ selectivity for high-pressure sour mixed-gas separation / Garba O. Yahaya, Ali Hayek, Abdulkarim Alsamah, Yasser A. Shalabi, Melhan M. Ben Sultan, Rashed H. Alhajry // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 272. – P. 1–12.
12. Дерябин В.А., Фарафонтнова Е.П. Экология. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 136 с.
13. Шишина А.Г. Мониторинг вредных компонентов при плазмохимической утилизации сероводородсодержащего газа // Экспозиция нефть газ. – 2012. – № 1. – С. 60–64.
14. Высокоэффективные плазменные технологии для нефтяной и газовой промышленности / В.Н. Иванов, Б.М. Никитин, С.И. Брыков и др. // Экспозиция нефть газ. – 2010. – № 1. – С. 13–17.
15. Hydrodesulphurization of petroleum / A. Mohamed Sikkander, K. Kavitha, R. Ramanachiar, V. Anitha, S. Sasikala, C. Sivaraj, T. Niruban Balu, Sangeeta R. Mishra, Khadeja Yasmeen // Petro Chem Indus Intern. – 2022. – V. 5. – P. 137–139.
16. Basic technologies of direct catalytic oxidation of H_2S to sulfur / S.R. Khairulin, M.A. Kerzhentsev, A.V. Salmikov, Z.R. Ismagilov // Journal of Physics: Conference Series: the IX International Russian-Kazakhstan symposium: Coal chemistry and ecology of Kuzbass. – Kemerovo, 2021. – V. 1749. – P. 12027.
17. Liquid scavenger vs. fixed bed H_2S adsorbent. Working in harmony or against each other for H_2S removal / Sooi Kim Lim, A. Jenkins, K. Barbuto, M. Crawshaw, W. Brundick, M. Juncker // CORROSION Virtual Conference and Expo. – 2021. – № 16815. – P. 1–10.
18. Пантелеев Д.В., Калименова О.А., Кириллова Г.В. Стендовые испытания цеолитных адсорбентов на ГЗ ООО «Газпром добыча Оренбург» // Академический журнал западной Сибири. – 2015. – № 1. – С. 56–87.
19. Голубева И.А. Газовая сера. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. – 243 с.

20. A multi-objective optimization and sustainability of H₂S conversion into sulfur by claus process using symmetry simulation / Ramsha Jahan, Zulfan Adi Putra, Muhammad Ayoub, Bawadi Abdullah // AIP Conference Proceedings. – Малазия, 2022. – № 2610. – P. 070002-1–070002-6.
21. Abumounshar N., Raj A., Ibrahim S. Novel processes for lean acid gas utilization for sulfur production with high efficiency // Chemical engineering science. – 2022. – V. 248. – P. 117–194.
22. Отчет по обзору рынка серы (комовой, жидкой, гранулированной) в России, СНГ и мире // Infomine. 2022. URL: <http://www.infomine.ru/research/12/91> (дата обращения 28.09.2022).

Поступила: 23.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 11.12.2022 г.

Информация об авторах

Девлешова Н.А., ведущий специалист Блока системного инжиниринга ООО «Газпромнефть НТЦ»; аспирант, лаборант-исследователь лаборатории теории и оптимизации химических процессов, Тюменский государственный университет.

Воропаев А.А., лаборант 2 категории Политехнической школы, Тюменский государственный университет.

UDC 66-9

PURIFICATION OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS WITH HIGH HYDROGEN SULFIDE CONTENT ON THE EXAMPLE OF FIELD X

Natalia A. Devleshova^{1,2},
natalia.devleshova@gmail.com

Alexander A. Voropaev²,
voropaevalex99@gmail.com

¹ Gazpromneft STC LLC,
MFC Magellan, 50 let Oktyabrya street, Tyumen, 625048, Russia.

² Tyumen State University,
6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia.

Relevance. The fluids of the deposits in the Russian Federation have high content of sulfur-containing compounds, in particular, hydrogen sulfide. Due to this feature, many gas and oil companies lose revenue from the sell of such hydrocarbons. The content of hydrogen sulfide in the fluid at the X field is above 5 wt. %. At the moment, associated petroleum gas is supplied at the gas processing plant at a cost of 2400 rubles per 1000 m³, as a result of which the economic efficiency of the project under consideration decreases. To solve this problem, it is proposed to build an associated petroleum gas treatment unit to meet the requirements of the standardization system of PJSC «Gazprom» (STO Gazprom) «Fuel, natural gas supplied and transported through main gas pipelines» (089-2010) as part of the reengineering of an oil and gas treatment facility, which will allow selling associated petroleum gas at a price of 4500 rubles for 1000 m³.

Purpose: to form a concept for increasing the profitability of the project of reengineering using the proposed solution for the purification of associated petroleum gas from hydrogen sulfide and the production of sulfur from acid gas.

Methods: search and analysis of the advantages and disadvantages of gas purification technologies, simulation of the selected technology in the Hysys software for a certain capacity and obtaining material balance for plant design.

Results. Gas preparation includes separation, a unit for absorption purification of associated petroleum gas from hydrogen sulfide and carbon dioxide by amines, a unit for adsorption gas dehydration for the extraction of mercaptans and drying with NaX (13X) zeolites, and a unit for the extraction of elemental sulfur.

Conclusions. In the course of modeling, an amine gas purification scheme was obtained with material balance parameters consistent with the requirements of the standardization system of PJSC «Gazprom» (STO Gazprom) «Fuel, natural gas supplied and transported through main gas pipelines» (089-2010). The resulting gas is recommended to be admitted into a single gas supply system. Acid gases are utilized using a simulated Claus plant.

Key words:

Sour gas, amine gas treatment, reengineering, gas treatment unit, Claus unit, Hysys software modeling, project economic efficiency improvement.

REFERENCES

- Kormina L.A., Lazutkina Yu.S. *Tekhnologii ochistki gazovykh vybrosov* [Technologies for cleaning gas territories]. Barnaul, Alt-STU Publ., 2019. 263 p.
- Mazgarov A.M., Kornetova O.M. *Tekhnologii ochistki poputnogo neflyanogo gaza ot serovodoroda* [Technologies for purification of associated petroleum gas from hydrogen sulfide]. Kazan, Kazan University Publ., 2015. 70 p.
- Khairulin S.R., Kuznetsov V.V., Batuev R.A., Teryaeva T.N., Tryasunov B.G., Garifullin R.G., Filimonov S.N., Salnikov A.V., Ismagilov Z.R. Methods for purification of coke oven gas from hydrogen sulfide. H₂S recycling processes. Sorption methods (review). P. 1. *Alternative energy and ecology*, 2014, vol. 143, no. 3, pp. 60–80. In Rus.
- Ma Y., Guo H., Selyanchyn R., Wang B., Deng L., Dai Z., Jiang X. Hydrogen sulfide removal from natural gas using membrane technology: a review. *Journal of materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, pp. 20211–20240.
- Seyfiyev F., Abdurahimov S., Hajiyeva I. Purification of associated gases under field conditions. *Reliability: Theory and Applications*, 2022, vol. 17, pp. 587–591.
- Strizhov I.N., Khodanovich I.E. *Dobycha gaza* [Gas production]. Moscow, Izhevsk, Institute of Computer Research Publ., 2003. 376 p.
- Özcubukcu K.K., Jelinek W., Finke J., Hahn W. Methods and concepts to economically improve sour gas processing by reducing the complexity of the plant. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. Abu Dhabi, 2020. pp. 1–11.
- Geldimuradov A.G., Ishangulyev G.A., Garaev G.T. Podgotovka neflyanogo gaza k dalneyshemu potrebleniyu i khraneniyu s primeneniem membrannoy tekhnologii [Preparation of petroleum gas for further consumption and storage using membrane technology]. *Nauchny zhurnal*, 2021, no. 3, pp. 31–33.
- Tengku Nur Adibah Tengku Hassan, Azmi Mohd Shariff, Mohd Mu'izzuddin Mohd Pauzi, Mai Syadiah Khidzir, Amiza Surmi. Insights on cryogenic distillation technology for simultaneous CO₂ and H₂S removal for sour gas fields. *Molecules*, 2022, vol. 27, pp. 1424–1449.
- Bilal Kazmi, Syed Ali Ammar Taqvi, Faizan Raza, Junaid Haider, Salman Raza Naqvi, Muhammad Saad Khan, Abulhassan Ali. Exergy, advance exergy, and exergo-environmental based assessment of alkanol amine- and piperazine-based solvents for natural gas purification. *Chemosphere*, 2022, vol. 307, no. 136001.
- Garba O. Yahaya, Ali Hayek, Abdulkarim Alsamah, Yasser A. Shalabi, Melhan M. Ben Sultan, Rashed H. Alhajry. Copolyimide membranes with improved H₂S/CH₄ selectivity for high-pressure sour mixed-gas separation. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 272, pp. 1–12.
- Deryabin V.A., Farafontova E.P. *Ekologiya* [Ecology]. Yekaterinburg, Ural University Publ., 2016. 136 p.
- Shishina A.G. Monitoring of harmful components in the plasma-chemical utilization of hydrogen sulfide-containing gas. *Exposition oil gas*, 2012, no. 1, pp. 60–64.
- Ivanov V.N., Nikitin B.M., Brykov S.I. Highly efficient plasma technologies for the oil and gas industry. *Exposure oil gas*, 2010, no. 1, pp. 13–17. In Rus.

15. Mohamed Sikkander A., Kavitha K., Ramanachiar R., Anitha V., Sasikala S., Sivaraj C., Niruban Balu T., Sangeeta R. Mishra, Khadeeja Yasmeen. Hydrodesulphurization of Petroleum. *Petro Chem Indus Intern*, 2022, vol. 5, pp. 137–139.
16. Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Salnikov A.V., Ismagilov Z.R. Basic technologies of direct catalytic oxidation of H₂S to sulfur. *Journal of Physics. Conference Series. The IX International Russian-Kazakhstan symposium. Coal chemistry and ecology of Kuzbass*. Kemerovo, 2021. Vol. 1749, pp. 12027.
17. Sooi Kim Lim, Alyn Jenkins, Kristina Barbuto, Michael Crawshaw, William Brundick, Michael Juncker. Liquid scavenger vs. fixed bed H₂S adsorbent. Working in harmony or against each other for H₂S removal. *CORROSION Virtual Conference and Expo*. 2021. No. 16815, pp. 1–10.
18. Panteleev D.V., Kalimenev O.A., Kirillova G.V. Stendovye ispytaniya tseolitnykh adsorbentov na GZ OOO «Gazprom dobycha Orenburg» [Bench tests of zeolite adsorbents at the GZ OOO «Gazprom dobycha Orenburg»]. *Akademicheskii zhurnal zapadnoy Sibiri*, 2015, no. 1, pp. 56–87.
19. Golubeva I.A. *Gazovaya sera* [Gas sulfur]. Moscow, Gubkin Russian State University of Oil and Gas Publ. house, 2015. No. 1, 243 p.
20. Ramsha Jahan, Zulfan Adi Putra, Muhammad Ayoub, Bawadi Abdullah. A multi-objective optimization and sustainability of H₂S conversion into sulfur by claus process using symmetry simulation. *AIP Conference Proceedings*. Malaysia, 2022, № 2610.
21. Abumounshar N., Raj A., Ibrahim S.. Novel processes for lean acid gas utilization for sulfur production with high efficiency. *Chemical engineering science*, 2022, vol. 248, pp. 117–194.
22. Otchet po obzoru rynka sery (komovoy, zhidkoy, granulirovannoy) v Rossii, SNG i mire [Overview of the sulfur market (lumpy, liquid, granulated) in Russia, the CIS and the world]. *Infomine*. 2022. Available at: <http://www.infomine.ru/research/12/91> (accessed 28 September 2022).

*Received: 23 November 2022.
Reviewed: 11 December 2022.*

Information about the authors

Natalia A. Devleshova, lead specialist of the Systems Engineering Block, Gazpromneft STC LLC; postgraduate student, research laboratory assistant, Tyumen State University.

Alexander A. Voropaev, laboratory assistant of the 2nd category, Tyumen State University.

УДК 621.316.1.05

АДАПТИВНОЕ КРАТКОСРОЧНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ АВТОНОМНЫМИ ЭНЕРГОСИСТЕМАМИ МАЛЫХ СЕВЕРНЫХ ПОСЕЛЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ РЕТРОСПЕКТИВНОГО РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

Глазырин Александр Савельевич^{1,2},
asglazyrin@tpu.ru

Боловин Евгений Владимирович^{1,3},
orange@tpu.ru

Архипова Ольга Владимировна²,
arkh82@mail.ru

Ковалев Владимир Захарович^{2,1},
vz_kovalev@mail.ru

Хамитов Рустам Нуриманович^{4,5},
apple_27@mail.ru

Кладиев Сергей Николаевич¹,
kladiev@tpu.ru

Филипас Александр Александрович¹,
filipas@tpu.ru

Тимошкин Вадим Владимирович¹,
timoshkinvv@tpu.ru

Копырин Владимир Анатольевич⁴,
kopyrinva@gmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Югорский государственный университет,
Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

³ ООО ИНТ АО «ЭлеСи»,
Россия, 634021, г. Томск, ул. Алтайская, 161А.

⁴ Тюменский индустриальный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

⁵ Омский государственный технический университет,
Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11.

Актуальность. Построение проблемно-ориентированного инструмента прогнозирования электропотребления малых северных поселений приобретает первостепенное значение для реализации планов развития регионов Арктической зоны и Крайнего Севера. В настоящее время используется большое количество методов прогнозирования электропотребления, включая экспертные, статистические, методы искусственного интеллекта, гибридные и другие. Как правило, отмечается отсутствие универсального метода, одинаково эффективного (по критерию «время счета – точность счета») для основных типов задач прогнозирования потребления электрической энергии. Отмеченное обстоятельство требует проведения исследований в направлении создания вычислительного комплекса: идентификация вычислительных свойств модели электропотребления – построение адекватного метода извлечения информации.

Цель: разработка подхода на основе ретроспективного регрессионного анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии регионально обособленных электротехнических комплексов.

Методы. Подход получения краткосрочного прогноза потребления электроэнергии региональных обособленных электротехнических комплексов базируется на ретроспективном регрессионном анализе. Прогнозная модель, опирающаяся на отклики регионально обособленных электротехнических комплексов, представлена в виде линейной регрессии с внутренним набором функций, образующих ортогональный и ортонормированный базис. При этом получаемая предварительная информация от объекта – отклики регионально обособленных электротехнических комплексов, записывается в виде системы линейных алгебраических уравнений, представленных в матричном виде. Нахождение коэффициентов при базисных функциях проводится с учетом метода наименьших квадратов, а само решение полученных уравнений – на основании метода Качмажа. Проверка работоспособности разработанного подхода проводилась с помощью анализа регрессионных остатков прогнозирования.

Результаты. С помощью адаптивного краткосрочного прогнозирования потребления электроэнергии автономными энергосистемами малых северных поселений на основе методов ретроспективного регрессионного анализа был получен краткосрочный прогноз на интервал упреждения 30 минут.

Выводы. Предложен подход адаптивного краткосрочного прогнозирования потребления электроэнергии автономными энергосистемами малых северных поселений на основе методов регрессионного анализа. Продемонстрировано существенное преимущество разработанного подхода, связанное с тем, что при создании процедуры адаптивного краткосрочного прогнозирования энергопотребления на основе ретроспективного регрессионного анализа производится рациональное совмещение процессов идентификации коэффициентов при базисных функциях и перестраиваемости математической модели нестационарного дискретного стохастического процесса на каждом шаге. Проведен анализ регрессионных остатков прогнозирования откликов региональных обособленных электротехнических комплексов, и подтверждена работоспособность разработанного алгоритма прогнозирования электроэнергии, а также адекватность принятых положений при формировании априорной информации при реализации подхода к краткосрочному прогнозированию стохастического процесса на основе ретроспективного регрессионного анализа.

Ключевые слова:

Автономные энергосистемы, региональные обособленные комплексы, адаптивное прогнозирование, ретроспективный регрессионный анализ, метод наименьших квадратов, метод Качмажа, анализ регрессионных остатков.

Введение

Динамика развития мировой и российской экономики, появление новых приоритетов, как экономических, так и политических [1, 2], стремительное развитие технологий [3–5], а также вопросы национальной безопасности [6] закономерно приводят к изменениям в планировании объемов и структуры производства-потребления электрической энергии (ПЭЭ) на основании прогноза ПЭЭ [7, 8]. В свою очередь, изменения ПЭЭ инициируют необходимость корректировки инфраструктуры комплексов генерации электрической энергии (КГЭЭ) и подходов к построению адаптивных систем управления ими (СУ) [9, 10]. Как следствие, Энергетическая стратегия РФ на период до 2035 года прямо требует «структурной диверсификации» электроснабжения при разумном соотношении «централизованного энергоснабжения и децентрализованного» [9].

На сегодняшний день промышленным потребителям электрической энергии (ЭЭ) с целью устойчивого развития одновременно необходимо оптимизировать оплату за заявленную мощность, снижать энергетическую составляющую в себестоимости продукции, парировать ситуации, которые могут привести к штрафным санкциям, например, перерасход электрической энергии [11, 12]. Развитие обозначенных проблем и подходы к их решению отражены в ряде нормативных актов Российской Федерации, регламентирующих деятельность объектов потребления электрической энергии [13–15] и требующих при их реализации применения аппарата прогноза потребления электрической энергии.

В частности, методическими указаниями по проектированию развития энергосистем, утвержденными приказом Минэнерго РФ от 6 декабря 2022 года № 1286 [13], устанавливаются обязательные требования к формированию долгосрочного (от года до 5 лет) и среднесрочного (от месяца и до нескольких месяцев) прогноза потребления электрической энергии для ЕЭС России, входящих в нее объединенных и территориальных энергосистем, а также изолированных территориальных электроэнергетических систем на территории Российской Федерации. Примером применения долгосрочного прогноза потребления ЭЭ является Схема и программа развития Единой энергетической системы России (СиПР ЕЭС России) [16].

Одновременно действует и приказ Минэнерго РФ от 11 февраля 2019 года № 91 [14], которым определены необходимые показатели прогнозирования потребления ЭЭ и формирования балансов электрической мощности (ЭМ) энергосистемы на календарный год и периоды в пределах года – так называемый среднесрочный. Из указанного документа вытекает, что системный оператор электроэнергетических систем России принимает на себя прогноз баланса ЭМ в отношении территориальных и объединенных энергосистем, входящих в ЕЭС России.

Правилами оптового рынка электрической энергии и мощности, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 27 декабря 2010 № 1172 [15], для участников оптового рынка ЭМ (энергосбытовые предприятия, крупные потребители и поставщики ЭМ) устанавливаются требования в части формирования краткосрочных (суточных) прогнозов потребления ЭЭ и указаны действия при существенном несоответствии прогнозов реальным значениям потребления. В результате краткосрочное прогнозирование потребления ЭЭ для клиентов оптового рынка стало «типовой» операцией. Задача, решаемая при использовании краткосрочного прогнозирования – формирование системным оператором электроэнергетических систем России почасового графика производства электрической энергии. Значимость задачи задает высокие требования к точности прогноза при минимальных затратах времени на осуществление прогнозирования потребления ЭЭ.

Еще один класс электроэнергетических задач, требующих знания прогнозных значений потребления ЭЭ, вытекает из необходимости проектирования оптимальной структуры и состава систем КГЭЭ [17–20] и создания систем предиктивного управления балансом ЭЭ и/или производством-потреблением ЭМ с учетом отраслевых особенностей потребителя энергии [21, 22].

Детализируем этот класс задач на примере вызова современной геополитики – активного освоения Арктической зоны РФ и Российского Крайнего Севера (АЗиКС). Основные аспекты освоения АЗиКС отражены в стратегических документах, касающихся развития Северного морского пути и прилегающих территорий с населением более 10 млн человек [1, 6, 9]. Здесь сконцентрировано более 90 % разведанных запасов нефти и 80 % запасов газа, от 50 до 70 % запасов никеля, кобальта, и других полезных ископаемых [23]. Функционирование жилищно-коммунального комплекса и производства на территории АЗиКС обеспечивается программой «северного завоза», согласно которой необходимо доставлять более 3,1 млн т груза ежегодно. Большая часть от суммарного объема поставок (70 %) составляют горюче-смазочные материалы и другие топливно-энергетические ресурсы [24, 25]. Крайне сложная логистика поставок по «северному завозу» содержит в себе перевалочные базы, энергозатратные виды транспорта (самолет, вертолет), ежегодное построение сезонных дорог (т. н. «зимники»), зависимость от сезонного подъема воды в реках, плечи доставки в сотни километров – в результате сроки доставки могут достигать до 1,5 и более лет. В совокупности это приводит к появлению в АЗиКС регионов децентрализованного производства электрической энергии с себестоимостью, достигающей сотен рублей за кВт*час [26]. В соответствии с [27], совокупности КГЭЭ, входящие в децентрализованные регионы, предложено называть регионально обособленными электротехническими комплексами (РОЭТК). Ис-

следования [27] показывают, что РОЭТК, входящие в АЗиКС, обладают рядом отраслевых особенностей. К ним относится электроснабжение малых северных поселений, которое, как правило, осуществляется КГЭЭ на базе дизельных генераторов с установленной мощностью до 300 кВт.

Специфика жизненного уклада малого северного поселения (сбор и обработка дикоросов, охота, содержание и уход за скотом, отсутствие разницы в характере деятельности между буднями и праздничными и выходными днями, отсутствие регламентированных понятий «рабочий день» и «продолжительность рабочего дня», стихийное определение «начало–конец» рабочего дня) приводит к значительным стохастическим флуктуациям потребляемой мощности, значительному «дрейфу» суточного максимума/минимума по временной оси и целому спектру других существенных отличий от типичных графиков коммунально-бытовой нагрузки [28]. В связи с этим построение проблемно-ориентированного инструмента прогнозирования ПЭЭ малых северных поселений приобретает первостепенное значение для реализации планов развития регионов АЗиКС на базе новых систем энергоэффективного управления объектами децентрализованного электроснабжения.

В настоящее время используется большое количество методов прогнозирования электропотребления, включая экспертные, статистические, методы искусственного интеллекта, гибридные и другие [11, 12, 29]. Проводится работа по адаптации существующих методов к специфике энергопотребления отдельными субъектами электроэнергетики [30–33]. Как правило, отмечается отсутствие универсального метода, одинаково эффективного (по критерию «время счета – точность счета») для основных типов задач прогнозирования потребления электрической энергии. Отмеченное обстоятельство требует проведения исследований в направлении создания вычислительного комплекса: идентификация вычислительных свойств модели электропотребления – построение адекватного метода извлечения информации. Одним из этапов в данном направлении является расширение спектра методов прогноза электропотребления, имеющихся в распоряжении исследователя, и установление вычислительных свойств предлагаемых методов.

В данной работе предложен подход на основе ретроспективного регрессионного анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии с учетом вышеописанной специфики РОЭТК.

Первичный анализ сигналов, поступающих от измерительной системы

В рамках данной работы рассмотрим РОЭТК как некоторую нестационарную сложную многосвязную динамическую систему [34, 35], состоящую из взаимосвязанных подсистем, в которой происходящие физические процессы оказывают синергетическое влияние на отклик всей системы. В качестве этого отклика выступает мгновенное значение энергопотребления в РОЭТК.

Согласно ГОСТ 17657-79 сигналом данных является «форма представления сообщения данных с помощью физической величины, изменение одного или нескольких параметров которой отображает его изменение» [36]. При этом необходимо понимать, что сигналы данных разделены на два вида [36]:

1. Аналоговый сигнал данных – сигнал данных, у которого каждый из представленных параметров описывается функцией времени и непрерывным множеством возможных значений.
2. Цифровой сигнал данных – сигнал данных, у которого каждый из представленных параметров описывается функцией дискретного времени и конечным множеством возможных значений.

Существенной особенностью РОЭТК является непрерывность во времени процессов выработки и потребления электрической энергии со строгим соблюдением баланса, и, соответственно, отклик системы описывается непрерывной функцией времени и может быть представлен аналоговым сигналом. Обеспечить высокие показатели точности прогнозирования энергопотребления при условии минимизации времени на саму операцию прогнозирования можно только с применением современных средств электронной вычислительной техники и при работе с цифровым сигналом данных.

Преобразование исходного аналогового сигнала отклика РОЭТК в цифровой сигнал данных сопряжено с дискретизацией по времени и квантованием по уровню.

Дискретный, или импульсный, сигнал – сигнал, который является неким отображением аналогового сигнала, но получен в определенных последовательных выборочных значениях-отсчетах в соответствующие промежутки времени. Как правило, отсчеты производят через равные промежутки времени – интервалы, или шаги, дискретизации Δt . Необходимо понимать, что выбор шага дискретизации является важной задачей, так как чем меньше шаг, тем более точное описание динамического объекта будет получено, но на это уйдет большее количество вычислительных ресурсов. Однако максимальный шаг дискретизации, согласно теореме Котельникова, не должен превышать значения $\Delta t = 1/(2f_{\max})$, где f_{\max} – частота высокочастотной составляющей сигнала [37]. Иными словами, на каждый цикл колебаний высокочастотной составляющей аналогового сигнала $x(t)$ должно приходиться не менее двух отсчетов. Иначе произойдет эффект маскировки или подмены частот, т. е. низкочастотная и высокочастотная составляющие сигнала будут восприниматься как единая составляющая, что приведет к потере свойств исходного аналогового сигнала.

Далее производится квантование дискретного сигнала для получения цифрового сигнала. Процедура квантования представляет собой разбиения диапазона амплитуды сигнала на определенное количество уровней и округление значений, измеренных во время дискретизации, до ближайшего уровня с определенной точностью.

На основании вышеописанных операций с сигналами можно утверждать, что полный объем информации об исходном аналоговом сигнале отклика РОЭТК утрачен в связи с тем, что:

- при процедуре квантования происходит округление измеренного значения аналогового сигнала с точностью до уровня младшего разряда аналогового цифрового преобразователя (АЦП), т. е. к полезному уровню сигнала добавляется так называемый «шум квантования» [38];
- любая измерительная система будет получать информацию об объекте с конечной погрешностью [39–41]. К полезному уровню сигнала добавляется так называемый «шум датчика» [39–41].

Сопоставительный анализ преимуществ линейной регрессии

Прогнозирование энергопотребления в РОЭТК производится на основе ретроспективного анализа цифровых сигналов, полученных и записанных в виде цифрового массива в ходе длительного эксперимента. Такие цифровые массивы можно представить как таблично-заданные математические функции с равноотстоящими узлами [42]. Успешно выполненное аналитическое описание цифровых массивов позволяет решать многие задачи, такие как параметрическая идентификация, диагностика состояния и прогнозирования, а также способствует успешному решению обратных некорректных задач [43, 44]. Соответственно появляется необходимость выбора подходящего метода описания и возможности применения адаптивных процедур для достижения заданной точности наиболее простым аналитическим выражением [45, 46]. Основной задачей в данном случае является задача приближения (аппроксимации) функций, заданных цифровыми массивами или математическими функциями с равноотстоящими узлами. Аппроксимация функций позволяет исследовать качественные свойства и числовые параметры рассматриваемых объектов путем аналитического описания соответствующих характеристик и их последующего изучения [47].

Под аппроксимацией понимают задачу нахождения для таблично-заданной математической функции с равноотстоящими узлами $f(x)$ более простой приближающей функции $\varphi(x)$ из заданного класса, близкой в определенном смысле к $f(x)$.

Если приближающая функция $\varphi(x)$ при решении задачи аппроксимации проходит точно через равноотстоящие узлы функции $f(x)$, то следует говорить о решении задачи интерполяции. К широко распространенным методам интерполяции следуют отнести интерполяцию каноническими полиномами, полиномами Ньютона и Лангранжа, а также сплайн-интерполяцию [42, 48]. Однако из-за наличия эффектов, связанных с «шумами квантования» и «шумами датчика», построение прогнозирующей модели потребления электроэнергии РОЭТК на основе математических методов интерполяции не является целесообразным.

Если приближающая функция $\varphi(x)$ при решении задачи аппроксимации наилучшим образом приближается к равноотстоящим узлам функции $f(x)$, то следует говорить о решении задачи регрессии [49]. Различают два типа регрессионных моделей [50]:

1. Нелинейные регрессионные модели, которые представляют собой модель вида $y_M(x, k) = \varphi(x, k)$ и не могут быть представлены в виде скалярного произведения

$$y_M(x, k) = \varphi(x_1, \dots, x_n, k_1, \dots, k_n) + \varepsilon = \varphi(\vec{x}, \vec{k}),$$

где k_1, \dots, k_n – параметры регрессионной модели; x_1, \dots, x_n – свободная переменная из пространства \mathbb{R}^n ; n – количество факторов модели; $y_M(x, k)$ – зависимая переменная.

Значения параметров в случае нелинейной регрессии находят, как правило, с помощью одного из методов градиентного спуска, например, алгоритма Левенберга–Марквардта [51]. Основным недостатком нелинейной регрессии является то, что в общем случае компоненты регрессионной модели не образуют ортогонального базиса [52], преимущества применения которого будут описаны далее. Приведение к ортогональному базису в данном случае представляет дополнительную трудность, которую на практике можно решить, например, на основе процедуры ортогонализации Грама–Шмидта [53].

2. Линейная регрессионная модель предполагает, что функция $\varphi(x)$ зависит от параметров k линейно. При этом линейная зависимость от свободной переменной x необязательна, тогда:

$$y_M(x, k) = \varphi(x, k) + \varepsilon = k_0\varphi_0(x) + k_1\varphi_1(x) + k_2\varphi_2(x) + \dots + k_n\varphi_n(x).$$

Разности между фактическими значениями зависимой переменной и восстановленными называются регрессионными остатками [54]. В литературе используются также синонимы: невязки и ошибки.

На основании известных работ К.Ф. Гаусса о нормальном распределении случайной переменной [55] при составлении и дальнейшей настройке регрессионных моделей и достаточно большом окне просмотра откликов РОЭТК необходимо опираться на следующие основные критерии [50, 53]:

1. Математическое ожидание регрессионных остатков откликов РОЭТК должно стремиться к нулю.
2. Дисперсия регрессионных остатков откликов РОЭТК носит равномерный характер.
3. Регрессионные остатки откликов РОЭТК должны быть независимыми.

Метод наименьших квадратов и принципы формирования переобусловленной системы линейных алгебраических уравнений

Следующим вопросом при составлении ретроспективного регрессионного анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии обособленных электротехнических комплексов, является задача идентификации коэффициентов k_0, k_1, \dots, k_n при соответствующих функциях, образующих ортонормиро-

ванный базис. Одним из распространенных способов вычисления коэффициентов при базисных функциях настраиваемой модели, описанной в виде линейной регрессии общего вида, является метод наименьших квадратов (МНК), основоположником которого был К.Ф. Гаусс. При этом необходимо отметить, что МНК корректно работает и при наличии шумовой составляющей измерения сигналов объектов – откликов РОЭТК, если выполняются следующие предпосылки, описанные в [56]:

1. Ошибки наблюдения не имеют систематических составляющих.
2. Дисперсия ошибок наблюдения не зависит от номера наблюдений.
3. Ошибки наблюдения некоррелированы между собой.

Этот вариант трактовки предпосылок, которые должны выполняться при решении задач, хорошо соотносится с вариантом формулировки требований, предъявляемых при анализе регрессионных остатков. В отличие от других известных методов, например метода максимального правдоподобия [57], рассматриваемый в качестве инструмента идентификации коэффициентов МНК обладает существенным преимуществом – отсутствием требований к закону распределения ошибок [58]. Суть МНК основывается на минимизации суммы квадратов отклонений (невязки) регрессионной модели от экспериментально полученных данных – откликов РОЭТК:

$$J(k_i) = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{Mi})^2 = \sum_{i=1}^n (f_i + \varepsilon_i - \varphi_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left[f_i + \varepsilon_i - k_0 \cdot 1 - k_1 \cdot \sin(\omega t_i) - k_2 \cdot \cos(\omega t_i) - \dots - k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_i) - k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_i) \right]^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где целевая функция от суммы квадратов невязок $J(k_i)$; ε_i – невязка между откликами РОЭТК y_i и выходом регрессионной модели y_{Mi} .

Для исследования на экстремум целевой функции от суммы квадратов невязок, зависящей от нескольких аргументов, необходимо найти частные производные по настраиваемым коэффициентам k_i , затем приравнять их к нулю, составить систему уравнений:

$$\frac{\partial J(k_i)}{\partial k_i} = 0; \quad i = \overline{1, n}.$$

Решение рассматриваемой задачи МНК можно представить в матричном виде, что более удобно при работе с данными, поступающими в определенные промежутки времени t_1, t_2, \dots, t_n от измерительной системы, и возможностью их запоминания, замены и стирания, при необходимости. При этом необходимо помнить, что указанные интервалы дискретизации постоянны, т. е. $t_2 = t_1 + \Delta t, t_3 = t_2 + \Delta t, \dots, t_n = t_{n-1} + \Delta t$, где $\Delta t = \text{const}$ – шаг дискретизации измерительной системы. На данном этапе примем допущение, что количество уравнений по крайней мере не меньше, чем количество искомых коэффициентов в прогнозирующей модели. Тогда можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} y(t_1) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_1) + k_2 \cdot \cos(\omega t_1) + \dots + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_1) + k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_1) + \varepsilon_1; \\ y(t_2) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_2) + k_2 \cdot \cos(\omega t_2) + \dots + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_2) + k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_2) + \varepsilon_2; \\ \dots \\ y(t_n) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_n) + k_2 \cdot \cos(\omega t_n) + \dots + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_n) + k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_n) + \varepsilon_n, \end{cases} \quad (2)$$

где ε_i – невязка (погрешность) между откликами РОЭТК $y(t_i)$ и выходом регрессионной модели $y_{M}(t_i)$. Общая погрешность измерения на i -м шаге, которую принята настраиваемая математическая модель неспособна объяснить. В эту погрешность входит три основных компонента [59, 60]: неустранимая погрешность, погрешность метода и вычислительная погрешность, к которой относятся представленные ранее «шум квантования» и «шум датчиков». Если представить невязки на каждом шаге дискретизации в виде матрицы $[\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n] = \boldsymbol{\varepsilon}^T$, то критерий (1) в матричном виде можно записать как:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\varepsilon},$$

а саму систему уравнений (2) как:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{K} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3)$$

где $\begin{bmatrix} y(t_1) \\ y(t_2) \\ \vdots \\ y(t_n) \end{bmatrix} = \mathbf{Y}$ – вектор-матрица откликов РОЭТК; $\begin{bmatrix} 1 & \sin(\omega t_1) & \cos(\omega t_1) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_1) & \cos(n \cdot \omega t_1) \\ 1 & \sin(\omega t_2) & \cos(\omega t_2) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_2) & \cos(n \cdot \omega t_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \sin(\omega t_n) & \cos(\omega t_n) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_n) & \cos(n \cdot \omega t_n) \end{bmatrix} = \mathbf{X}$ – матрица базисных функций;

$\begin{bmatrix} k_0 \\ k_1 \\ \dots \\ k_n \end{bmatrix} = \mathbf{K}$ – вектор-матрица коэффициентов.

Отсюда $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{Y} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{K}$ и $\mathbf{J} = (\mathbf{Y} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{K})^T (\mathbf{Y} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{K})$.

Соответственно, решением является такой вектор \mathbf{K} , который будет удовлетворять условию $\mathbf{J} = \min$. Это достигается с помощью дифференцирования $\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{K}}$ по правилу дифференцирования следа матричной функции, результат приравнивается к нулю с получением следующего:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= (\mathbf{Y} - \mathbf{XK})^T (\mathbf{Y} - \mathbf{XK}) = (\mathbf{Y}^T - \mathbf{K}^T \mathbf{X}^T) (\mathbf{Y} - \mathbf{XK}) = \\ &= \mathbf{Y}^T \mathbf{Y} - \mathbf{K}^T \mathbf{X}^T \mathbf{Y} - \mathbf{Y}^T \mathbf{XK} + \mathbf{K}^T \mathbf{X}^T \mathbf{XK}. \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{K}} &= -\mathbf{X}^T \mathbf{Y} - (\mathbf{YX})^T + \left[\mathbf{X}^T \mathbf{X} + (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^T \right] \mathbf{K} = \\ &= -\mathbf{X}^T \mathbf{Y} - \mathbf{X}^T \mathbf{Y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{XK} = 0. \end{aligned}$$

$$\text{Соответственно } \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{K}} = -2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{XK} = 0.$$

Отсюда

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \mathbf{X}^T \mathbf{XK}, \quad (4)$$

где

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \begin{bmatrix} n \cdot 1 & \sum_{i=1}^n (1 \cdot a) & \sum_{i=1}^n (1 \cdot b) & \dots & \sum_{i=1}^n (1 \cdot c) & \sum_{i=1}^n (1 \cdot d) \\ \sum_{i=1}^n (a \cdot 1) & \sum_{i=1}^n (a^2) & \sum_{i=1}^n (a \cdot b) & \dots & \sum_{i=1}^n (a \cdot c) & \sum_{i=1}^n (a \cdot d) \\ \sum_{i=1}^n (b \cdot 1) & \sum_{i=1}^n (b \cdot a) & \sum_{i=1}^n (b^2) & \dots & \sum_{i=1}^n (b \cdot c) & \sum_{i=1}^n (b \cdot d) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^n (c \cdot 1) & \sum_{i=1}^n (c \cdot a) & \sum_{i=1}^n (c \cdot b) & \dots & \sum_{i=1}^n (c^2) & \sum_{i=1}^n (c \cdot d) \\ \sum_{i=1}^n (d \cdot 1) & \sum_{i=1}^n (d \cdot a) & \sum_{i=1}^n (d \cdot b) & \dots & \sum_{i=1}^n (d \cdot c) & \sum_{i=1}^n (d^2) \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n (1 \cdot y(t_i)) \\ \sum_{i=1}^n (\sin(\omega t_i) \cdot y(t_i)) \\ \sum_{i=1}^n (\cos(\omega t_i) \cdot y(t_i)) \\ \dots \\ \sum_{i=1}^n (\sin(n \cdot \omega t_i) \cdot y(t_i)) \\ \sum_{i=1}^n (\cos(n \cdot \omega t_i) \cdot y(t_i)) \end{bmatrix}.$$

$a = \sin(\omega t_i), b = \cos(\omega t_i), c = \sin(n \cdot \omega t_i), d = \cos(n \cdot \omega t_i);$

Видно, что $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ является матрицей Грамма. Исходя из известных свойств матрицы Грамма [53] можно утверждать, что полученная матрица $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ симметричная и положительно определенная. Таким образом, решение исследуемой системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) (3) существует и единственно, т. е. исследуемая целевая функция имеет унимодальный характер, что является несомненным преимуществом при разработке ретроспективного регрессионного анализа откликов РОЭТК, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии обособленных электротехнических комплексов.

В теории некорректно поставленных задач для борьбы с плохой обусловленностью СЛАУ предлагаются те или иные варианты регуляризации [61]. В данной работе фактором регуляризации является переход к так называемым переобусловленным СЛАУ, в котором количество уравнений много больше количества настраиваемых коэффициентов модели:

$$\begin{cases} y(t_1) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_1) + k_2 \cdot \cos(\omega t_1) + \dots + \\ + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_1) - k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_1) + \varepsilon_1; \\ y(t_2) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_2) + k_2 \cdot \cos(\omega t_2) + \dots + \\ + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_2) - k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_2) + \varepsilon_2; \\ \dots \\ y(t_n) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_n) + k_2 \cdot \cos(\omega t_n) \dots + \\ + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_n) + k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_n) + \varepsilon_n; \\ \dots \\ y(t_m) = k_0 \cdot 1 + k_1 \cdot \sin(\omega t_m) + k_2 \cdot \cos(\omega t_m) \dots + \\ + k_{n-1} \cdot \sin(n \cdot \omega t_m) + k_n \cdot \cos(n \cdot \omega t_m) + \varepsilon_m, \end{cases} \quad (5)$$

где $m \gg n$. Соответственно в матричном виде СЛАУ (5) выглядит аналогично (3), а решение задачи минимизации – аналогично (4) с разницей в размерах и компоновке матриц базисных функций \mathbf{X} и откликов РОЭТК \mathbf{Y} :

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{K}, \quad (6)$$

$$\begin{bmatrix} y(t_1) \\ y(t_2) \\ \vdots \\ y(t_n) \\ \vdots \\ y(t_m) \end{bmatrix} = \mathbf{Y};$$

$$\begin{bmatrix} 1 & \sin(\omega t_1) & \cos(\omega t_1) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_1) & \cos(n \cdot \omega t_1) \\ 1 & \sin(\omega t_2) & \cos(\omega t_2) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_2) & \cos(n \cdot \omega t_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \sin(\omega t_n) & \cos(\omega t_n) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_n) & \cos(n \cdot \omega t_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \sin(\omega t_m) & \cos(\omega t_m) & \dots & \sin(n \cdot \omega t_m) & \cos(n \cdot \omega t_m) \end{bmatrix} = \mathbf{X}.$$

Необходимо отметить, что, несмотря на прямоугольную форму матрицы \mathbf{X} в ходе решения задачи МНК, а именно умножения транспонированной матрицы \mathbf{X}^T на исходную матрицу \mathbf{X} , получается новая квадратная матрица $\mathbf{A} = \mathbf{X}^T \mathbf{X}$, т. е. (6) можно переписать в виде:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \mathbf{A} \mathbf{K}.$$

Процесс перехода от переобусловленной СЛАУ к СЛАУ с эквивалентной квадратной матрицей назовем процессом нормализации СЛАУ. По мнению авторов, успешное проведение нормализации СЛАУ является дополнительным преимуществом при решении рассматриваемой научной задачи.

Проекционный метод решения СЛАУ

В настоящее время существует множество методов решения полученной нормализованной СЛАУ, которые можно условно разделить на следующие группы [62, 63]:

1. Прямые (точные) методы, позволяющие найти решение за определенное количество шагов, к которым относятся метод Гаусса, метод обратной матрицы, метод Крамера, метод прогонки и т. д.
2. Итерационные методы, основанные на использовании повторяющегося процесса поиска решений, состоящего из последовательных приближений. К итерационным методам относятся метод Якоби, метод простой итерации, метод Гаусса–Зейделя, метод релаксации, многосеточный метод и другие.

Для решения нормализованной СЛАУ в рамках задачи МНК для нахождения коэффициентов регрессии при построении ретроспективного регрессионного анализа прямые методы будут неэффективны. Это связано с тем, что для работы с большим количеством данных в условиях ограниченных вычислительных ресурсов цифровых сигнальных процессоров, входящих в РОЭТК, необходимо выделять большие вычислительные мощности, что не всегда является возможным и целесообразным. Еще одним известным недо-

статком прямых методов является накопление интегральной погрешности, связанной с ограниченностью представления данных, что приведет к получению недопустимых ошибок прогнозирования через определенное время. Соответственно в данной работе будут применяться итерационные методы, имеющие сильное свойство – ошибка от формата представления данных [59] имеет либо тенденцию к самоуспокоению, либо как минимум невозрастающий характер. Необходимо понимать, что часть итерационных методов требует обязательной проверки условий обеспечения вычислительной устойчивости, например, метод Якоби, Зейделя и их модификации, и, соответственно, они становятся малопригодными для работы со стохастическими процессами, которыми являются отклики РОЭТК. Другой пласт перспективных итерационных методов решения СЛАУ – проекционные методы, такие как: метод Качмажа, метод подпространства Крылова, алгоритм ортогонализации Арнольди и другие [64, 65]. Перечисленные проекционные методы решения СЛАУ обладают свойством гарантированной устойчивости итерационного процесса, что является существенным преимуществом решения рассматриваемой задачи.

В данной работе для динамической идентификации коэффициентов прогнозирующей модели был применен алгоритм Качмажа.

В классическом виде метод был впервые сформулирован и предложен польским математиком С. Качмажем (Stefan Kaczmarz) для решения систем линейных алгебраических уравнений с квадратными и невырожденными матрицами [66]. На каждой итерации алгоритма используется только одно уравнение системы линейных алгебраических уравнений, но в результате пересчитывается каждая компонента приближенного решения на данной итерации. В общем виде алгоритм работы метода Качмажа можно сформулировать следующим образом:

1. Производится инициализация вектора решения первым приближением: $\mathbf{K}=\mathbf{K}(\mathbf{0})$. В качестве первого приближения зачастую используется нулевой вектор.
2. Рассчитываются нормы строк матрицы системы уравнений: $\|\mathbf{A}\|$.
3. Вычисляется очередной номер проекции: $i(n) = (i \bmod m) + 1, n = 0, \infty$.
4. Для целей обеспечения устойчивости, проверяется, что норма соответствующей проекции не близка к нулю и продолжаются вычисления, иначе переход к новой итерации (пункт 3).
5. Запоминается предыдущее приближение решения и вычисляется новое: $\mathbf{K}_i = \mathbf{K}_{i-1} + \lambda_{i-1} \frac{y_{i-1} - (\mathbf{A}_{i(n)} \cdot \mathbf{K}_{i-1})}{\|\mathbf{A}_{i(n)}\|^2} \mathbf{A}_{i(n)}$.
6. Если решение вычислено с заданной точностью, то выход из цикла; иначе переход к новой итерации (пункт 3).

Экспертный подход к структурированию априорной информации

Проверка работоспособности разработанного подхода на основе ретроспективного регрессионного

анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии с учетом специфики региональных обособленных электротехнических комплексов, проводится на основании анализа экспериментальных данных, полученных в течение нескольких суток при эксплуатации гибридной электростанции тестового северного малого поселения [67]. Состав используемого оборудования гибридной электростанции и основные характеристики данного оборудования приведены в [68].

Необходимо понимать, что с учетом положений системного анализа и известных подходов учета априорной информации [69] следует использовать знание о геометрических или топологических особенностях исследуемой задачи [59]. Следовательно, построение разрабатываемого подхода на основе ретроспективного регрессионного анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии, будет производиться на основе экспертной оценки размерности прогнозирующей модели [70].

В данной работе было принято решение о формировании априорной информации при реализации подхода к краткосрочному прогнозированию стохастического процесса на основе ретроспективного регрессионного анализа. В качестве априорной информации выступают следующие составляющие:

1. Глубина ретроспективного регрессионного анализа стохастического процесса $T_{\text{стох.проц}}$ потребления электроэнергии принимается равной одним суткам. Это связано с общепринятой цикличностью энергопотребления объектов РОЭТК. С учетом того, что информация об энергопотреблении объекта поступает каждую минуту, данный период можно представить в виде 1440 минут (точек), соответственно $T_{\text{стох.проц}}=1 \text{ сутки}=1440 \text{ мин}=8,64 \cdot 10^5 \text{ с}$.
2. При построении ортогонального базиса частота самой низкочастотной гармоники будет приниматься $\frac{1}{4}$ периода стохастического процесса, т. е. $\tilde{f} = \frac{1}{4 \cdot T_{\text{стох.проц}}} = 2,894 \cdot 10^{-6} \text{ Гц}$.
3. Выбор базисных функций будет следующим: $\varphi_0(t)=1$, $\varphi_1(t) = \sin(1 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, $\varphi_2(t) = \cos(1 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, $\varphi_3(t) = \sin(2 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, $\varphi_4(t) = \cos(2 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, $\varphi_5(t) = \sin(3 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, $\varphi_6(t) = \cos(3 \cdot \tilde{\omega} \cdot t)$, где $\tilde{\omega} = 2 \cdot \pi \cdot \tilde{f} = 1,818 \cdot 10^{-5} \text{ рад/с}$.
4. Ширина окна ретроспективного просмотра $T_{\text{окна}}$ принята 120 периодов дискретизации Δt , т. е. $T_{\text{окна}} = 120 \text{ мин} = 7200 \text{ с}$. При формировании переобусловленной СЛАУ количество уравнений системы будет равно ширине окна ретроспективного просмотра $T_{\text{окна}}$. Таким образом, с учетом данного пункта и пункта три количество уравнений в СЛАУ будет равно 120, а искомым неизвестных – 7. При этом необходимо понимать, что в данном случае будет использоваться так называемый стохастический процесс с фиксированной памятью [71].

Важным фактором при построении процедуры адаптивного краткосрочного прогнозирования энергопотребления на основе ретроспективного регресси-

онного анализа является рационализация совмещения процессов идентификации коэффициентов при базисных функциях и перестраиваемости математической модели нестационарного дискретного стохастического процесса на каждом шаге. Данная особенность реализована следующими этапами:

1. На первом шаге адапционного алгоритма происходит заполнение СЛАУ с одним уравнением. На основании этого СЛАУ с учетом МНК и метода Качмажа производится определение коэффициентов при базисных функциях на основе проектирования из любой точки, например, из начала координат пространства коэффициентов на гиперплоскость, определенную этим уравнением.
2. На втором шаге адапционного алгоритма СЛАУ включает в себя два уравнения, при этом первое уравнение получено на текущем (втором) шаге, а второе – уравнение с предыдущего шага. Далее определяются коэффициенты при базисных функциях, но с учетом полученной новой информации на текущем шаге.
3. Далее происходят аналогичные действия, что и на втором этапе, с единственным отличием – количество уравнений СЛАУ становится больше на каждом шаге. Первое уравнение СЛАУ – это уравнение с текущего шага, а уравнения ниже – это уравнения с предыдущих шагов по уменьшению номера шага, соответственно. Такой процесс продолжается до 121 шага, т. е. до окончания ширины окна ретроспективного просмотра $T_{\text{окна}}$.

4. На 121 шаге первое уравнение СЛАУ является уравнением, записанным для текущего шага. Все уравнения ниже, как и ранее, являются уравнениями с предыдущих шагов. Однако в связи с тем, что память о процессе ограничена 120 периодами дискретизации, все уравнения, которые выходят за данный объем, не будут вноситься в составляемое СЛАУ на текущем шаге. Таким образом, уравнение с первого шага теперь не будет входить в СЛАУ для 121 шага.
5. С последующим получением информации на новых шагах происходит этап алгоритма, соответствующего пункту 4.

Обсуждение результатов

Проверка работоспособности разработанного подхода на основе ретроспективного регрессионного анализа, позволяющего производить адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии с учетом специфики региональных обособленных электротехнических комплексов проводилась на основании экспериментальных данных, полученных в течение нескольких суток при эксплуатации гибридной электростанции тестового северного малого поселения. Внешний вид экспериментальных данных – откликов РОЭТК $P_{\text{экс}}$, с учетом получения информации с интервалом в одну минут, представлен на рис. 1.

С помощью разработанного подхода на основе ретроспективного регрессионного анализа были получены оценки прогноза энергопотребления $P_{\text{мод}}$ (рис. 2).

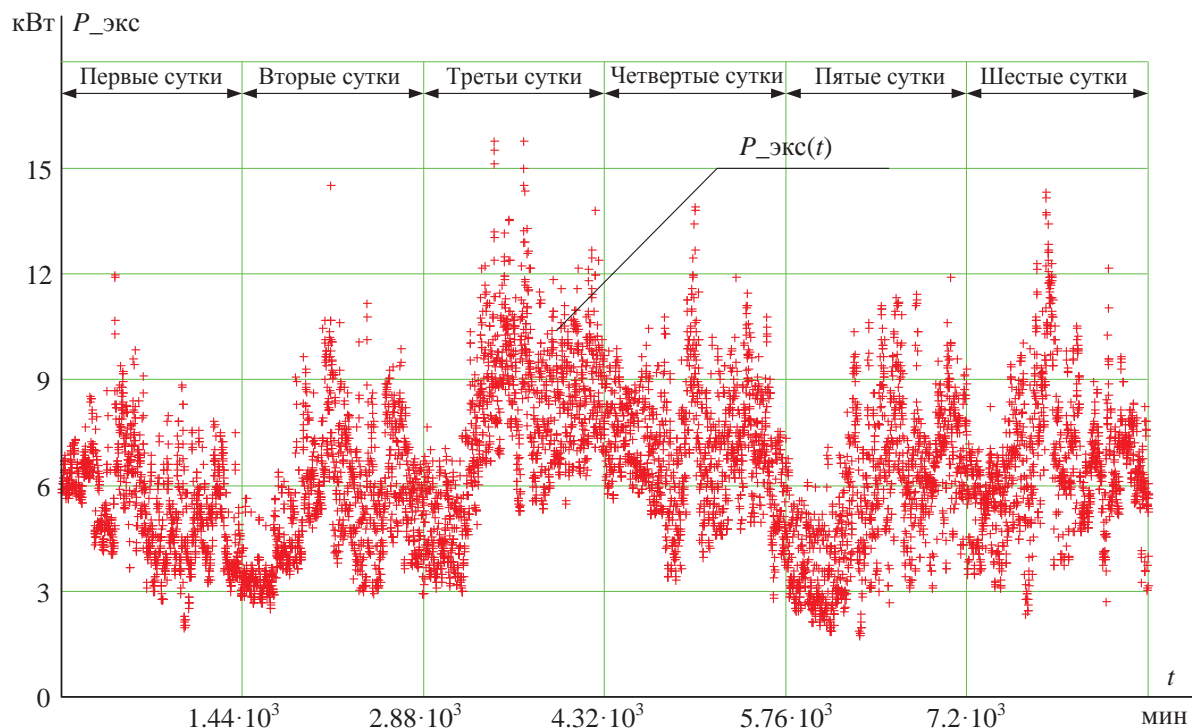


Рис. 1. Экспериментальные данные электропотребления $P_{\text{экс}}(t)$ тестового малого северного поселения, получаемые на протяжении шести суток

Fig. 1. Experimental data of electricity consumption $P_{\text{экс}}(t)$ of the test small northern settlement, obtained over six days

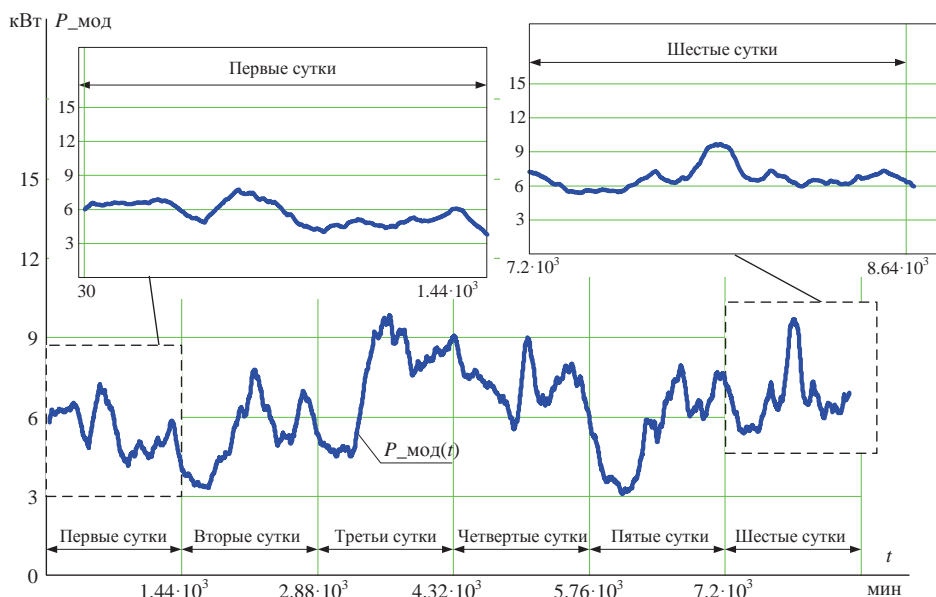


Рис. 2. Оценки прогноза энергопотребления $P_{\text{мод}}(t)$
Fig. 2. Estimates of energy consumption forecast $P_{\text{мод}}(t)$

Необходимо понимать, что подход на основе ретроспективного регрессионного анализа начинает свою работу после получения данных на первых двух шагах о текущем энергопотреблении, т. е. через две минуты после запуска метода. При этом подход выдает первый прогноз на 31 минуте, чем объясняется отсутствие графика до 31 точки на рис. 2. Также необходимо заметить, что информация с объекта была собрана за шестеро суток, что составляет $6 \cdot 1440 = 8640$ точек, но прогнозирование доходит до 8670 точек, что связано с продолжением работы предложенного подхода и прогнозом вперед на 30 точек (рис. 2).

Для понимания адекватной работы адаптивного краткосрочного прогнозирования потребления электроэнергии совместим данные объекта и полученную кривую прогноза (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что характер тренда кривой прогноза энергопотребления практически совпадает с характером тренда экспериментальных данных – откликов РОЭТК (рис. 2), что подтверждает адекватность принятых положений при формировании априорной информации для реализации подхода к краткосрочному прогнозированию стохастического процесса на основе ретроспективного регрессионного анализа.

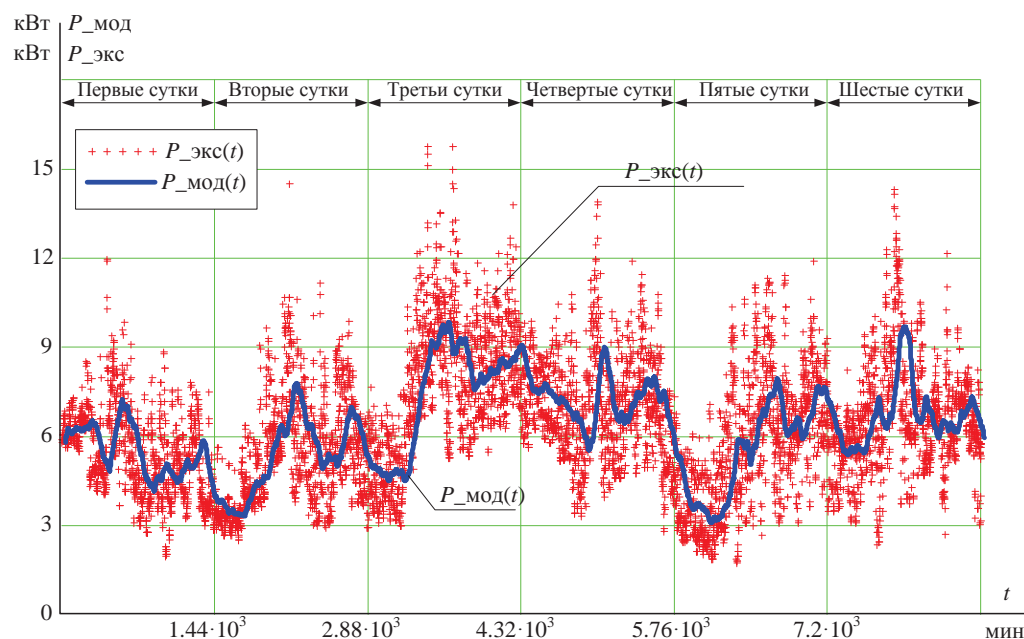


Рис. 3. Данные, полученные от объекта, – отклики РОЭТК $P_{\text{экс}}(t)$, и кривая прогноза энергопотребления $P_{\text{мод}}(t)$
Fig. 3. Data obtained from the object – the feedback of the regionally isolated electrical complexes $P_{\text{экс}}(t)$, and the energy consumption forecast curve $P_{\text{мод}}(t)$

Для оценки адекватности предложенного подхода прогнозирования рассчитаем относительную среднюю интегральную погрешность между кривой прогноза энергопотребления $P_{\text{мод}}$ и данными, полученными от объекта $P_{\text{экс}}$, на всем участке от получения первого прогноза (31 точка) и до последнего момента получения информации от объекта (8640 точка) следующим образом:

$$\delta_p = \frac{\int_{k=31}^{8640} |P_{\text{экс}_k} - P_{\text{мод}_k}| dt}{\int_{k=31}^{8640} |P_{\text{экс}_k}| dt} \cdot 100\%.$$

Средняя интегральная погрешность на всем участке прогноза, с учетом использования в качестве способа

цифрового интегрирования метода левых прямоугольников, составила 20,907 %. Однако для получения полной информации об адекватности регрессионной модели и правильности проведения прогнозирования электропотребления необходимо провести анализ регрессионных остатков прогнозирования. При этом в разделе «Метод наименьших квадратов и принципы формирования переобусловленной системы линейных алгебраических уравнений» данной статьи были сформулированы основные требования к регрессионным остаткам прогнозирования.

Для проверки на соблюдение первых двух критериев воспользуемся визуальным анализом регрессионных остатков прогнозирования $\varepsilon_{\text{прог}}(t)$, представленных на рис. 4.

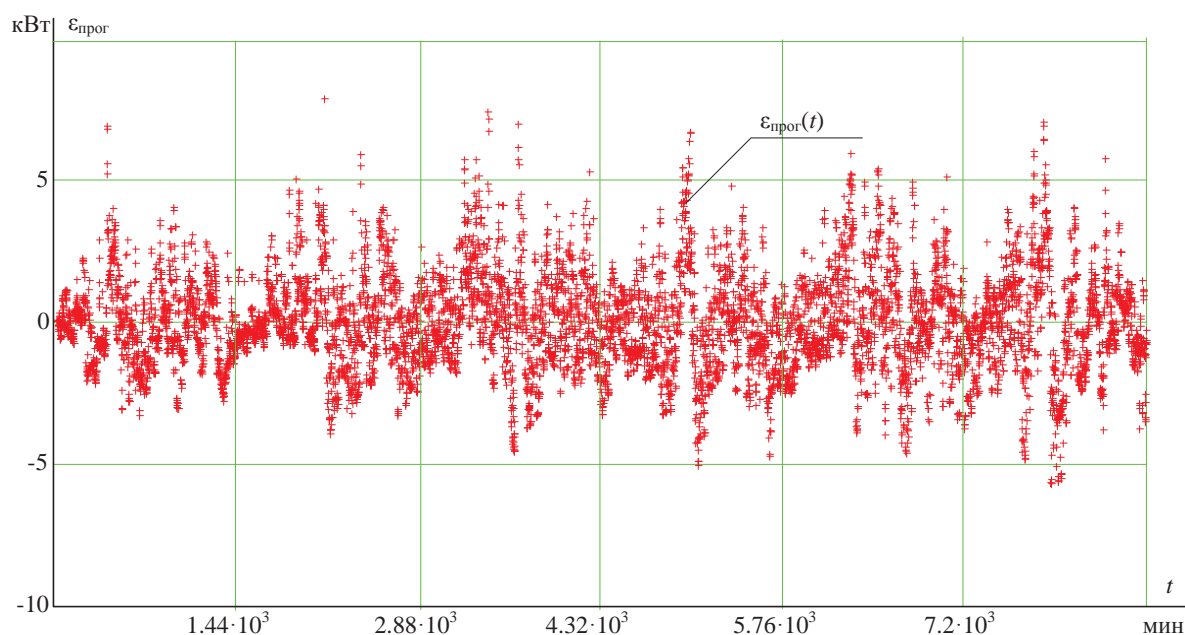


Рис. 4. Регрессионные остатки прогнозирования $\varepsilon_{\text{прог}}(t)$ откликов РОЭТК

Fig. 4. Prediction regression residuals $\varepsilon_{\text{прог}}(t)$ of the regionally isolated electrical complexes responses feedback

На основании визуального анализа регрессионных остатков прогнозирования откликов РОЭТК (рис. 4) можно утверждать, что регрессионные остатки стремятся к математическому ожиданию, в нашем случае к нулю, при этом распределение остатков относительно математического ожидания расположено равномерно.

Для получения более полной информации и исключения ошибки воспользуемся критерием Стьюдента для проверки гипотезы о равенстве средних значений между кривой прогноза энергопотребления и экспериментальными данными, полученными от объекта:

- $n1=n2=8609$ – число элементов в выборке и это является полной выборкой снятых величин.
- $m1=6,287$ и $m2=6,282$ – средние значения на выборке для экспериментально полученных откликов РОЭТК и для кривой прогнозных данных, соответственно.
- $s1=2,068$ и $s2=1,514$ – среднеквадратичные значения на выборке для экспериментально получен-

ных откликов РОЭТК и для кривой прогнозных данных, соответственно.

- $v=n1+n2-2=17216$ – степень свободы при комбинировании двух средних.
- $s = \sqrt{\frac{(n1-n) \cdot s1^2 + (n2-1) \cdot s2^2}{v} \cdot \left(\frac{1}{n1} + \frac{1}{n2}\right)} = 0,028$ – среднеквадратическая ошибка расхождения в наборах данных.
- Принимаем уровень значимости $\alpha=0,01$.
- $t = \frac{m1-m2}{s} = 0,172$ – критерий значимости.
- Задаем нулевую и альтернативную гипотезы: $H0: m1 \leq m2$ и $H1: m1 > m2$.
- Рассчитываем р-значение $p=2(1-pt(t,v))=0,864$. При условии, что верна нулевая гипотеза, $p \leq \alpha=0$, тогда существует вероятность 0,864, что критерий значимости t больше, чем наблюдаемый критерий. При этом сравнение р-значения с уровнем значимости t показывает, что альтернативная гипотеза не может быть истинной.

- Рассчитаем предел критической области и проверим нулевую гипотезу. Предел критической области $crit = \left| qt \left(\frac{\alpha}{2}, v \right) \right| = 2.576$, $|t| > crit = 0$. Принимаем нулевую гипотезу, так как нет данных, подтверждающих, что $m1 > m2$.

На основании полученных данных (рис. 5): значений критерия значимости, предела критической области, p -значения, среднеквадратической ошибки расхождения в наборах данных и их анализа, можно утверждать, что средние значения между экспериментальными данными – откликами РОЭТК, и данными, полученными в ходе разработанной процедуры прогнозирования, равны, а также соблюдается условие равенства дисперсий регрессионных остатков.

Для проверки критерия о независимости регрессионных остатков прогнозирования откликов РОЭТК воспользуемся статистикой Дарбина–Уотсона (DW-критерий):

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^T (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})^2}{\sum_{i=2}^T (\varepsilon_i)^2} \approx 2 - 2 \frac{\sum_{i=2}^T \varepsilon_i \cdot \varepsilon_{i-1}}{\sum_{i=2}^T \varepsilon_i^2} = 2(1 - \rho_1),$$

где ρ_1 – коэффициент автокорреляции первого порядка, при этом

$$\begin{cases} \rho_1 = 0 \Rightarrow DW = 2; \\ \rho_1 = 1 \Rightarrow DW = 0; \\ \rho_1 = -1 \Rightarrow DW = 4; \end{cases}$$

DW-критерий полученных регрессионных остатков равен $DW = 0,294$. Соответственно, можно утверждать, что регрессионные остатки прогнозирования откликов РОЭТК независимы, но имеют положительную автокорреляцию.

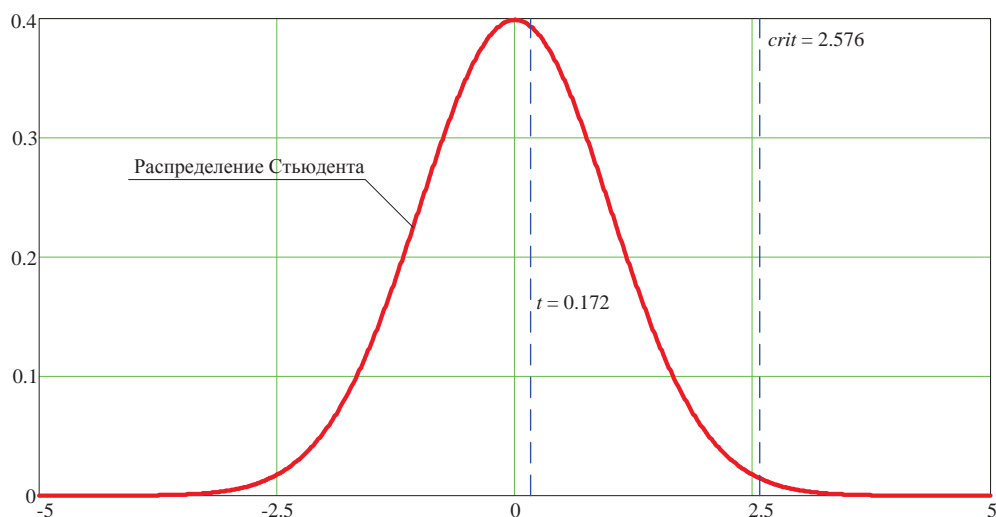


Рис. 5. График распределения Стьюдента

Fig. 5. Student's distribution graph

Выводы

1. Предложен подход адаптивного краткосрочного прогнозирования потребления электроэнергии автономными энергосистемами малых северных поселений на основе методов регрессионного анализа, обладающего следующими преимуществами:
 - рациональное использование известных сильных сторон ортогонального и ортонормированного базиса в регрессионных моделях;
 - адаптируемый алгоритм, который после поступления новой информации на каждом шаге от объекта производит внутреннюю перестройку. Частота обновления (адаптации) всех коэффициентов при базисных функциях происходит с частотой дискретизации сигнала. При этом данный алгоритм реализован на основе проекционного метода, который обладает свойством гарантированной устойчивости итерационного процесса. Соответственно нет необходимости проводить проверки вычислительной устойчивости итерационного алго-

ритма решения СЛАУ, что экономит время расчета и работы в режиме реального времени;

- правильный выбор априорной информации – учет физических предпосылок (проблемно-ориентированный подход);
 - отсутствие необходимости предварительной фильтрации сигналов от датчиков. Известно, что любая предварительная фильтрация сигналов вносит нежелательные амплитудные и фазовые искажения в исходный сигнал, что требует дополнительной работы над сигналом.
2. Продемонстрировано существенное преимущество разработанного подхода, связанное с тем, что при создании процедуры адаптивного краткосрочного прогнозирования энергопотребления на основе ретроспективного регрессионного анализа производится рациональное совмещение процессов идентификации коэффициентов при базисных функциях и перестраиваемости математической модели нестационарного дискретного стохастического процесса на каждом шаге.

3. Анализ регрессионных остатков прогнозирования откликов региональных обособленных электротехнических комплексов подтверждает работоспособность разработанного алгоритма, а также адекватность принятых положений при формиро-

вании априорной информации для реализации подхода к краткосрочному прогнозированию стохастического процесса на основе ретроспективно-регрессионного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 1 августа 2022 г. N 2115-р Об утверждении плана развития Северного морского пути на период до 2035 г. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/405010751/?ysclid=le33j7vgk194804839> (дата обращения: 13.02.2023).
2. Шехова Н.В. Инновационные тенденции в системе обеспечения энергетической безопасности России // Теоретическая экономика. – 2021. – № 7 (79). – С. 95–105. URL: https://doi.org/10.52957/22213260_2021_7_95 (дата обращения: 13.02.2023).
3. Волков Э.П. Системные задачи функционирования и развития новой электроэнергетики России // Энергетик. – 2022. – № 4. – С. 4–8. URL: <http://dx.doi.org/10.34831/EP.2022.47.49.001> (дата обращения: 13.02.2023).
4. Хоршев А.А., Ерохина И.В. Исследование структурных изменений в электроэнергетике России под влиянием новых технологических вызовов и прорывов. Потенциальные масштабы развития перспективных технологий в электроэнергетике России до 2040 г. // Системный анализ: проблемы и решения. – 2021. – № 14. – С. 51–68.
5. Жуков С.В., Копытин И.А., Попадью А.М. Пределы интеграции новых возобновляемых источников энергии в электроэнергетике стран Евросоюза: экономические аспекты // Контуры глобальных трансформаций: политика, экономика, право. – 2022. – Т. 15. – № 1. – С. 203–223. URL: <https://doi.org/10.23932/2542-0240-2022-15-1-10> (дата обращения: 13.02.2023).
6. Стратегия развития Арктической зоны России и обеспечения национальной безопасности до 2035 года. URL: <https://www.arctic2035.ru/> (дата обращения: 13.02.2023).
7. Fazlollahi N., Ozatac N., Gokmenoglu K.K. Evolving time-varying market efficiency of energy stock market // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – № 36. – P. 45539–45554.
8. Головищев В.О., Хайдуков В.В. Анализ функционирования и развития оптовых и розничных рынков электрической энергии зарубежных стран // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2020. – Т.1. – № 14. – С. 16–21. URL: <https://doi.org/10.36629/2686-777X-2020-1-14-16-21> (дата обращения: 13.02.2023).
9. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года // Министерство энергетики РФ. URL: <http://minenergo.gov.ru/> (дата обращения: 13.02.2023).
10. Дзюба А.П., Семиколонов А.В. Методический подход к управлению активными энергетическими комплексами в контексте интеграции в промышленность России // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Экономика и менеджмент. – 2022. – Т. 16. – № 3. – С. 66–81. URL: <https://doi.org/10.14529/em220308> (дата обращения: 13.02.2023).
11. Капанский А.А. Методы решения задач оценки и прогнозирования энергетической эффективности // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2019. – Т. 11. – № 2 (42). – С. 103–115.
12. Гужов С. Применение моделей предиктивного анализа процессов энергопотребления на примере зданий типовой застройки Москвы // Энергетическая политика. – 2023. – № 3 (181). – С. 52–61.
13. Об утверждении Методических указаний по проектированию развития энергосистем и о внесении изменений в приказ Минэнерго России от 28 декабря 2020 г. № 1195: приказ Министерства энергетики Российской Федерации от 6 дек. 2022 г. № 1286: [ред. от 30 дек. 2022 г.] // Официальный интернет-портал правовой информации: гос. система правовой информации. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202212300055> (дата обращения: 13.02.2023).
14. Об утверждении требований к прогнозированию потребления и формированию балансов электрической энергии и мощности энергосистемы на календарный год и периоды в пределах года: приказ Министерства энергетики Российской Федерации от 11 фев. 2019 г. № 91: [ред. от 5 мар. 2019 г.] // Официальный интернет-портал правовой информации: гос. система правовой информации. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201903060027> (дата обращения: 13.02.2023).
15. Об утверждении Правил оптового рынка электрической энергии и мощности и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации по вопросам организации функционирования оптового рынка электрической энергии и мощности: Постановление Правительства Российской Федерации от 27 дек. 2010 г. № 1172: [ред. от 6 фев. 2023 г.] // Официальный сайт Правительства Российской Федерации: гос. сайт Правительства Российской Федерации. URL: <http://government.ru/docs/all/76726/> (дата обращения: 13.02.2023).
16. Об утверждении схемы и программы развития Единой энергетической системы России на 2022 – 2028 годы: приказ Министерства энергетики Российской Федерации от 28 фев. 2021 г. № 146: [ред. от 28 фев. 2021 г.] // Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации: гос. сайт Министерства энергетики Российской Федерации. URL: <https://minenergo.gov.ru/view-pdf/22853/182128> (дата обращения: 13.02.2023).
17. Программное обеспечение для предварительной параметрической оптимизации гибридных энергосистем на основе алгоритма роя пчёл / В.Д. Бердонос, И.О. Недиков, В.А. Шамак, А.А. Светлаков // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2021. – № 7 (55). – С. 31–42. URL: <https://doi.org/10.17084/20764359-2021-55-31> (дата обращения: 13.02.2023).
18. Arkhipova O.V. Principles of system analysis for sustainable electric power supply to agro-industrial complexes operating in energy isolated territories // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Smolensk, 25 January 2021. – P. 052032. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/723/5/052032> (дата обращения: 18.02.2023).
19. Двухконтурный накопитель энергии для гибридных энергетических систем с возобновляемыми источниками энергии / С.Г. Обухов, И.А. Плотноков, И.М. Ибрагим Ахмед, В.Г. Масолов // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 1. – С. 64–76. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/1/2448> (дата обращения: 13.02.2023).
20. Mathematical models of synchronous generator for different spatial distance of disturbance point / Y.N. Isaev, V.A. Kolchanova, S.S. Tarasenko, O.V. Tikhomirova. // 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS). – Tomsk, Russia, 2015. – P. 1–5. URL: <https://doi.org/10.1109/MEACS.2015.7414894> (дата обращения: 13.02.2023).
21. Коровкин Н.В., Миневич Т.Г., Соловьёва Е.Б. Мониторинг потребления электроэнергии по измерениям в выбранных узлах сети // Электротехника. – 2021. – № 3. – С. 27–31. URL: <https://doi.org/10.24412/2078-1318-2022-2-154-164> (дата обращения: 13.02.2023).
22. Даус Ю.В., Харченко В.В., Юдаев И.В. Анализ вариантов сочетания мощности генерации и потребления электрической энергии типового объекта растениеводства // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2022. – № 2 (67). – С. 154–164. URL: <https://doi.org/10.24412/2078-1318-2022-2-154-164> (дата обращения: 13.02.2023).
23. Экономические и социальные показатели районов Крайнего Севера и приравненных к ним местностей в 2000–2021 годах. URL: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13279> (дата обращения: 13.02.2023).
24. Проект Федерального закона «О северном завозе» (подготовлен Минвостокразвития России 21.08.2022). URL: <https://garant.ru> (дата обращения: 09.02.2023).

26. Рывкина М.В. Социально-экономический прогноз районов Крайнего Севера и приравненных к ним местностей // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2022. – № 7-3 (121). – С. 194–197. URL: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.121.7.115> (дата обращения: 09.02.2023).
27. Киушкина В.Р. Оптимизация локальной энергетики децентрализованных территорий северных регионов через укрепление позиций энергетической безопасности (на примере Республики Саха (Якутия)) // *Интернет-журнал «Науковедение»*. – 2017. – Т. 9. – № 6. – С. 101–109. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/1137TVN617.pdf> (дата обращения: 13.02.2023).
28. Архипова О.В. Принципы и средства исследования регионально обособленного электротехнического комплекса с позиций системного анализа // *Омский научный вестник*. – 2020. – № 3 (171). – С. 42–46. URL: <https://doi.org/10.25206/1813-8225-2020-171-42-46> (дата обращения: 09.02.2023).
29. Анализ графиков нагрузки потребителей децентрализованных зон электроснабжения предприятия / О.В. Архипова, Е.А. Дюба, Ю.Д. Евстегнеева, В.З. Ковалев, А.О. Парамзин, О.А. Петухова // *Инженерный вестник Дона*. – 2019. – № 8 (59). – С. 23–27.
30. Грицай А.С. Гибридный метод краткосрочного прогнозирования потребления электрической энергии для энергосбытового предприятия с учетом метеофакторов: дис. ... канд. техн. наук. – Омск, 2017. – 153 с.
31. Comparison of short-term electrical load forecasting methods for different building types / A. Groß, A. Lenders, F. Schwenker et al. // *Energy Informatics*. – 2021. – V. 4. – № Suppl. 3. – P. 1–16. URL: <https://doi.org/10.1186/s42162-021-00172-6> (дата обращения: 13.02.2023).
32. Son N. Comparison of the deep learning performance for short-term power load forecasting // *Sustainability*. – 2021. – V. 13. – № 22. – P. 1–25. URL: <https://doi.org/10.3390/su132212493> (дата обращения: 13.02.2023).
33. Zor K., Timur O., Teke A. A state-of-the-art review of artificial intelligence techniques for short-term electric load forecasting // *Conference: 2017 6th International Youth Conference on Energy (IYCE)*. – Budapest, 2017. – P. 8003734. URL: <https://doi.org/10.1109/IYCE.2017.8003734> (дата обращения: 13.02.2023).
34. Artificial Intelligence techniques for electrical load forecasting in smart and connected communities / V. Alagbe, S.I. Popoola, A.A. Atayero et al. // *Lecture Notes in Computer Science*. – 2019. – V. 11623 LNCS. – P. 219–230.
35. Пупков К.А. Нестационарные системы автоматического управления: анализ, синтез и оптимизация / под ред. К.А. Пупкова, Н.Д. Егупова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 632 с.
36. Moustapha M., Sudret B. Learning non-stationary and discontinuous functions using clustering, classification and Gaussian process modeling // *Computers & Structures*. – 2023. – V. 281. – P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2023.107035> (дата обращения: 09.02.2023).
37. ГОСТ 17657-72. Передача данных. Термины и определения. – М.: Государственный комитет СССР, 1979. – 25 с.
38. Котельников В.А. О пропускной способности эфира и проволоки в электросвязи – Всесоюзный энергетический комитет // *Материалы к I Всесоюзному съезду по вопросам технической реконструкции дела связи и развития слаботочной промышленности*. – М., 1933. – С. 1–19.
39. Synthesizable lead-lag quantization technique for digital VCO-based $\Delta\Sigma$ ADC / J. Wang, X. Cheng, J. Han, X. Zeng // *Microelectronics Journal*. – 2021. – V. 110. – P. 1–12. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2021.105007> (дата обращения: 09.02.2023).
40. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
41. Research on multi-sensor measurement system and evaluation method for roundness and straightness errors of deep-hole parts / C. Song, L. Jiao, X. Wang, Zh. Liu, W. Shen, H. Chen, Yo. Qian // *Measurement*. – 2022. – V. 198. – P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111069> (дата обращения: 09.02.2023).
42. Multi-sensor measurement fusion based on minimum mixture error entropy with non-Gaussian measurement noise / M. Li, Zh. Jing, H. Zhu, Y. Song // *Digital Signal Processing*. – 2022. – V. 123. – P. 1–13. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dsp.2021.103377> (дата обращения: 09.02.2023).
43. Torres G.D. *Numerical analysis: algebra and approximation*. – Berlin, Germany: Springer Verlag, 2019. – 89 p.
44. Глазырин А.С. Способы и алгоритмы эффективной оценки переменных состояния и параметров асинхронных двигателей регулируемых электроприводов: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2017. – 376 с.
45. Боловин Е.В. Разработка алгебраических методов идентификации параметров асинхронных двигателей на основе дискретных моделей: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2018. – 271 с.
46. Воскобойников Ю.Е., Боева В.А. Алгоритмы непараметрической идентификации сложных технических систем // *Научный вестник Новосибирского государственного технического университета*. – 2020. – Т. 4. – № 80. – С. 47–64. URL: <https://doi.org/10.17212/1814-1196-2020-4-47-64> (дата обращения: 13.02.2023).
47. Wang W., Zhang H. A new and effective nonparametric variable step-size normalized least-mean-square algorithm and its performance analysis // *Signal Processing*. – 2023. – V. 210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2023.109060> (дата обращения: 09.02.2023).
48. Классические ортогональные базисы в задачах аналитического описания и обработки информационных сигналов / Ф.Ф. Дедус, Л.И. Куликова, А.Н. Панкратов, Р.К. Тетуев / под ред. Ф.Ф. Дедуса. – М.: ФВМИК МГУ, 2004. – 168 с.
49. Ruiz-Arias A. Mean-preserving interpolation with splines for solar radiation mode // *Solar Energy*. – 2022. – V. 248. – P. 121–127. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.10.038> (дата обращения: 09.02.2023).
50. Freedman D.A. *Statistical models: theory and practice*. 2nd ed. – UK: Cambridge University Press, 2009. – 458 p.
51. Gupta A., Sharma A. Review of regression analysis models // *International Journal of Engineering Research & Technology*. – 2017. – V. 6. – Iss. 08. – P. 58–61. URL: <https://doi.org/10.17577/IJERTV6IS080060> (дата обращения: 09.02.2023).
52. Levenberg K. A method for the solution of certain problems in least squares // *Quart. Appl. Math.* – 1944. – V. 2. – P. 164–168.
53. Будаев В.Д. Ортогональные и биортогональные базисы // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. – 2005. – Т. 5. – № 13. – С. 7–38.
54. Lyche T. *Numerical linear algebra and matrix factorizations*. – Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. – 376 p.
55. Wackerly D., Mendenhall W., Scheaffer R.L. *Mathematical statistics with applications*. – USA: Thomson Brooks, 2008. – 298 p.
56. Gauss C.F. *Theorematis arithmetici*. – Nederland: Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1863. – 478 p.
57. Коновалов В.И. Идентификация объектов управления. – Томск: ТПИ, 1981. – 91 с.
58. Rossi R.J. *Mathematical statistics: an introduction to likelihood based inference*. – USA, New York: John Wiley & Sons, 2018. – 227 p.
59. Ding F. Least squares parameter estimation and multi-innovation least squares methods for linear fitting problems from noisy data // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 2023. – V. 426. – P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1016/j.juscom.2020.100456> (дата обращения: 09.02.2023).
60. Куксенко С.П., Газизов Т.Р. Итерационные методы решения системы линейных алгебраических уравнений с плотной матрицей. – Томск: Томский государственный университет, 2007. – 208 с.
61. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректных задач*. – М.: Наука, 1979. – 288 с.
62. Leonov S. Methods for solving ill-posed extremum problems with optimal and extra-optimal properties // *Math Notes*. – 2019. – V. 105. – Iss. 3. – P. 385–397. URL: <https://doi.org/10.4213/mzm11902> (дата обращения: 09.02.2023).
63. Вержбицкий В.М. *Основы численных методов*. – М.: Высшая школа, 2009. – 840 с.
64. Bansal R.K. *Fundamentals of numerical methods*. – India, New Delhi: Narosa Publ. House, 2017. – 574 p.
65. Saad Y. *Iterative methods for sparse linear systems*. 2nd ed. – USA, Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2003. – 528 p.

66. Ильин В.П. Итерационные преобусловленные методы в подпространствах Крылова: тенденции XXI века // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2021. – Т. 61. – № 11. – С. 1786–1813. URL: <https://doi.org/10.31857/S0044466921110090> (дата обращения: 13.02.2023).
67. Kaczmarz S.M. Angenäherte Auflösung von Systemen linearer Gleichungen // Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. – 1937. – V. 35. – P. 355–357. URL: [10.31857/S0044466921110090](https://doi.org/10.31857/S0044466921110090)
68. Архипова О.В., Ковалев В.З., Хамитов Р.Н. Методика моделирования регионально обособленного электротехнического комплекса // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 173–180. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/1/63> (дата обращения: 13.02.2023).
69. Адаптивное краткосрочное прогнозирование потребления электроэнергии автономными энергосистемами малых северных поселений на основе методов корреляционного анализа / Ю.Н. Исаев, О.В. Архипова, В.З. Ковалев, Р.Н. Хамитов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 224–239. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/2/4076> (дата обращения: 13.02.2023).
70. Сергеев В.Л. Непараметрический метод учета априорной информации при идентификации стохастических систем: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2000. – 267 с.
71. Боловин Е.В. Критический экспертный анализ методов идентификации параметров асинхронных двигателей // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2015. – Т. 58. – № 1. – С. 7–27. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23729181_45166909.pdf (дата обращения: 13.02.2023).
72. Рожкова С.В. Распознавание состояний стохастических систем с фиксированной памятью // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 5. – С. 8–10.

Поступила 23.02.2023 г.

Прошла рецензирование 27.03.2023 г.

Информация об авторах

Глазырин А.С., доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор Института нефти и газа Югорского государственного университета.

Боловин Е.В., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; инженер-программист ООО ИНТ АО «ЭлеСи».

Архипова О.В., старший преподаватель Политехнической школы Югорского государственного университета.

Ковалев В.З., доктор технических наук, профессор Политехнической школы Югорского государственного университета; профессор отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Хамитов Р.Н., доктор технических наук, профессор кафедры электроэнергетики Института промышленных технологий и инжиниринга, Тюменский индустриальный университет; профессор кафедры электрической техники Энергетического института, Омский государственный технический университет.

Кладиев С.Н., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Филипас А.А., кандидат технических наук, доцент отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Тимошкин В.В., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Копырин В.А., кандидат технических наук, доцент кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета.

UDC 621.316.1.05

ADAPTIVE SHORT-TERM FORECASTING OF ELECTRICITY CONSUMPTION BY AUTONOMOUS POWER SYSTEMS OF SMALL NORTHERN SETTLEMENTS BASED ON RETROSPECTIVE REGRESSION ANALYSIS METHODS

Alexander S. Glazyrin^{1,2},
asglazyrin@tpu.ru

Evgeniy V. Bolovin^{1,3},
orange@tpu.ru

Olga V. Arkhipova²,
arkh82@mail.ru

Vladimir Z. Kovalev^{2,1},
vz_kovalev@mail.r

Rustam N. Khamitov^{4,5},
apple_27@mail.ru

Sergey N. Kladiev¹,
kladiev@tpu.ru

Alexander A. Filipas¹,
filipas@tpu.ru

Vadim V. Timoshkin¹,
filipas@tpu.ru

Vladimir A. Kopyrin⁴,
kopyrinva@gmail.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Yugra State University,
16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russia.

³ LLC «INT» of JSC «EleSy»,
161A, Altaiskaya street, Tomsk, 634021, Russia.

⁴ Industrial University of Tyumen,
38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russia.

⁵ Omsk State Technical University,
11, Mira avenue, Omsk, 644050, Russia.

The relevance. Construction of a problem-oriented tool for forecasting electricity consumption in small northern settlements is of paramount importance for the implementation of development plans for Arctic and Far North regions. At present, a large number of electricity consumption forecasting methods are used, including expert, statistical, artificial intelligence methods, hybrid methods, and others. As a rule, there is no universal method, equally effective (by the criterion «counting time – counting accuracy») for the main types of problems of electricity consumption forecasting. The noted circumstance requires research in the direction of creating a computational complex: identification of computational properties of electricity consumption model – construction of an adequate method of information extraction.

The purpose: development of an approach based on a retrospective regression analysis, which allows making adaptive short-term forecasting of electricity consumption of regional isolated electrical complexes.

Methods. The approach to obtain short-term forecasts of electricity consumption of regional isolated electrical complexes is based on a retrospective regression analysis. The predictive model based on the feedback from regionally isolated electrical complexes responses is presented in the form of a linear regression with an internal set of functions forming an orthogonal and orthonormalized basis. At the same time the preliminary information received from the object – feedback from regionally isolated electrical complexes, is written in the form of a system of linear algebraic equations presented in matrix form. Finding of coefficients at basis functions is carried out taking into account the method of least squares, and the solution of the received equations – on the basis of Kaczmarz method. Verification of performance of the developed approach was carried out by means of the analysis of regression residuals of forecasting

Results. With the help of adaptive short-term forecasting of electric power consumption by autonomous power systems of small northern settlements based on the methods of retrospective regression analysis the short-term forecast for the prediction interval of 30 minutes was obtained.

Conclusions. An approach is proposed to consider short-term forecasting of electricity consumption by autonomous energy systems in small northern settlements based on regression analysis methods. The paper demonstrates significant advantage of the developed approach related to the fact that when building a procedure for adaptive short-term prediction of energy consumption based on retrospective regression analysis the rationalization combination of identifying coefficients at basis functions and rebuilding the mathematical model of a non-stationary discrete stochastic process at each step occurs. The analysis of regression residuals of feedback from regionally isolated electrical complexes forecasting was carried out and the performance of the developed algorithm of electricity forecasting and the adequacy of the accepted provisions in forming a priori information when implementing the approach to short-term forecasting of a stochastic process based on retrospective regression analysis was confirmed.

Key words:

Autonomous power systems, regional isolated complexes, adaptive forecasting, retrospective regression analysis, least squares method, Kaczmarz method, regression residuals analysis.

REFERENCES

1. *Rasporyazhenie Pravitelstva RF ot 1 avgusta 2022 g. N 2115-r Ob utverzhenii plana razvitiya Severnogo morskogo puti na period do 2035 g.* [Decree of the Government of the Russian Federation of August 1, 2022 N 2115-r On approval of the plan for the development of the Northern Sea Route for the period up to 2035]. Available at: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/405010751/?ysclid=le33j7vgk194804839> (accessed 13 February 2023).
2. Shekhova N. V. Innovative trends in the energetics security ensuring system in Russia. *Theoretical economics*, 2021, no. 7 (79), pp. 95–105. In Rus. Available at: https://doi.org/10.52957/22213260_2021_7_95 (accessed 13 February 2023).
3. Volkov E.P. Sistemnye zadachi funktsionirovaniya i razvitiya novoy elektroenergetiki Rossii [System tasks of the functioning and development of the new electric power industry in Russia]. *Energetik*, 2022, no. 4, pp. 4–8.
4. Khoroshev A.A., Erokhina I.V. Issledovanie strukturnykh izmeneniy v elektroenergetike Rossii pod vliyaniem novykh tekhnologicheskikh vyzovov i proryvov. Potentsialnye masshtaby razvitiya perspektivnykh tekhnologiy v elektroenergetike Rossii do 2040 g. [Study of structural changes in the Russian electric power industry under the influence of new technological challenges and breakthroughs. Potential scale of development of promising technologies in the Russian electric power industry up to 2040]. *Icarus & Daedalus. Sistemy analiz: problemy i resheniya*, 2021, no. 14, pp. 51–68.
5. Zhukov S.V., Kopytin I.A., Popadko A.M. The limits of new renewable energy sources integration in electricity sector in the EU countries: economic aspects. *Outlines of global transformations: politics, economics, law*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 203–223. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.23932/2542-0240-2022-15-1-10> (accessed 13 February 2023).
6. *Strategiya razvitiya Arkticheskoy zony Rossii i obespecheniya natsionalnoy bezopasnosti do 2035 goda* [Strategy for the development of the Arctic zone of Russia and ensuring national security until 2035]. Available at: <https://www.arctic2035.ru/> (accessed 13 February 2023).
7. Fazlollahi N., Ozatac N., Gokmenoglu K.K. Evolving time-varying market efficiency of energy stock market. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, no. 36, pp. 45539–45554.
8. Golovshchikov V.O., Khaydukov V.V. Analysis of functioning and development of wholesale and retail markets for electric energy of foreign countries. *Bulletin of the Angarsk state technical university*, 2020, vol. 1, no. 14, pp. 16–21. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.36629/2686-777X-2020-1-14-16-21> (accessed 13 February 2023).
9. *Energeticheskaya strategiya Rossiyskoy Federatsii na period do 2035 goda* [Energy strategy of the Russian Federation for the period up to 2035]. Ministerstvo energetiki RF [Ministry of Energy of the Russian Federation]. Available at: <http://minenergo.gov.ru/> (accessed 13 February 2023).
10. Dzyuba A.P., Semikolenov A.V. Methodological approach to the management of active energy complexes in conditions of integration into the Russian industry. *Bulletin of the South Ural State University*, 2022, vol. 16, no. 3, pp. 66–81. In Rus.
11. Kapanskiy A.A. Metody resheniya zadach ocenki i prognozirovaniya energeticheskoy effektivnosti [Methods for solving problems of assessing and forecasting energy efficiency]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta*, 2019, vol. 11, no. 2 (42), pp. 103–115.
12. Guzhov S. Primenenie modeley prediktivnogo analiza protsessov energopotrebleniya na primere zdaniy tipovoy zastroyki Moskvy [Application of models for predictive analysis of energy consumption processes on the example of standard buildings in Moscow]. *Energeticheskaya politika*, 2023, no. 3 (181), pp. 52–61.
13. Ob utverzhenii Metodicheskikh ukazaniy po proektirovaniyu razvitiya energosistem i o vnesenii izmeneniy v prikaz Minenergo Rossii ot 28 dekabrya 2020 g. № 1195: prikaz Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii ot 6 dek. 2022 g. № 1286 [red. ot 30 dek. 2022 g.] [On the approval of the Guidelines for the design of the development of energy systems and on amendments to the order of the Ministry of Energy of Russia of December 28, 2020 No. 1195: order of the Ministry of Energy of the Russian Federation of December 6, 2022 No. 1286 : [ed. from 30 Dec. 2022]]. *Ofitsialny internet-portal pravovoy informatsii: gos. sistema pravovoy informatsii* [Official Internet portal of Light Information: state. system information]. Available at: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202212300055> (accessed 13 February 2023).
14. Ob utverzhenii trebovaniy k prognozirovaniyu potrebleniya i formirovaniyu balansov elektricheskoy energii i moshchnosti energosistemy na kalendarny god i periody v predelakh goda: prikaz Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii ot 11 fev. 2019 g. № 91: [red. ot 5 mar. 2019 g.] [On approval of the requirements for forecasting consumption and the formation of balances of electric energy and power of the energy system for the calendar year and periods within the year: order of the Ministry of Energy of the Russian Federation dated February 11, 2019 No. 91 : [ed. from 5 Mar. 2019]]. *Ofitsialny internet-portal pravovoy informatsii: gos. sistema pravovoy informatsii* [Official Internet portal of Light Information: state. system information]. Available at: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201903060027> (accessed 13 February 2023).
15. Ob utverzhenii Pravil optovogo rynka elektricheskoy energii i moshchnosti i o vnesenii izmeneniy v nekotorye akty Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii po voprosam organizatsii funktsionirovaniya optovogo rynka elektricheskoy energii i moshchnosti: Postanovlenie Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii ot 27 dek. 2010 g. № 1172: [red. ot 6 fev. 2023 g.] [On approval of the Rules of the wholesale electricity and capacity market and on amendments to certain acts of the Government of the Russian Federation on the organization of the functioning of the wholesale electricity and capacity market: Decree of the Government of the Russian Federation of 27 December. 2010 No. 1172 : [ed. from 6 Feb. 2023]]. *Ofitsialny sayt Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii: gos. sayt Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii* [Official website of the Government of the Russian Federation: state. Website of the Government of the Russian Federation]. Available at: <http://government.ru/docs/all/76726/> (accessed 13 February 2023).
16. Ob utverzhenii skhemy i programmy razvitiya Edinoy energeticheskoy sistemy Rossii na 2022–2028 god: prikaz Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii ot 28 fev. 2021 g. № 146: [red. ot 28 fev. 2021 g.] [On approval of the scheme and program for the development of the Unified Energy System of Russia for 2022 - 2028: order of the Ministry of Energy of the Russian Federation of February 28, 2021 No. 146 : [ed. from 28 Feb. 2021]]. *Ofitsialny sayt Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii: gos. sayt Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii* [Official website of the Government of the Russian Federation: state. Website of the Government of the Russian Federation]. Available at: <https://minenergo.gov.ru/view-pdf/22853/182128> (accessed 13 February 2023).
17. Berdonosov V.D., Nedikov I.O., Shamak V.A., Svetlakov A.A. Software for preliminary parametric optimization of hybrid power systems based on the bee sward algorithm. *Scholarly Notes of Komsomolsk-na-Amure State Technical University*, 2021, no. 7 (55), pp. 31–42. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.17084/20764359-2021-55-31> (accessed 13 February 2023).
18. Arkhipova O.V. Principles of system analysis for sustainable electric power supply to agro-industrial complexes operating in energy isolated territories. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, pp. 052032. Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/723/5/052032> (accessed 13 February 2023).
19. Obukhov S.G., Plotnikov I.A., Ibrahim A., Masolov V.G. Dual energy storage for hybrid energy systems with renewable energy sources. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no 1, pp. 64–76. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/1/2448> (accessed 13 February 2023).
20. Isaev Y.N., Kolchanova V.A., Tarasenko S.S., Tikhomirova O.V. Mathematical models of synchronus generator for different spatial distance of disturbance point. *2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS)*. Tomsk, Russia, 2016. pp. 1–5. Available at: <https://doi.org/10.1109/MEACS.2015.7414894> (accessed 13 February 2023).
21. Korovkin N.V., Minevich T.G., Solovieva E.B. Monitoring potrebleniya elektroenergii po izmereniyam v vybrannykh uzlakh seti [Monitoring of electricity consumption by measurements in selected network nodes]. *Elektrotehnika*, 2021, no. 3, pp. 27–31.

22. Daus Yu.V., Kharchenko V.V., Yudaev I.V. Analysis of options for combining power of electric energy generation and consumption for typical plant production facility. *Izvestiya of Saint-Petersburg State Agrarian University*, 2022, no. 2 (67), pp. 154–164. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.24412/2078-1318-2022-2-154-164> (accessed 13 February 2023).
23. *Ekonomicheskie i sotsialnye pokazateli rayonov Kraynego Severa i priravnennykh k nim mestnostey v 2000–2021 godakh* [Economic and social indicators of the regions of the Far North and equivalent areas in 2000–2021]. Available at: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13279> (accessed 13 February 2023).
24. *Proekt Federalnogo zakona «O severnom zavoze» (podgotovlen Minvostokrazvitiya Rossii 21.08.2022)* [Draft Federal Law «On Northern Delivery» (prepared by the Ministry for the Development of the Russian Far East on August 21, 2022)]. Available at: <https://garant.ru> (accessed 13 February 2023).
25. Ryvkina M.V. Socio-economic prognosis of the far north regions and equivalent localities. *International Research Journal*, 2022, no. 7-3 (121), pp. 194–197. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.121.7.115> (accessed 13 February 2023).
26. Kiushkina V.R. Optimizatsiya lokalnoy energetiki detsentralizovannykh territoriy severnykh regionov cherez ukreplenie pozitsiy energeticheskoy bezopasnosti (na primere Respubliki Sakha (Yakutiya)) [Optimization of local energy in decentralized territories of the northern regions through strengthening the positions of energy security (on the example of the Republic of Sakha (Yakutia))]. *Internet-zhurnal Naukovedenie*, 2017, vol. 9, no. 6, pp. 101–109. Available at: <https://naukovedenie.ru/PDF/113TVN617.pdf> (accessed: 13 February 2023).
27. Arkhipova O.V. Printsipy i sredstva issledovaniya regionalno obosoblennogo elektrotehnicheskogo kompleksa s pozitsiy sistemnogo analiza [Principles and means of researching a regionally isolated electrotechnical complex from the standpoint of system analysis]. *Omskiy nauchny vestnik*, 2020, no. 3 (171), pp. 42–46. Available at: <https://doi.org/10.25206/1813-8225-2020-171-42-46> (accessed: 13 February 2023).
28. Arkhipova O.V., Duba E.A., Evstegneeva Y.D., Kovalev V.Z., Paramzin A.O., Petukhova O.A. Analiz grafikov nagruzki potrebiteley detsentralizovannykh zon elektrosnabzheniya predpriyatiya [Analysis of load curves for consumers in decentralized power supply zones of the enterprise]. *Inzhenerny vestnik Dona*, 2019, no. 8 (59), pp. 23–27.
29. Gritsay A.S. *Gibridny metod kratkosrochnogo prognozirovaniya potrebeniya elektricheskoy energii dlya energosbytovogo predpriyatiya s uchetom meteorofaktorov*. Dis. Kand. nauk [A hybrid method for short-term forecasting of electrical energy consumption for a power supply company, taking into account meteorological factors. Cand. Diss.]. Omsk, 2017. 153 p.
30. Groß A., Lenders A., Schwenker F. Comparison of short-term electrical load forecasting methods for different building types. *Energy Informatics*, 2021, vol. 4, no. Suppl. 3, pp. 1–16. Available at: <https://doi.org/10.1186/s42162-021-00172-6> (accessed 13 February 2023).
31. Son N. Comparison of the deep learning performance for short-term power load forecasting. *Sustainability*, 2021, vol. 13, no. 22, pp. 1–25. Available at: <https://doi.org/10.3390/su132212493> (accessed 13 February 2023).
32. Zor K. A state-of-the-art review of artificial intelligence techniques for short-term electric load forecasting. *Conference: 2017 6th International Youth Conference on Energy (IYCE)*. Budapest, 2017. pp. 8003734. Available at: <https://doi.org/10.1109/IYCE.2017.8003734> (accessed 13 February 2023).
33. Alagbe V., Popoola S.I., Atayero A.A. Artificial intelligence techniques for electrical load forecasting in smart and connected communities. *Lecture Notes in Computer Science*, 2019, vol. 11623 LNCS, pp. 219–230.
34. Pupkov K.A. *Nestatsionarnye sistemy avtomaticheskogo upravleniya: analiz, sintez i optimizatsiya* [Non-stationary automatic control systems: analysis, synthesis and optimization]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ. House, 2007. 632 p.
35. Moustapha M., Sudret B. Learning non-stationary and discontinuous functions using clustering, classification and Gaussian process modeling. *Computers & Structures*, 2023, vol. 281, pp. 1–15. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2023.107035> (accessed 9 February 2023).
36. *GOST 17657-72. Peredacha dannykh. Terminy i opredeleniya* [SS 17657-72. Data transfer. Terms and definitions]. Moscow, State Committee of the Soviet Union Publ., 1979. 25 p.
37. Kotelnikov V.A. O propusknoy sposobnosti efira i provoloki v elektrosvyazi – Vsesoyuzny energeticheskij komitet [On the throughput of ether and wire in telecommunications – All-Union Energy Committee]. *Materialy k I Vsesoyuznomu sezdru po voprosam tekhnicheskoy rekonstruktsii dela svyazi i razvitiya slabotochnoy promyshlennosti* [Materials for the First All-Union Congress on the technical reconstruction of communications and the development of the low-voltage industry]. Moscow, 1933. pp. 1–19.
38. Wang J., Cheng X., Han J., Zeng X. Synthesizable lead-lag quantization technique for digital VCO-based $\Delta\Sigma$ ADC. *Microelectronics Journal*, 2021, vol. 110, pp. 1–12. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2021.105007> (accessed 9 February 2023).
39. Novitsky P.V., Zograf I.A. *Otsenka pogreshnostey rezultatov izmereniy* [Estimation of errors in measurement results]. Leningrad, Energoatomizdat Publ., 1985. 248 p.
40. Song C., Jiao L., Wang X., Liu Zh., Shen W., Chen H., Qian Yo. Research on multi-sensor measurement system and evaluation method for roundness and straightness errors of deep-hole parts. *Measurement*, 2022, vol. 198, pp. 1–17. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111069> (accessed 9 February 2023).
41. Li M., Jing Zh., Zhu H., Song Y. Multi-sensor measurement fusion based on minimum mixture error entropy with non-Gaussian measurement noise. *Digital Signal Processing*, 2022, vol. 123, pp. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.dsp.2021.103377> (accessed 9 February 2023).
42. Torres G.D. *Numerical analysis: algebra and approximation*. Berlin, Germany, Springer Verlag, 2019. 89 p.
43. Glazyrin A.S. *Sposoby i algoritmy effektivnoy otsenki peremennykh sostoyaniya i parametrov asinkhronnykh dvigateley reguliruemyykh elektroprivodov*. Dis. Dokt. nauk [Methods and algorithms for effective assessment of state variables and parameters of asynchronous motors of controlled electric drives. Dr. Diss.]. Tomsk, 2017. 376 p.
44. Bolovin E.V. *Razrabotka algebraicheskikh metodov identifikatsii parametrov asinkhronnykh dvigateley na osnove diskretnykh modeley*. Dis. Kand. nauk [Development of algebraic methods for identifying the parameters of induction motors based on discrete models. Cand. Diss.]. Tomsk, 2018. 271 p.
45. Voskoboinikov Yu.E., Boeva V.A. Non-parametric identification algorithms for complex engineering systems. *Science Bulletin of the NSTU*, 2021, vol. 61, no. 11, pp. 1786–1813. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.17212/1814-1196-2020-4-47-64> (accessed 13 February 2023).
46. Wang W., Zhang H. A new and effective nonparametric variable step-size normalized least-mean-square algorithm and its performance analysis. *Signal Processing*, 2023, vol. 210. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2023.109060> (accessed 9 February 2023).
47. Dedus F.F., Kulikova L.I., Pankratov A.N., Tetuev R.K. *Klassicheskie ortogonalnye bazyisy v zadachakh analiticheskogo opisaniya i obrabotki informatsionnykh signalov* [Classical orthogonal bases in problems of analytical description and processing of information signals]. Moscow, FVMIK MSU Publ., 2004. 168 p.
48. Ruiz-Arias A. Mean-preserving interpolation with splines for solar radiation mode. *Solar Energy*, 2022, vol. 248, pp. 121–127. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.10.038> (accessed 9 February 2023).
49. Freedman D.A. *Statistical models: theory and practice*. 2nd ed. UK, Cambridge University Press, 2009. 458 p.
50. Gupta A., Sharma A. Review of regression analysis models. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2017, vol. 6, Iss. 08, pp. 58–61. Available at: <https://doi.org/10.17577/IJERTV6IS080060> (accessed 9 February 2023).
51. Levenberg K. A method for the solution of certain problems in last squares. *Quart. Appl. Math.*, 1944, vol. 2, pp. 164–168.
52. Budaev V.D. Ortogonalnye i biortogonalnye bazyisy [Orthogonal and biorthogonal bases]. *Izvestiya Rossiyskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A.I. Gertsen*, 2005, vol. 5, no. 13, pp. 7–38.

53. Lyche T. *Numerical linear algebra and matrix factorizations*. Switzerland, Springer Nature Switzerland AG, 2020. 376 p.
54. Wackerly D., Mendenhall W., Scheaffer R.L. *Mathematical statistics with application*. USA, Thomson Brooks, 2008. 298 p.
55. Gauss C.F. *Theorematibus arithmetici* [Arithmetic theorem]. Nederland, Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1863. 478 p.
56. Konovalov V.I. *Identifikatsiya obektov upravleniya* [Identification of control objects]. Tomsk, TPI Publ., 1981. 91 p.
57. Rossi R.J. *Mathematical statistics : an introduction to likelihood based inference*. USA, New York, John Wiley & Sons, 2018. 227 p.
58. Ding F. Least squares parameter estimation and multi-innovation least squares methods for linear fitting problems from noisy data. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2023, vol. 426, pp. 1–17. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.suscom.2020.100456> (accessed 9 February 2023).
59. Kuksenko S.P., Gazizov T.R. *Iteratsionnye metody resheniya sistemy lineynykh algebraicheskikh uravneniy s plotnoy matritsey* [Iterative methods for solving a system of linear algebraic equations with a dense matrix]. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2007. 208 p.
60. Tikhonov A.N., Arsenin V.Ya. *Metody resheniya nekorrektnykh zadach* [Methods for solving ill-posed problems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 288 p.
61. Leonov S. Methods for solving ill-posed extremum problems with optimal and extra-optimal properties. *Math Notes*, 2019, vol. 105, Iss. 3, pp. 385–397. Available at: <https://doi.org/10.4213/mzm11902> (accessed 9 February 2023).
62. Verzhbitsky V.M. *Osnovy chislennykh metodov* [Fundamentals of numerical methods]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2009. 840 p.
63. Bansal R.K. *Fundamentals of numerical methods*. India, New Delhi, Narosa Publ. House, 2017. 574 p.
64. Saad Y. *Iterative methods for sparse linear systems*. 2nd ed. USA, Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics, 2003. 528 p.
65. Ilyin V. P. Iterative preconditioned methods in Krylov spaces: trends of the 21st century. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 2021, vol. 61, no. 11, pp. 1786–1813. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31857/S0044466921110090> (accessed 13 February 2023).
66. Kaczmarz S.M. Angenäherte Auflösung von Systemen linearer Gleichungen [Approximate solution of linear equations systems]. *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, 1937, vol. 35, pp. 355–357.
67. Arkhipova O.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N. Methodology of modeling regionally isolated electrotechnical complex. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 173–180. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/1/63> (accessed 9 February 2023).
68. Isaev Yu.N., Arkhipova O.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N. Adaptive short-term forecasting of electricity consumption by autonomous power systems of small northern settlements based on correlation analysis methods. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no 2, pp. 224–239. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/2/4076> (accessed 9 February 2023).
69. Sergeev V.L. *Neparametricheskii metod ucheta apriornoy informatsii pri identifikatsii stokhasticheskikh sistem*. Dis. Dokt. nauk [Nonparametric method for taking into account a priori information in the identification of stochastic systems. Dr. Diss.]. Tomsk, 2000. 267 p.
70. Bolovin E.V. Critical expert analysis of the induction motor parameters identification methods. *Scientific Bulletin of NSTU*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 7–27. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.17212/1814-1196-2015-1-7-27> (accessed 9 February 2023).
71. Rozhkova S.V. State recognition of stochastic systems with fixed memory. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 5, pp. 8–10. In Rus.

Received: 23 February 2023.

Reviewed: 27 March 2023.

Information about the authors

Alexander S. Glazyrin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; professor, Yugra State University.

Evgeniy V. Bolovin, Cand. Sc, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University; software engineer, LLC «INT» of JSC «EleSy».

Olga V. Arkhipova, senior lecturer, Yugra State University.

Vladimir Z. Kovalev, Dr. Sc., professor, Yugra State University; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Rustam N. Khamitov, Dr. Sc., professor, Industrial University of Tyumen; professor, Omsk State Technical University.

Sergey N. Kladiev, Cand. Sc, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander A. Filipas, Cand. Sc, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vadim V. Timoshkin, Cand. Sc, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir A. Kopyrin, Cand. Sc., associate professor, Industrial University of Tyumen.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректурa 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 26.04.2023. Дата выхода журнала: 28.04.2023.
Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 28,96. Уч.-изд. л. 26,19.
Заказ 144-23. Тираж 500 экз. Цена свободная.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, каб. 139.



TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY



ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ