

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 329, № 10, 2018

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА.
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
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)
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
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)
Кирыанова Л.Г., выпуск. редактор, канд. филос. наук (Россия)
Глазырин А.С., выпуск. редактор, д-р техн. наук (Россия)

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

Подписной индекс в объединённом каталоге «Пресса России» – 18054

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2018

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

Учредителем является Томский политехнический университет.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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

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

Volume 329, № 10, 2018

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

Editorial Board

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia)
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
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)
Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
Rui D., PhD (Portugal)
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
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)
Kiryanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia)
Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

AIMS AND SCOPE

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

The journal was founded in 1903.

The journal is registered internationally (ISSN 2413-1830) and nationally (Certificate PE no. FM 77-65008, March 04, 2016 from the RF Ministry of Press, Broadcasting and Mass 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;
- Geo Assets Transportation;
- Geo Assets Deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and questions Geoecology;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea.

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ

- Коэффициенты распределения REE+Y между минералами и охлаждающимся богатым сульфатной серой флюидом (термодинамическое моделирование)**
Широсонова Г.П., Прокопьев И.Р. 6
- Содержание тяжелых металлов в почвах селитебных территорий Республики Крым**
Евстафьева Е.В., Богданова А.М., Минкина Т.М., Сушкова С.Н., Барановская Н.В., Манджиева С.С., Антоненко Е.М. 19
- Формирование и исследование плазменного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния**
Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А. 30
- Повышение устойчивости погружных электродвигателей установок электрических центробежных насосов при провалах напряжения с помощью адаптивной защиты минимального напряжения**
Лосев Ф.А., Сушков В.В., Тимошкин В.В., Мартыанов А.С. 40
- Экспериментальное исследование пульсационных характеристик закрученного потока в модели четырехвихревой топки**
Шадрин Е.Ю., Ануфриев И.С., Глушков Д.О. 49
- Физико-химическое моделирование высокотемпературных стадий отложения золота Лугоканского месторождения (Восточное Забайкалье)**
Гаськова О.Л., Редин Ю.О., Неволько П.А., Колпакова М.Н., Наймушина О.С. 57
- Модели и алгоритмы адаптивной интерпретации результатов комбинированных газогидродинамических исследований интеллектуальных скважин**
Сергеев В.Л., Нгуен Т.Х.Ф. 67
- Численный анализ влияния нестационарности процессов теплопереноса в зонах размещения подземных теплопроводов на их тепловые режимы и тепловые потери**
Половников В.Ю. 76
- Перспективы комплексного освоения Бакчарского железорудного месторождения (Западная Сибирь, Россия)**
Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рева И.В., Стеблецов М.Д. 85
- Выбор параметров и анализ эффективности применения систем слежения за солнцем**
Обухов С.Г., Плотников И.А. 95
- Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит**
Итцель-Эрнандес Г., Эрнандес М.А., Портильо Р., Петрановский В.П., Пестряков А.Н., Рубио Э. 107
- Эффективные характеристики теплообмена в пористом слое теплогенератора беспламенного горения**
Хаустов С.А., Вислогузов Р.А., Ивашутенко А.С., Долгов С.В., Табакаев Р.Б., Ермолаев А.Н. 118
- Влияние остаточных напряжений в зонах сварного узла на сопротивление хрупким разрушениям**
Заворин А.С., Любимова Л.Л., Буваков К.В., Кулеш А.С., Ташлыков А.А., Кулеш Р.Н. 128
- Разработка энергоэффективной индукционной системы для ремонтно-восстановительных технологий дисков газотурбинных двигателей**
Базаров А.А., Данилушкин А.И. 143
- Оценка объемов углеводородных газов газогидратов Азербайджанского сектора Южного Каспия по сейсмическим данным**
Поletaев А.В., Поletaева Е.В. 153

CONTENTS

- Coefficients of distribution of REE+Y between minerals and cooling rich sulfate fluid (thermodynamic modeling)**
Shironosova G.P., Prokopyev I.R. 6
- Heavy metals content in soils of residential territories of Crimea Republic**
Evstafeva E.V., Bogdanova A.M., Minkina T.M., Sushkova S.N., Baranovskaya N.V., Mandzhieva S.S., Antonenko E.M. 19
- Formation and investigation of plasma gradient coating with upper hafnium oxide layer**
Savushkina S.V., Polyansky M.N., Vysotina E.A., Ashmarin A.A. 30
- Increasing stability of electric centrifugal pumps in submersible electromotor to voltage sags with adaptive undervoltage protection**
Losev F.A., Sushkov V.V., Timoshkin V.V., Martyanov A.S. 40
- Experimental investigation of pulsation characteristics of a swirled flow in a four-vortex furnace model**
Shadrin E.Yu., Anufriev I.S., Glushkov D.O. 49
- Physico-chemical modeling of high-temperature stages of gold deposition at the Lugokanskoe deposit (Eastern Transbaikalia)**
Gaskova O.L., Redin Yu.O., Nevolko P.A., Kolpakova M.N., Naymushina O.S. 57
- Models and algorithms for adaptive interpretation of combined well test data of intelligent wells**
Sergeev V.L., Nguyen P.T.H. 67
- Numerical analysis of nonstationary heat transfer influence in the zones of underground thermal pipelines on their thermal regimes and heat losses**
Polovnikov V.Yu. 76
- Prospects of integrated development of Bakchar iron deposit (Western Siberia, Russia)**
Rudmin M.A., Mazurov A.K., Reva I.V., Stebletsov M.D. 85
- Choosing the parameters and analyzing the efficiency of solar tracking systems**
Obukhov S.G., Plotnikov I.A. 95
- Hierarchical structure of nanoporosity of Mexican natural zeolites of clinoptilolite type**
Itzel-Hernández G., Hernández M.A., Portillo R., Petranovskii V.P., Pestryakov A.N., Rubio E. 107
- Efficient characteristics of heat exchange in a porous filler of a flameless heat generator**
Khaustov S.A., Visloguzov R.A., Ivashutenko A.S., Dolgov S.V., Tabakaev R.B., Ermolaev A.N. 118
- Influence of residual stresses on resistance to brittle fracture in weldment zones**
Zavorin A.S., Lyubimova L.L., Buvakov K.V., Kulesh A.S., Tashlykov A.A., Kulesh R.N. 128
- Development of energy efficient induction system for repair-restoration technologies of disks of gas turbine engines**
Bazarov A.A., Danilushkin A.I. 143
- Evaluation of volume of gas hydrate hydrocarbon gases within Azerbaijan sector of Southern Caspian on seismic data**
Poletaev A.V., Poletaeva E.V. 153

УДК 550.41

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ P3Э+Y МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И ОХЛАЖДАЮЩИМСЯ БОГАТЫМ СУЛЬФАТНОЙ СЕРОЙ ФЛЮИДОМ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Широносова Галина Петровна¹,

shiron@igm.nsc.ru

Прокопьев Илья Романович^{1,2},

prokop@igm.nsc.ru

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3.

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

Актуальность работы обусловлена тем, что изучение коэффициентов распределения P3Э+Y между минералами-концентраторами этих элементов и между минералами и сульфатными флюидами в различных щелочных и слабокислых системах позволяет получить недостающие параметры, необходимые для моделирования процессов кристаллизации и рудогенеза в пределах карбонатитовых рудно-магматических систем. Для определения механизмов концентрирования рудных компонентов важнейшим является выявление главных и второстепенных минералов-концентраторов редких элементов.

Цель работы: оценить коэффициенты распределения лантаноидов +Y между P3Э-содержащими минералами и между этими минералами и равновесными с ними гидротермальными флюидами в слабокислых и слабощелочных условиях при температуре 500–100 °С и давлении 2000–125 бар.

Методы: термодинамическое моделирование взаимодействия монацита и кальцита с гидротермальными флюидами с применением программного комплекса HCh (разработчик Ю.В. Шваров). Для определения состояния равновесия в алгоритме программы использован метод минимизации свободной энергии Гиббса системы (программа GIBBS) в комплексе с базой термодинамических данных UNITHERM.

Результаты. Показано, что коэффициенты распределения P3Э+Y между минералами большей частью не зависят от кислотно-щелочной обстановки минералообразования. Кислотность-щелочность флюидов заметно сказывается только на распределении P3Э между флюоритом и фторапатитом. Основное влияние на фракционирование P3Э оказывает температура и сопряженные с нею параметры. Только для пары монацит/P3Э-флюорит понижение температуры способствует росту величин коэффициентов распределения, т. е. вхождению P3Э в монацит. В парах монацит/P3Э-фторапатит, ксенотим/P3Э-фторапатит и в кислых условиях в паре P3Э-флюорит/P3Э-фторапатит понижение температуры сопровождается уменьшением величин коэффициентов распределения и способствует некоторому обогащению фторапатита редкими землями. Kd минерал/флюид для монацита, ксенотима и P3Э-флюорита выше единицы и это означает, что при охлаждении равновесного флюида P3Э+Y преимущественно концентрируются в этих минералах.

Ключевые слова:

P3Э, монацит, ксенотим, P3Э-фторапатит, P3Э-флюорит, коэффициенты распределения P3Э+Y, окисленный флюид, термодинамическое моделирование.

Редкоземельные элементы (P3Э) играют важную роль в экономике, особенно в быстро развивающихся инновационных отраслях промышленности. Основными источниками промышленного получения P3Э являются коры выветривания гранитов, карбонатитовые месторождения и прибрежно-морские россыпи. В группу P3Э входят лантаноиды, представляющие собой ряд химических элементов от $_{57}\text{La}$ до $_{71}\text{Lu}$. Их ионный радиус постепенно уменьшается с увеличением атомного номера, хотя их химические свойства близки. P3Э обычно встречаются в естественной среде как трехвалентные ионы. Однако в окислительной среде, такой как поверхностные воды, Се может существовать как четырехвалентный ион, так и в виде минерала церианита (CeO_2) [1–3], тогда как Eu и Yb могут встречаться в двухвалентном состоянии при восстановительных условиях. Редкоземельные элементы представляют особый интерес для геохимии из-за их использования в качестве химических индикаторов природных процессов. Сход-

ная электронная конфигурация P3Э обуславливает их относительно сходное химическое поведение, но постепенно изменяющийся ионный радиус с увеличением номера лантаноида, однако приводит к различной концентрации P3Э из-за их индивидуального комплексообразования в гидротермальных средах и изменения их способности встраиваться в твердые фазы [4].

Достижения в аналитической химии позволяют определить концентрацию многих микроэлементов и их изотопов в горных породах. Благодаря достижениям в микроанализе микроэлементов теперь можно экспериментально определить коэффициенты распределения для геодинамических условий, например, при плавлении коры и мантии [5, 6]. Полученный большой объем экспериментальных данных может быть использован в качестве основы для количественных моделей распределения микроэлементов в зависимости от давления, температуры и окислительно-восстановительного потенциала системы [7]. Например, со-

держание РЗЭ в карбонатных минералах использовалось для отслеживания их потоков от континентов и до океанической коры; экспериментально определенные коэффициенты распределения между кальцитом и водным раствором, близким к морской воде, были опубликованы в [8]. Другие исследования направлены на выяснение вхождения европия в кальцит, поскольку Eu считается аналогом для долгоживущих трехвалентных актинидов, в частности Am (III) и Cm (III), которые представляют интерес для нейтрализации ядерных отходов [9, 10]

Равновесное распределение элемента между двумя материалами может быть охарактеризовано коэффициентом распределения, который описывается отношением концентрации данного элемента между двумя материалами. Концентрация элемента может быть определена несколькими разными способами [11], и поэтому существует несколько определений коэффициента распределения. В большинстве литературных источников по геохимии концентрация элемента измеряется весовой долей (во многих случаях оксидами) и используется коэффи-

циент распределения Нернста, который определяется формулой: $D_i^{Y/X} = C_i^Y / C_i^X$, где $C_i^{Y(X)}$ – массовая доля элемента i в фазе Y (или X) [8, 12, 13]. Вместо массовой доли можно использовать мольную долю для определения коэффициента распределения, $D_i^{Y/X} = C_i^Y / C_i^X$, где $C_i^{Y(X)}$ – мольная доля элемента i в фазе Y (или X) [14, 15], а также $K_i^{Y/X} = a_i^Y / a_i^X$, где $a_i^{Y(X)}$ – активность элемента i в фазе Y(X), например [16].

В настоящей работе в основном оценивались мольные коэффициенты распределения РЗЭ между минералами: монацит/РЗЭ-флюорит и РЗЭ-фторапатит, ксенотим/РЗЭ-фторапатит, РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит, находящимися в равновесии со слабощелочным и слабокислым охлаждающимся флюидами сложного состава. Кроме того, оценены массовые коэффициенты распределения РЗЭ между указанными минералами для щелочного варианта флюида. Массовые коэффициенты также использованы для оценки распределения РЗЭ между указанными минералами и флюидом в слабощелочном варианте. Данное исследование является продолжением предыдущей работы [17], где детально описано соотношение РЗЭ-содержа-

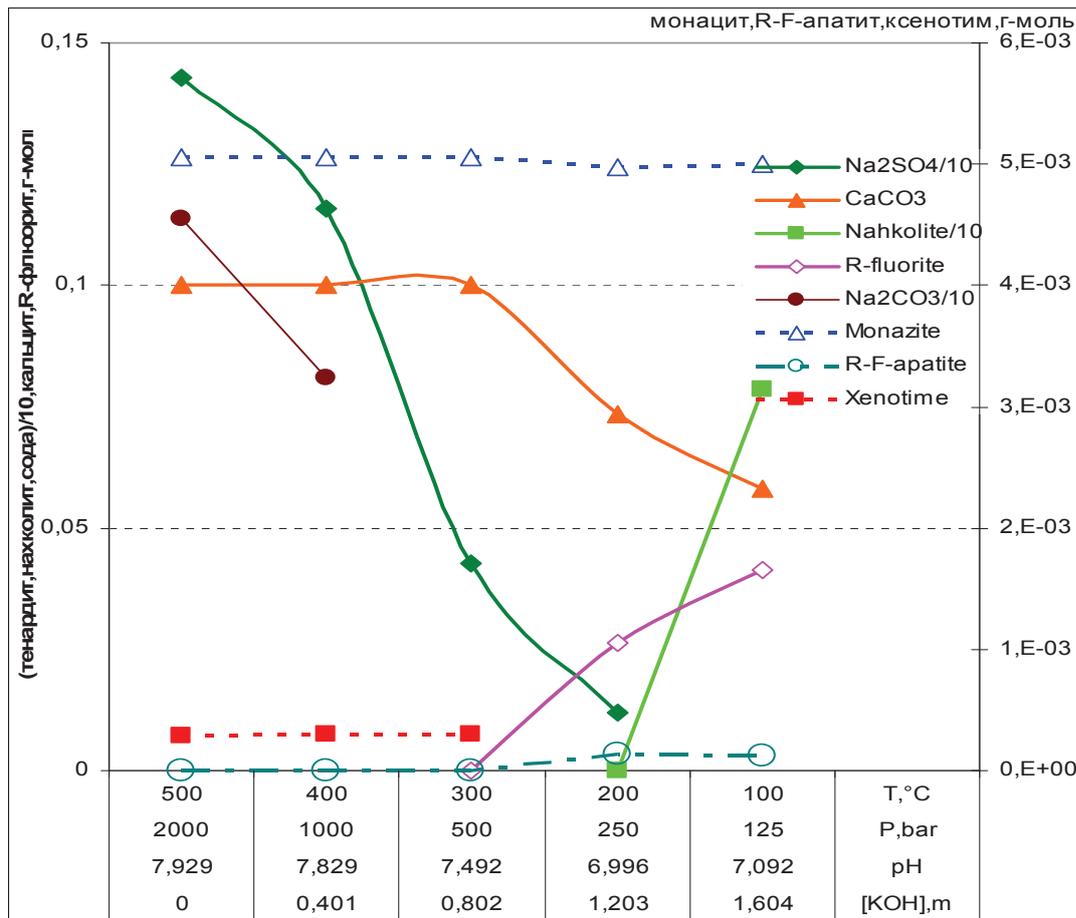


Рис. 1. Соотношение равновесных твердых фаз в зависимости от параметров слабощелочного рудообразующего флюида: $[0,1 \text{ г-моль } \text{CaCO}_3 + 0,0053 \text{ г-моль монацита}]_{\text{тв}} + 1 \text{ м NaCl} + 5 \text{ м NaHCO}_3 + 2 \text{ м Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м HF} + 0,1 \text{ м H}_2\text{S} + 1,5 \text{ м HCl} + (0,401i) \text{ м KOH} + 1 \text{ кг H}_2\text{O}$, где i – шаг расчета (0–500 °C, 2000 бар; 4–100 °C, 125 бар)

Fig. 1. Relationship of equilibrium solid phase as a function of the parameters of a weakly alkaline ore-forming fluid: $[0,1 \text{ mole } \text{CaCO}_3 + 0,0053 \text{ mole monazite}]_{\text{solid}} + 1 \text{ m NaCl} + 5 \text{ m NaHCO}_3 + 2 \text{ m Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ m HF} + 0,1 \text{ m H}_2\text{S} + 1,5 \text{ m HCl} + (0,401i) \text{ m KOH} + 1 \text{ kg H}_2\text{O}$, where i is the calculation step (0–500 °C, 2000 bar; 4–100 °C, 125 bar)

сих минералов в равновесных ассоциациях, условия проведения расчетов и источники термодинамических данных. В настоящей работе приведены два основополагающих рисунка из этой статьи по распределению устойчивых твердых фаз, именно тех вариантов, для которых проведен расчет соответствующих коэффициентов распределения. Как уже отмечалось в работе [17], термодинамические расчеты проведены с использованием программного пакета HCh [18, 19], который позволяет рассчитывать составы сосуществующих твердых растворов, выраженные в мольных долях соответствующего лантаноида, а также количество каждого равновесного минерала и состав равновесного флюида. Несложный пересчет позволяет перейти от мольных коэффициентов распределения PЗЭ к их массовым величинам.

Распределение PЗЭ+Y между минералами

Слабощелочной вариант

Во всем исследованном интервале параметров сосуществуют монацит и PЗЭ-фторапатит (рис. 1), поэтому представляет интерес проследить коэффициенты распределения легких PЗЭ между этими минералами (рис. 2) по отношению в них мольных долей X каждого PЗЭ ($Kd_x = X_{Ln}$ в монаците/ X_{Ln} в PЗЭ-фторапатите). Все коэффициенты оказываются больше десяти, т. е. все легкие PЗЭ предпочтительнее концентрируются в монаците, при этом величины коэффициентов монотонно уменьшаются с понижением температуры. Обращает на себя внимание тот факт, что более тяжелые PЗЭ имеют большие величины коэффициентов, т. е. они предпочтительнее уходят в монацит, а не в PЗЭ-фторапатит. При

этом наблюдается следующий порядок величин коэффициентов: $Eu > Gd > Sm > Pr > Nd > La > Ce$.

Отметим, что церий – PЗЭ с самым высоким исходным содержанием в системе (т. е. в исходном монаците), оказывается в самом конце этой цепочки, а европий, имеющий самую низкую заданную концентрацию в системе, больше других PЗЭ предпочитает оставаться в монаците. В целом наблюдается последовательность величин коэффициентов распределения PЗЭ, соответствующая исходным их концентрациям, а не атомным номерам: чем меньше исходная концентрация элемента, тем предпочтительнее он остается в монаците.

В области высоких температур (500–300 °C) с PЗЭ-фторапатитом сосуществует ксенотим, поэтому целесообразно рассмотреть распределение между этими минералами тяжелых PЗЭ. Все коэффициенты оказываются больше 100, т. е. все тяжелые PЗЭ предпочтительнее концентрируются в ксенотиме, а не в PЗЭ-фторапатите при этом величины коэффициентов монотонно понижаются с понижением температуры, их зависимости от нее представляют собой ряд прямых параллельных линий и имеют практически линейный характер. Прослеживается следующий ряд величин коэффициентов: $Lu > Yb > Tb > Er > Dy > Y$, которые колеблются в интервале $2,85 \cdot 10^5 > Kd_x > 100$. При этом наиболее тяжелые PЗЭ предпочтительнее концентрируются в ксенотиме, хотя снова наблюдается зависимость коэффициентов распределения от концентрации их в исходном составе системы. Так, коэффициенты иттрия с более высоким исходным содержанием в системе по сравнению с другими элементами этой группы оказываются са-

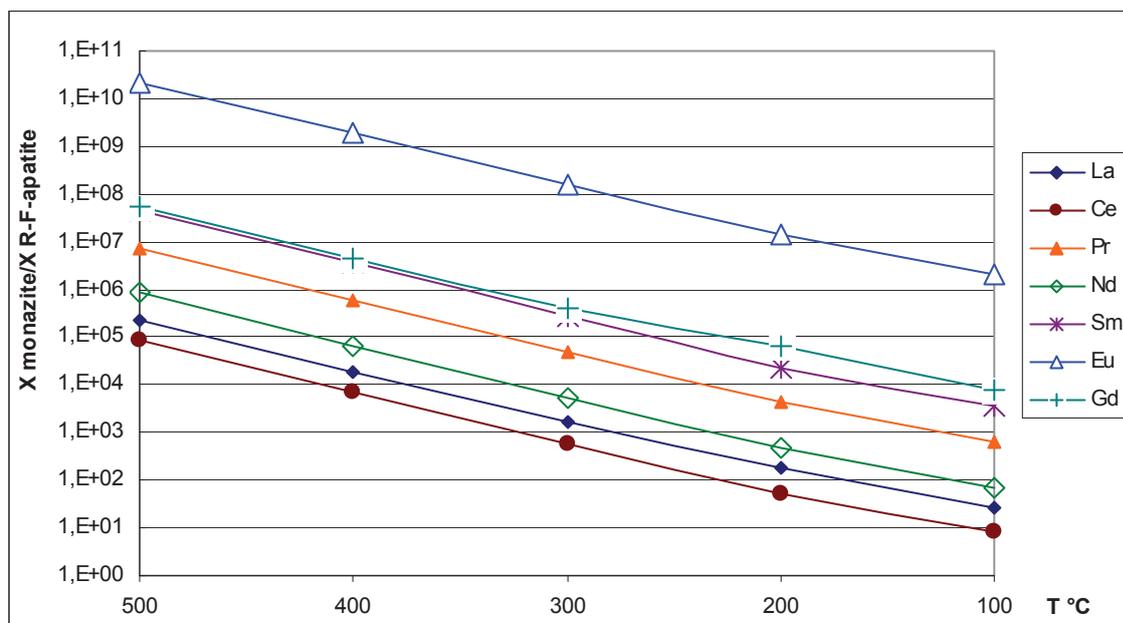


Рис. 2. Мольные коэффициенты распределения легких PЗЭ между монацитом и PЗЭ-фторапатитом в зависимости от температуры (и сопряженных с ней параметров (рис. 1))

Fig. 2. Molar coefficients of light REE distribution between monazite and REE-fluorapatite as a function of temperature (and the parameters associated with it (Fig. 1))

мыми низкими, а лютеция (с наименьшим исходным содержанием в системе) – самыми высокими. Таким образом, и монацит, и ксенотим с понижением температуры легче отдают свои РЗЭ фторапатиту.

В области низких параметров флюида (300–100 °С) появляется РЗЭ-флюорит, сосуществующий с монацитом и РЗЭ-фторапатитом. Все коэффициенты распределения легких РЗЭ между монацитом и РЗЭ-флюоритом имеют положительные величины ($17 < K_{d_x} < 8,3 \cdot 10^{-6}$), т. е. все легкие РЗЭ «предпочитают» входить в монацит. При этом величины коэффициентов возрастают с понижением температуры, и линии их зависимости от температуры имеют вогнутый характер с легким изгибом при 200 °С. Порядок возрастания величин коэффициентов следующий: $Gd < La < Pr < Ce < Nd < Eu < Sm$, и, как видно из этого ряда, он не определяется ни исходными концентрациями, ни атомным номером РЗЭ.

На рис. 3 представлены коэффициенты распределения всех РЗЭ (кроме гольмия) между флюоритом и фторапатитом в области их сосуществования 300–100 °С. Для тяжелых РЗЭ линии величин зависимости коэффициентов распределения от температуры (и сопряженных с ней параметров флюида (рис.1)) показаны пунктирными линиями. Все коэффициенты тяжелых РЗЭ выше единицы (кроме иттербия при 200–100 °С), т. е. они предпочтительнее входят в РЗЭ-флюорит, и только иттербий наряду с некоторыми легкими РЗЭ имеет коэффициенты ниже единицы, т. е. легче входит в РЗЭ-фторапатит. Наблюдается следующий порядок для элементов с $K_{d_x} < 1$: Yb (200–100 °С) < Ce (300–100 °С) < Nd (300–100 °С) < Sm (200–100 °С) < ($La < Eu$ (100 °С)),

именно эти РЗЭ в указанных условиях сосредотачиваются во фторапатите. В целом практически все легкие РЗЭ по сравнению с тяжелыми имеют более низкие коэффициенты распределения между РЗЭ-флюоритом и РЗЭ-фторапатитом, т. е. из этих двух минералов флюорит является носителем тяжелых РЗЭ, а фторапатит – легких и иттербия. Наблюдается резко различная зависимость коэффициентов от температуры для легких и тяжелых РЗЭ: для легких почти линейное монотонное уменьшение при понижении температуры; для иттрия и всех тяжелых (кроме иттербия) кривые зависимости от температуры имеют выпуклый характер: от 300 к 200 °С наблюдается рост коэффициентов распределения, а при понижении температуры до 100 °С происходит их уменьшение, только для тербия и лютеция коэффициенты остаются на уровне величин при 200 °С. Особняком стоит иттербий: его кривая имеет вогнутый характер, и если при 300 °С он предпочитает оставаться во флюорите (его K_{d_x} около 10), то в интервале 200–100 °С его коэффициент понижается до 10^{-3} – 10^{-5} соответственно, т. е. здесь он концентрируется во фторапатите.

Слабокислый вариант

На рис. 4 приведено соотношение равновесных твердых фаз в зависимости от параметров слабокислого рудообразующего флюида. Здесь при температуре 500–400 °С из редкоземельных минералов присутствуют только монацит – носитель легких и средних до гадолиния РЗЭ, и ксенотим – носитель иттрия и тяжелых РЗЭ. Монацит с РЗЭ-фторапатитом сосуществуют только в интервале 300–100 °С. Несмотря на изменение рН флюида, характер, порядок и даже величины коэффициентов распределения

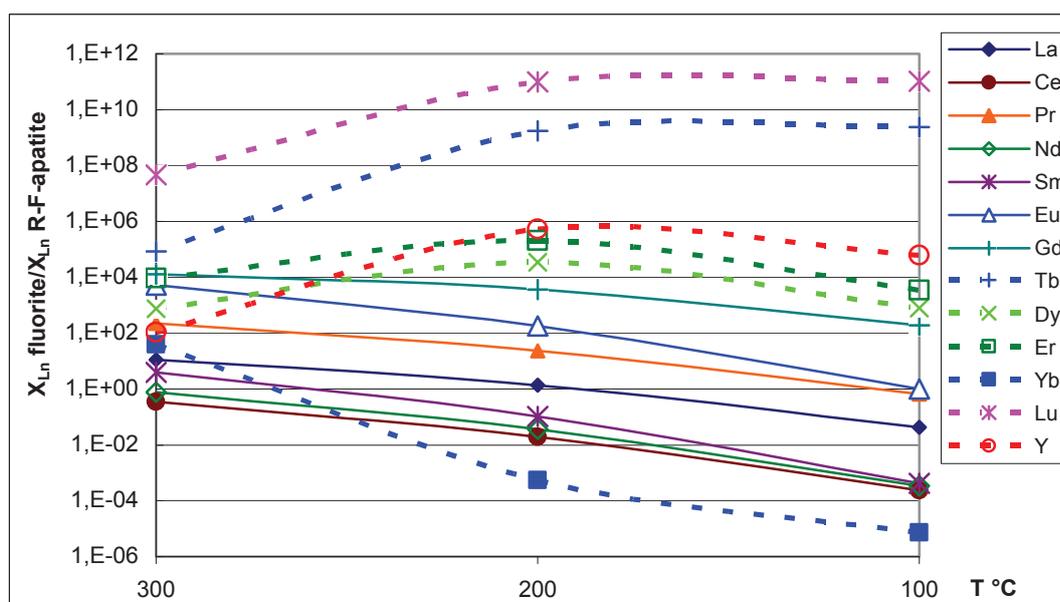


Рис. 3. Мольные коэффициенты распределения РЗЭ между флюоритом и фторапатитом в зависимости от температуры (и других сопряженных с ней параметров (рис. 1))

Fig. 3. Molar coefficients of REE distribution between fluorite and fluorapatite as a function of temperature (and other parameters associated with it (Fig. 1))

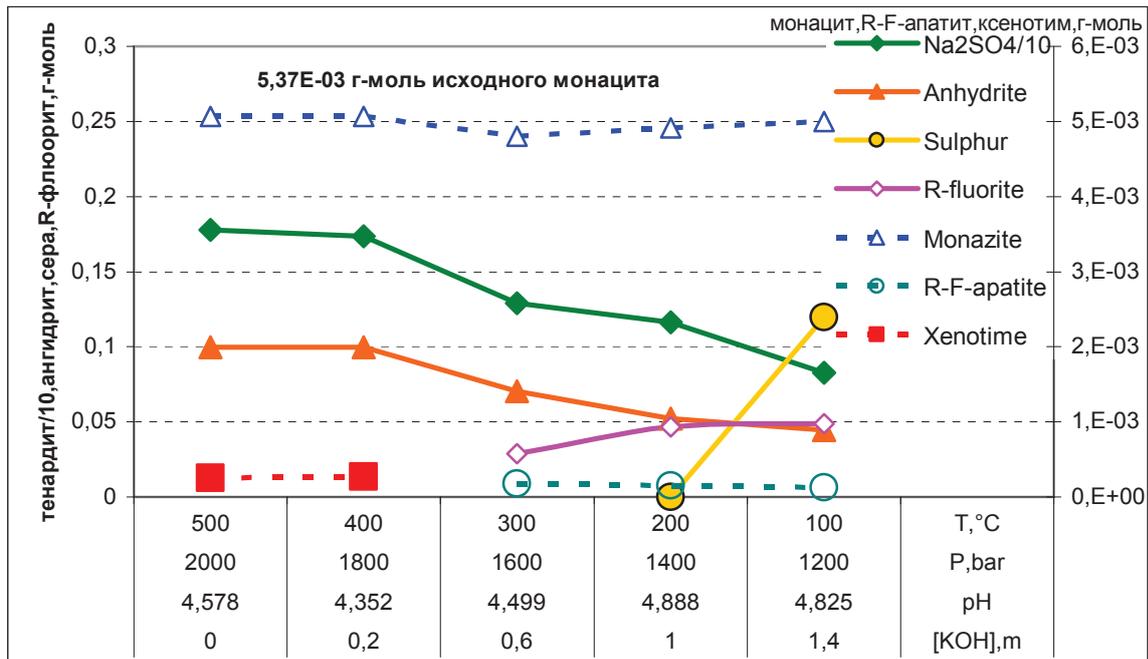


Рис. 4. Соотношение равновесных твердых фаз в зависимости от параметров слабокислого рудообразующего флюида: $[0,1 \text{ г-моль } \text{CaCO}_3 + 0,0053 \text{ г-моль монацита}]_{\text{тв.}} + 1 \text{ м NaCl} + 5 \text{ м NaHCO}_3 + 2 \text{ м NaHSO}_4 + 0,1 \text{ м HF} + 0,1 \text{ м H}_2\text{S} + 3,8 \text{ м HCl} + 0,4 \text{ (i-0,5) м KOH} + 1 \text{ кг H}_2\text{O}$

Fig. 4. Relationship of equilibrium solid phase as a function of the parameters of a weakly acidic ore-forming fluid: $[0,1 \text{ mole } \text{CaCO}_3 + 0,0053 \text{ mole monazite}]_{\text{solid}} + 1 \text{ m NaCl} + 5 \text{ m NaHCO}_3 + 2 \text{ m NaHSO}_4 + 0,1 \text{ m HF} + 0,1 \text{ m H}_2\text{S} + 3,8 \text{ m HCl} + 0,4 \text{ (i-0,5) m KOH} + 1 \text{ kg H}_2\text{O}$

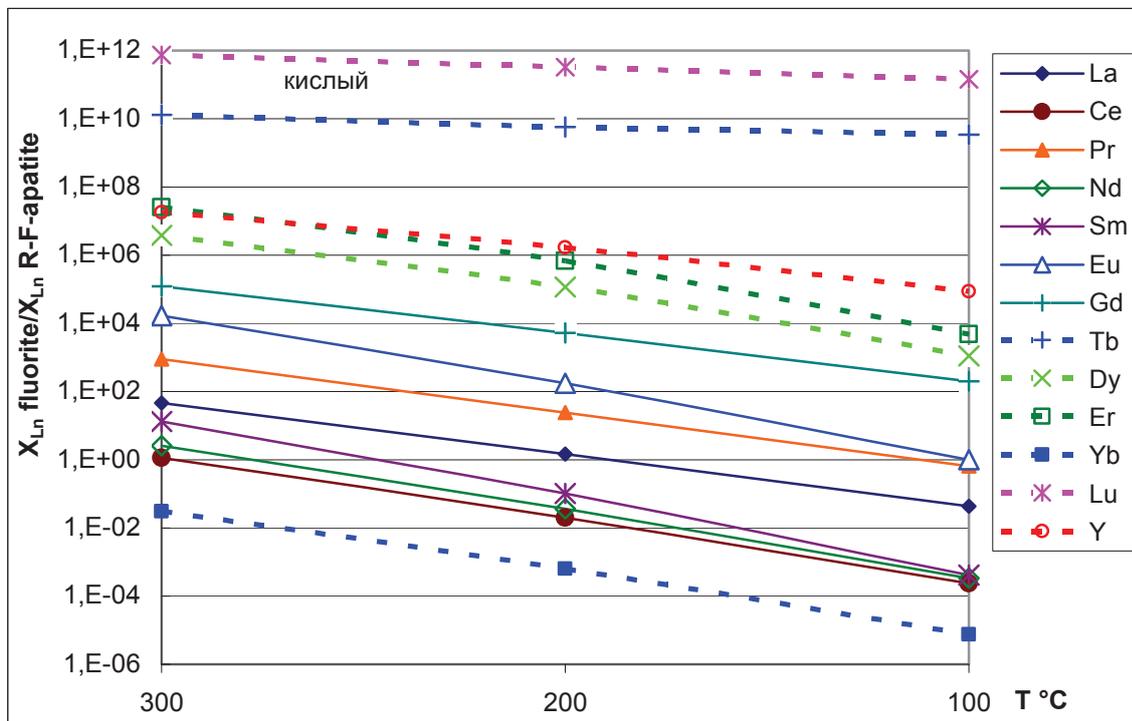


Рис. 5. Мольные коэффициенты распределения РЗЭ между флюоритом и фторапатитом при слабокислом флюиде в зависимости от температуры (и сопряженных с ней параметров (рис. 4))

Fig. 5. Mole coefficients of REE distribution between fluorite and fluorapatite in weakly acidic fluids as a function of temperature (and the parameters associated with it (Fig. 4))

РЗЭ между монацитом и РЗЭ-фторапатитом почти совпадают с таковыми в интервале 300–100 °С в слабощелочном варианте (рис. 2), т. е. легкие РЗЭ вплоть до гадолиния предпочитают вхождение в монацит, а не в РЗЭ-фторапатит. Близкая картина в слабокислом варианте в сравнении со слабощелочным наблюдается для коэффициентов распределения РЗЭ между монацитом и РЗЭ-флюоритом. Небольшая разница заключается в том, что при слабокислом флюиде кривые зависимости коэффициентов от температуры менее вогнуты, т. к. при 200–100 °С коэффициенты имеют практически те же значения, что и при слабощелочном флюиде, но при 300 °С они примерно на половину порядка ниже, хотя ряд последовательности сохраняется: $Gd < La < Pr < Ce < Nd < Eu < Sm$.

Распределение РЗЭ между флюоритом и фторапатитом в слабокислых условиях (рис. 5) заметно отличается от варианта со слабощелочным флюидом (рис. 3). Кривые зависимости величин коэффициентов распределения от температуры во всем интервале сосуществования минералов практически представляют собой прямые линии с понижением от 300 к 100 °С. $Kd_x < 1$ во всем интервале наблюдаются для Yb и Ce, при 200–100 °С для неодима и самария, при 100 °С для лантана, празеодима и европия, т. е. в перечисленных условиях эти РЗЭ обогащают фторапатит. Во всех остальных случаях коэффициенты выше единицы, т. е. здесь РЗЭ предпочтительнее уходят во флюорит. В целом наблюдается следующей порядок возрастания величин Kd : $Yb < Ce < Nd < Sm < La < Pr < Eu < Gd < Dy < Er < Y < Tb < Lu$.

Таким образом, кислотность-щелочность флюидов заметно сказывается только на распределении РЗЭ между флюоритом и фторапатитом. Основное же влияние на фракционирование РЗЭ оказывает температура. При этом только для пары монацит/РЗЭ-флюорит понижение температуры способствует росту величин коэффициентов распределения, т. е. вхождению РЗЭ в монацит. В парах монацит/РЗЭ-фторапатит, ксенотим/РЗЭ-фторапатит и в кислых условиях в паре РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит понижение температуры сопровождается уменьшением величин коэффициентов распределения и способствует некоторому обогащению фторапатита редкими землями. В слабощелочном варианте для пары РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит зависимость от температуры распределения редких земель гораздо более сложная и разная для легких и тяжелых РЗЭ (рис. 3). Для легких РЗЭ вплоть до среднего – гадолиния – понижение температуры вызывает и уменьшение величин коэффициентов распределения в паре РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит вплоть до значений меньше единицы, особенно для церия, неодима и частично самария, т. е. РЗЭ-фторапатит по сравнению с РЗЭ-флюоритом обогащается этими элементами, тогда как тяжелые РЗЭ легче входят в РЗЭ-флюорит. Выводы, полученные расчетным путем, подтверждаются природными данными: обогащение легкими РЗЭ фторапатита из карбонатитов редко-

метального месторождения Миаоа (Миаоа, Центральный Китай) отмечается в работе [20].

Для слабощелочного варианта (рис. 1) помимо Kd_x были рассчитаны коэффициенты распределения РЗЭ от лантана до гадолиния между монацитом и РЗЭ-флюоритом (рис. 6, слева) и всего ряда лантаноидов между РЗЭ-флюоритом и РЗЭ-фторапатитом (рис. 6, справа) в интервале их сосуществования (300–100 °С) не как отношение мольных долей каждого лантаноида, а как отношение их содержаний в этих минералах, пересчитанное на мг/т (т. е. в ppm). Несмотря на изменение численных величин коэффициентов, выраженных разными способами (Kd_{ppm} монацит/РЗЭ-флюорит примерно на половину порядка ниже Kd_x в этой паре), характер зависимости Kd_{ppm} от параметров охлаждающегося флюида остается абсолютно идентичным зависимости Kd_x . Аналогичная картина получена для пары РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит: характер зависимости от параметров охлаждающегося флюида, так же как и для пары минералов монацит и РЗЭ-флюорит, остается идентичным зависимости Kd_x , но численные значения Kd_{ppm} примерно на порядок выше, чем Kd_x .

Коэффициенты распределения РЗЭ+Y между РЗЭ-содержащими минералами и слабощелочным флюидом

Распределение РЗЭ+Y между минералами и флюидом в нашем случае оценивалось с помощью массовых коэффициентов, где масса элемента выражена в г/т (т. е. – ppm) Kd_{ppm} (далее Kd). На рис. 7 приведены составы исходного флюида (при условии, что весь монацит растворится в 1 кг H_2O) и концентрации РЗЭ+Y во флюидах, равновесных с РЗЭ-содержащими минералами при соответствующих температурах. Как видно из рис. 7, с понижением температуры концентрация РЗЭ+Y в равновесном флюиде уменьшается, за исключением Yb при 200 °С. При температурах 500–300 °С в равновесных флюидах наблюдается однотипный плавный характер спектров РЗЭ+Y с четко выраженным тетраэд эффектом. Исключением является наличие европиевого максимума при 500 °С, отсутствующего при 400 и 300 °С. Такой вид спектров, очевидно, обусловлен одинаковой ассоциацией устойчивых РЗЭ-содержащих фаз: монацит – концентратор легких РЗЭ ($LPZEP_0$), + ксенотим – тяжелых ($TPZEP_0$), + РЗЭ-фторапатит.

При 200 и 100 °С характер спектров РЗЭ резко меняется, т. к. из равновесной ассоциации исчезает ксенотим и появляется РЗЭ-флюорит. Исчезновение ксенотима приводит к обогащению равновесного флюида тяжелыми РЗЭ (ТРЗЭ), особенно резко возрастает концентрация Yb, т. к. если прочие ТРЗЭ частично поглощаются преимущественно РЗЭ-флюоритом, то иттербий, имеющий самое высокое значение свободной энергии среди прочих LnF_3 , практически не входит в РЗЭ-флюорит. Это хорошо видно по величинам Kd РЗЭ-флюорит/флюид, где Yb имеет самые низкие величины

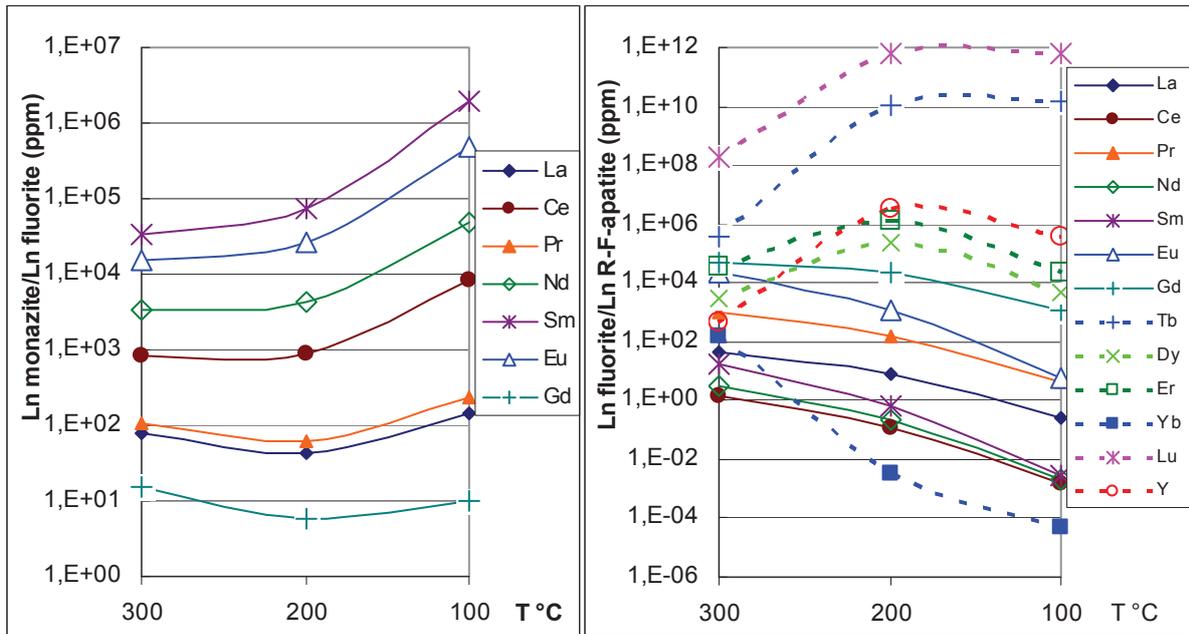


Рис. 6. Коэффициенты распределения РЗЭ монацит/РЗЭ-флюорит и РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит в зависимости от температуры (и сопряженных с ней параметров (рис. 1)), где $K_d = L_{n\text{монацит}}/L_{n\text{флюорит}}$ (ppm)

Fig. 6. Coefficients of REE distribution in monazite/REE-fluorite and REE-fluorite/REE-fluorapatite depending on temperature (and the parameters associated with it (Fig. 1)), where $K_d = L_{n\text{monazite}}/L_{n\text{fluorite}}$ (ppm)

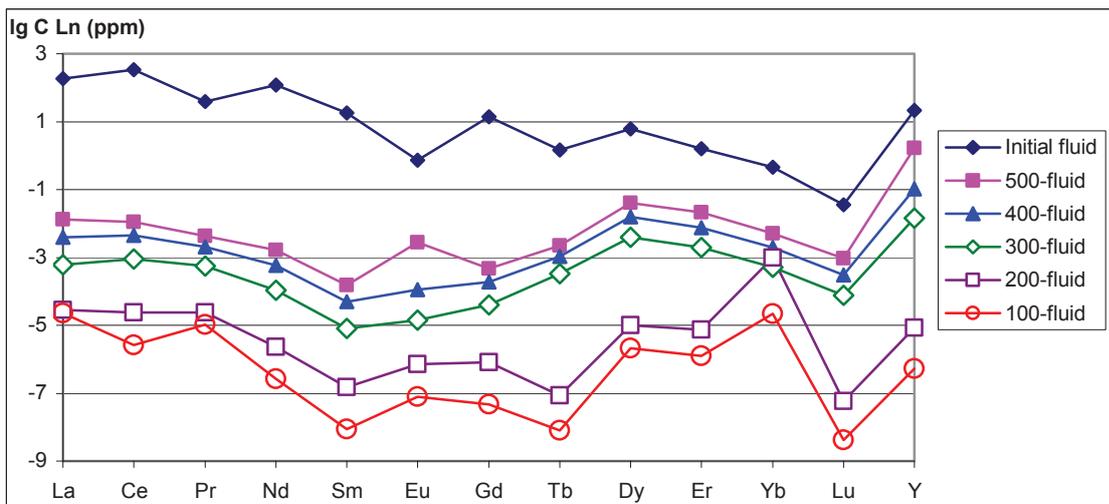


Рис. 7. Сравнение концентраций РЗЭ+Y в исходном флюиде и во флюидах, равновесных с РЗЭ-содержащими минералами (монацитом, ксенотимом, РЗЭ-флюоритом и РЗЭ-фторапатитом)

Fig. 7. Comparison of REE+Y concentrations in the initial fluid and in fluids equilibrium with REE-bearing minerals (monazite, xenotime, REE-fluorite and REE-fluorapatite)

коэффициентов распределения. Наиболее высокие значения коэффициентов распределения показывают тяжелые РЗЭ. Так, при 100 °C выстраивается следующий ряд значений K_d флюорит/флюид: $Tb > Gd > Y > Lu > Dy > Er > La > Pr = Ce > Nd > Sm > Eu > Yb$. При этом присутствие ксенотима при 300 °C вызывает понижение коэффициентов распределения в наибольшей степени именно для ТРЗЭ+Y (на 2 порядка и более), тогда как коэффициенты распределения легких РЗЭ меняются не так значительно.

Наиболее сложные зависимости коэффициентов распределения РЗЭ обнаруживаются для пары фторапатит/флюид (рис. 8). В интервале температур 500–300 °C наблюдается почти прямолинейный их рост при охлаждении флюида, который сохраняется и далее для легких и средних РЗЭ. Для тяжелых РЗЭ и иттрия в интервале температур 300–100 °C кривые зависимости K_d от температуры имеют вогнутый характер с минимумом при 200 °C, причем от 200 к 100 °C наблюдается рост коэффициентов распределения в ряду $Yb > Dy > Y > Er > Tb > Lu$. Сле-

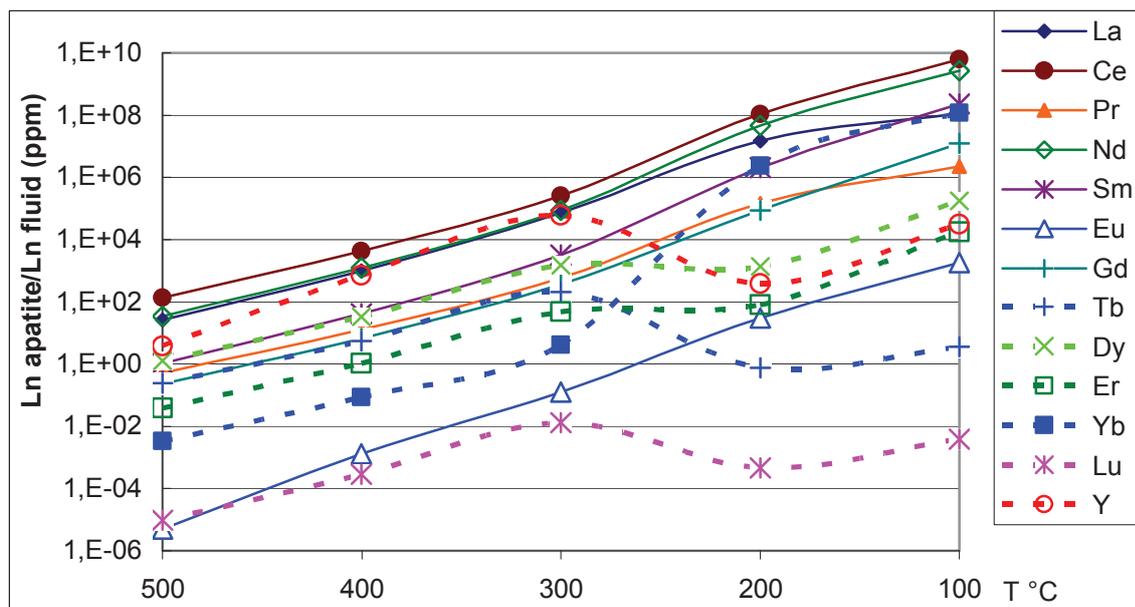


Рис. 8. Коэффициенты распределения РЗЭ+Y между фторапатитом и равновесным флюидом в зависимости от параметров системы

Fig. 8. Coefficients of REE+Y distribution between fluorapatite and the equilibrium fluid, depending on the parameters of the system

дует заметить, что кривая иттербия вновь стоит особняком: она имеет выпуклый характер с резким (на 6 порядков) возрастанием от 300 к 200 °C и умеренным (на 2 порядка) ростом к 100 °C. Такое поведение ТРЗЭ и иттрия обусловлено сменой твердофазовой равновесной ассоциации: появлением РЗЭ-флюорита начиная с 300 °C и исчезновением ксенотима при 200 и 100 °C. При этом для Кд фторапатит/флюид тяжелых РЗЭ и иттрия наблю-

дается сложная картина: при 500 °C $K_d < 1$: от $9,43E-6$ – Lu до $0,25$ – Tb, причем для лютеция $K_d < 1$ остается во всем интервале температур (500–100 °C). Для тяжелых в целом выстраивается ряд K_d : $Lu < Yb < Er < Tb < Dy < Y$, поэтому $K_d < 1$ для иттербия только при 500 и 400 °C, а для эрбия и тербия только при 500 °C, при этом к ним присоединяется еще и гадолиний с празеодимом. Для Dy и Y $K_d > 1$ уже и при 500 °C. Все это свидетельству-

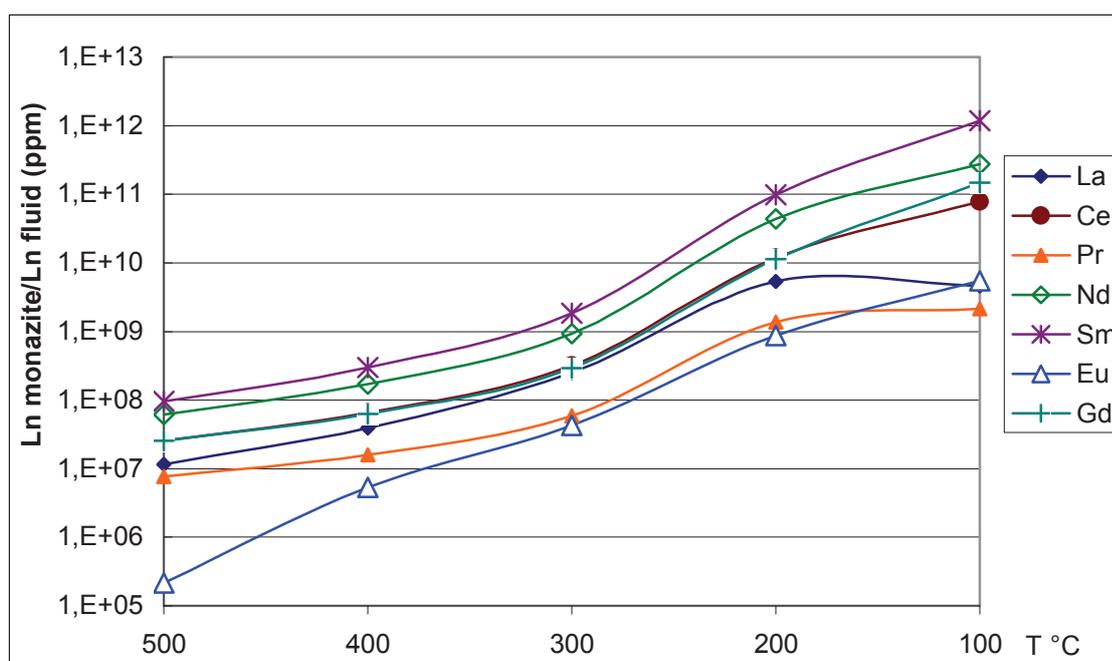


Рис. 9. Коэффициенты распределения РЗЭ монацит/флюид в зависимости от параметров системы

Fig. 9. Distribution coefficients of REE monazite/fluid depending on the parameters of the system

ет о том, что РЗЭ-фторапатит не является концентратором тяжелых лантаноидов, преимущественно отдавая их во флюид, в отличие от легких РЗЭ, для которых K_d выстраиваются в следующий ряд: $Ce > Nd \geq La > Sm > Pr$.

Для коэффициентов распределения ТРЗЭ+У между ксенотимом (устойчивым в интервале 500–300 °С) и охлаждающимся флюидом из общей картины монотонного возрастания K_d в ряду $Lu < Er < Yb < Dy < Tb$ при охлаждении флюида выделяется У. Ввиду высокой его концентрации во флюиде при 500 °С (благодаря повышенной устойчивости здесь фторокомплекса YF_2^+) K_d YPO_4 /флюид оказывается самым низким и только с падением температуры резко возрастающим на два с лишним порядка при 300 °С, так что его кривая сечет кривые K_d Lu, Er и Yb, а при 300 °С достигает значения K_d $DyPO_4$ /флюид.

Для пары монацит/флюид (рис. 9) наблюдается монотонный рост коэффициентов распределения при охлаждении флюида, что обусловлено равномерным понижением концентрации легких и средних лантаноидов (от La до Gd) во флюиде с понижением его температуры (от $2,16E+5$ для Eu до $9,69E+7$ для Sm при 500 °С; от $2,14E+9$ для Pr (K_d Pr < K_d Eu при 100 °С) до $1,18E+12$ для Sm при 100 °С). В целом порядок K_d $LnPO_4$ /флюид следующий: $Sm > Nd > Gd = Ce > La > Pr > Eu$ (за исключением 100 °С для последних Ln).

Таким образом, в парах минерал/равновесный флюид коэффициенты распределения в слабощелочном флюиде в основном возрастают с падением температуры, хотя для пары РЗЭ-флюорит/флюид при 100 °С наблюдается некоторое понижение K_d для легких и средних лантаноидов. Тем не менее в подавляющем большинстве случаев (т. е. для монацита, ксенотима и РЗЭ-флюорита) K_d минерал/флюид выше единицы, и это означает, что при охлаждении равновесного флюида РЗЭ+У преимущественно концентрируются в этих минералах. Исключение составляет K_d фторапатит/флюид, где для тяжелых РЗЭ и иттрия наблюдается сложная картина: при 500 °С $K_d < 1$: от $9,43E-6$ – Lu до $0,25$ – Tb, при этом для лютеция $K_d < 1$ остается во всем интервале температур (500–100 °С), а также для европия в интервале 500–300 °С. Для тяжелых в целом выстраивается ряд K_d : $Lu < Yb < Er < Tb < Dy < Y$, поэтому $K_d < 1$ для иттербия только при 500 и 400 °С, а для эрбия и тербия только при 500 °С, при этом к ним присоединяется еще и гадолиний с празеодимом. Для Dy и Y $K_d > 1$ уже и при 500 °С. Все это свидетельствует о том, что РЗЭ-фторапатит не является концентратором тяжелых РЗЭ+У, преимущественно отдавая их во флюид, в отличие от

легких лантаноидов, для которых K_d выстраиваются в следующий ряд: $Ce > Nd \geq La > Sm > Pr$.

Заключение

Изучение коэффициентов распределения РЗЭ+У между минералами-концентраторами этих элементов и между минералами и сульфатными флюидами в различных щелочных и слабокислых системах позволяют получить недостающие параметры, необходимые для моделирования процессов кристаллизации и рудогенеза в пределах карбонатитовых рудно-магматических систем. На основании изучения редкоземельного состава минералов карбонатитов [21–23] был сделан важный вывод о роли процесса фракционной кристаллизации карбонатитового расплава на распределение РЗЭ. Высокотемпературные экспериментальные исследования карбонатитовых систем показывают, что РЗЭ накапливаются в гидротермальном растворе и кристаллизуются в виде собственных минеральных фаз благодаря их перераспределению флюидами в РЗЭ-содержащих магматических минеральных фазах, например апатит [24, 25]. Флюиды, участвующие в переносе и кристаллизации РЗЭ-минералов, имеют высокую активность анионных лигандов (F , Cl , CO_2 , SO_4) [26–29], что подтверждается исследованиями флюидных и расплавных включений в минералах [30–32]. В отличие от выше цитированных работ, посвященных в основном рассмотрению коэффициентов распределения РЗЭ минерал/расплав или минерал/флюид при высоких Т-Р параметрах, в настоящей работе коэффициенты распределения РЗЭ+У рассматриваются для условий, типичных для гидротермальных процессов. Показано, что коэффициенты распределения РЗЭ+У между минералами большей частью не зависят от кислотно-щелочной обстановки минералообразования. Основное влияние на фракционирование РЗЭ оказывает температура и сопряженные с ней параметры. Только для пары монацит/РЗЭ-флюорит понижение температуры способствует росту величин коэффициентов распределения, т. е. вхождению РЗЭ в монацит. В парах монацит/РЗЭ-фторапатит, ксенотим/РЗЭ-фторапатит и в кислых условиях в паре РЗЭ-флюорит/РЗЭ-фторапатит понижение температуры сопровождается уменьшением величин коэффициентов распределения и способствует обогащению фторапатита редкими землями. Для монацита, ксенотима и РЗЭ-флюорита K_d минерал/флюид выше единицы, и это означает, что при охлаждении равновесного флюида РЗЭ+У преимущественно концентрируются в этих минералах.

Исследование выполнено за счет средств и по теме проекта НИР ИГМ СО РАН № 0330–2016–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming / A.K. Andersen, J.G. Clark, P.B. Larson, J.J. Donovan // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – V. 89. – P. 780–807.

2. Ce (III) and Ce (IV) (re) distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge / E. Janots, F. Bernier, F. Brunet, M. Munoz, N. Trcera, A. Berger, M. Lanson // *Geochim. et cosmochim. acta*. – 2015. – V. 153. – P. 134–148.

3. Smythe D.J., Brenan J.M. Cerium oxidation state in silicate melts: Combined fO_2 , temperature and compositional effects // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2015. – V. 170. – P. 173–187.
4. Experimental studies of REE fractionation during water–mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2 / S.J. Kohler, N. Harouiya, C. Chairat, E.H. Oelkers // *Chemical Geology.* – 2005. – V. 222. – P. 168–182.
5. Li H., Hermann J. The effect of fluorine and chlorine on trace element partitioning between apatite and sediment melt at subduction zone conditions // *Chemical Geology.* – 2017. – V. 473. – P. 55–73.
6. Liang Y., Liu B. Simple Models for Disequilibrium Fractional Melting and Batch Melting with Application REE fractionation in abyssal peridotites // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2016. – V. 173. – P. 181–197.
7. Wohlers A., Wood B.J. Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2017. – V. 205. – P. 226–244.
8. Toyama K., Terakado Y. Experimental study of rare earth element partitioning between calcite and sodium chloride solution at room temperature and pressure // *Geochem. J.* – 2014. – V. 48. – P. 463–477.
9. Curti E., Kulik D.A., Tits J. Solid solutions of trace Eu (III) in calcite: Thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO_2 // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2005. – V. 69. – P. 1721–1737.
10. Lakshatanov L.Z., Stipp S.L.S. Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2004. – V. 68. – P. 819–827.
11. Karato S. Physical basis of trace element partitioning: a review // *American Mineralogist.* – 2016. – V. 101. – P. 2577–2593.
12. REE distribution between ferrous mica, K-feldspar and kalsilite at 500 °C and 1 kb in KOH solution / L.F. Suvorova, E.V. Kaneva, S.V. Lipko, V.L. Tauson, V.K. Taroev, A.A. Kashaev // *Experiment in Geosciences.* – 2017. – V. 23. – № 1. – P. 104–107.
13. Amphibole–melt trace element partitioning of fractionating calc-alkaline magmas in the lower crust: an experimental study / R.H. Nandedkar, N. Hurlimann, P. Ulmer, O. Muntener // *Contrib Mineral Petrol.* – 2016. – V. 171:71.
14. Zajacz Z. The effect of melt composition on the partitioning of oxidized sulfur between silicate melts and magmatic volatiles // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 2015. – V. 158. – P. 223–244.
15. Широсова Г.П., Колонин Г.Р. Термодинамическое моделирование распределения РЗЭ между монацитом, флюоритом и апатитом // *ДАН.* – 2013. – Т. 450. – № 4. – С. 455–459.
16. Voigt M., Mavromatis V., Oelkers E.H. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system // *Chemical Geology.* – 2017. – V. 462. – P. 30–43.
17. Широсова Г.П., Прокопьев И.Р. Поведение РЗЭ+У во фторидно-хлоридно-сульфидно-сульфатно-карбонатных средах на гидротермальных стадиях щелочных магматических комплексов по данным термодинамического моделирования // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов.* – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 75–83.
18. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // *Геохимия.* – 2008. – № 8. – С. 898–903.
19. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD, 1999). – Canberra: Dept. Industry, Australian Geol. Surv. Org., Sci. Resour., 1999. – 57 p.
20. A case example of the importance of multi-analytical approach in deciphering carbonatite petrogenesis in South Qinling orogen: Miaoya rare-metal deposit, central China / Ch. Xu, J. Kynicky, A.R. Chakhmouradian, X. Li, W. Song // *Lithos.* – 2015. – V. 227. – P. 107–121.
21. Trace element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, Central China / Ch. Xu, J. Kynicky, A.R. Chakhmouradian, I.H. Campbell, Ch.M. Allen // *Lithos.* – 2010. – V. 118. – P. 145–155.
22. Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes / A.N. Zaitzev, T. Williams, T. Jeffries, S. Strekopytov, J. Moutte, O.V. Ivashchenkova, J. Spratt, S.V. Petrov, F. Wall, R. Seltmann, A.P. Borozdin // *Ore Geology Reviews.* – 2014. – V. 61. – P. 204–225.
23. Trace-element composition of minerals and rocks in the Belaya Zima carbonatite complex (Russia): Implications for the mechanisms of magma evolution and carbonatite formation / A.G. Doroshkevich, I.V. Veksler, R. Klemd, E.A. Khromova, I.A. Izbrodin // *Lithos.* – 2010. – V. 284–285. – P. 91–108.
24. Harlov D.E., Wirth R., Förster H.-J. An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 2005. – V. 150. – P. 268–286.
25. Harlov D.E., Förster H.-J. Fluid induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment Part II. Fluorapatite // *American Mineralogist.* – 2003. – V. 88. – P. 1209–1229.
26. Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Samson I.M. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of «Ceria» and «Yttria» // *Elements.* – 2012. – V. 8 (5). – P. 355–360.
27. Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E. Solubility of $CePO_4$ monazite and YPO_4 xenotime in H_2O and $H_2O-NaCl$ at 800 °C and 1 GPa: Implications for REE and Y transport during high-grade metamorphism // *Chemical Geology.* – 2011. – V. 282. – P. 58–66.
28. Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E. Experimental determination of $CePO_4$ and YPO_4 solubilities in H_2O-NaF at 800 °C and 1 GPa: Implications for rare earth element transport in high-grade metamorphic fluids // *GeoFluids.* – 2013. – V. 13. – P. 372–380.
29. Термодинамическое моделирование поведения РЗЭ в высококонцентрированных по сульфатной сере окисленных гидротермальных флюидах / Г.П. Широсова, Г.Р. Колонин, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко // *ДАН.* – 2016. – Т. 469. – № 5. – С. 611–615.
30. The nature of orthomagmatic, carbonatitic fluids precipitating REE, Sr-rich fluorite: fluid-inclusion evidence from the Okorusu fluorite deposit, Namibia / B. Buhn, A.H. Rankin, J. Schneider, P. Dulski // *Chemical geology.* – 2002. – V. 186. – P. 75–98.
31. Origin of REE-rich ferrocarbonatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions / I.R. Prokopyev, A.S. Borisenko, A.A. Borovikov, G.G. Pavlova // *Mineralogy and Petrology.* – 2016. – V. 110. – P. 845–859.
32. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia) / I.R. Prokopyev, A.G. Doroshkevich, A.V. Ponomarchuk, S.A. Sergeev // *Ore Geology Reviews.* – 2017. – V. 81. – P. 296–308.

Поступила 13.03.2018 г.

Информация об авторах

Широносова Г.П., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

Прокопьев И.Р., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; старший преподаватель кафедры геологии рудных месторождений Геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета.

UDC 550.41

COEFFICIENTS OF DISTRIBUTION OF REE+Y BETWEEN MINERALS AND COOLING RICH SULFATE FLUID (THERMODYNAMIC MODELING)

Galina P. Shironosova¹,

shiron@igm.nsc.ru

Ilya R. Prokopyev^{1,2},

prokop@igm.nsc.ru

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, academician Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk State University,
2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the work is caused by the fact that the study of the coefficients of REE+Y distribution between the minerals-concentrators of these elements and between minerals and sulfate fluids in various alkaline and weakly acidic systems makes it possible to obtain the missing parameters necessary for modeling crystallization and ore formation within the carbonatite ore-magmatic systems. To determine the mechanisms of concentrating ore components, the most important is the identification of the main and minor minerals-concentrators of rare elements.

The main aim of the study is to estimate the distribution coefficients of lanthanides +Y between REE-bearing minerals and between these minerals and the hydrothermal fluid in equilibrium with them in weakly acidic and weakly alkaline conditions at the temperature of 500–100 °C and pressure of 2000–125 bar.

The methods: the thermodynamic modeling of monazite and calcite interaction with hydrothermal fluids using the HCh software computer code (developer Yu.V. Shvarov); minimization of Gibbs free energy of the system (Gibbs program) together with UNITHERM thermodynamic database were used to determine the equilibrium state in the program algorithm.

The results. It is shown that the coefficients of REE+Y distribution between minerals are mostly independent on the acid-alkaline mineral formation environment. The acidity-alkalinity of fluids has a noticeable effect only on distribution of REE between fluorite and fluorapatite. The main influence on REE fractionation is exerted by temperature and the parameters associated with it. Only for the monazite/REE-fluorite pair, the decrease in temperature promotes the increase in values of the distribution coefficients, i. e. the entry of REE into monazite. In pairs monazite/REE-fluorapatite, xenotime/REE-fluorapatite, and in acidic conditions in the REE-fluorite/REE-fluorapatite pair, decrease in temperature is accompanied by decrease in the distribution coefficients and facilitates some enrichment of fluorapatite with rare earths. K_d mineral/fluid for monazite, xenotime and REE-fluorite is above one and this means that when the equilibrium fluid is cooled, REE+Y predominantly concentrates in these minerals.

Key words:

REE, monazite, xenotime, REE-fluorapatite, REE-fluorite, REE+Y distribution coefficients, oxidized fluid, thermodynamic modeling.

The studies were supported by the research project of the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, no. 0330–2016–0002.

REFERENCES

- Andersen A.K., Clark J.G., Larson P.B., Donovan J.J., REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 89, pp. 780–807.
- Janots E., Bernier F., Brunet F., Munoz M., Trcera N., Berger A., Lanson M. Ce (III) and Ce (IV) (re) distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2015, vol. 153, pp. 134–148.
- Smythe D.J., Brenan J.M. Cerium oxidation state in silicate melts: Combined fO_2 , temperature and compositional effects. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2015, vol. 170, pp. 173–187.
- Kohler S.J., Harouiya N., Chairat C., Oelkers E.H. Experimental studies of REE fractionation during water–mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2. *Chemical Geology*, 2005, vol. 222, pp. 168–182.
- Li H., Hermann J. The effect of fluorine and chlorine on trace element partitioning between apatite and sediment melt at subduction zone conditions. *Chemical Geology*, 2017, vol. 473, pp. 55–73.
- Liang Y., Liu B. Simple Models for Disequilibrium Fractional Melting and Batch Melting with Application REE fractionation in abyssal peridotites. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2016, vol. 173, pp. 181–197.
- Wohlens A., Wood B.J. Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2017, vol. 205, pp. 226–244.
- Toyama K., Terakado Y., Experimental study of rare earth element partitioning between calcite and sodium chloride solution at room temperature and pressure. *Geochem. J.*, 2014, vol. 48, pp. 463–477.
- Curti E., Kulik D.A., Tits J. Solid solutions of trace Eu (III) in calcite: Thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO_2 . *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2005, vol. 69, pp. 1721–1737.
- Lakshmanov L.Z., Stipp S.L.S. Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2004, vol. 68, pp. 819–827.
- Karato S. Physical basis of trace element partitioning: a review. *American Mineralogist*, 2016, vol. 101, pp. 2577–2593.
- Suvorova L.F., Kaneva E.V., Lipko S.V., Tauson V.L., Taroev V.K., Kashaev A.A. REE distribution between ferrous mica, K-feldspar and kalsilite at 500 °C and 1 kb in KOH solution. *Experiment in Geosciences*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 104–107.
- Nandedkar R.H., Hurlimann N., Ulmer P., Muntener O. Amphibole-melt trace element partitioning of fractionating calc-alkali-

- ne magmas in the lower crust: an experimental study. *Contrib Mineral Petrol.*, 2016, vol. 171:71.
14. Zajacz Z. The effect of melt composition on the partitioning of oxidized sulfur between silicate melts and magmatic volatiles. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 2015, vol. 158, pp. 223–244.
 15. Shironosova G.P., Kolonin G.R. Thermodynamic Modeling of REE Partitioning between Monazite, Fluorite, and Apatite. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 450, P. 2, pp. 628–632. In Rus.
 16. Voigt M., Mavromatis V., Oelkers E.H. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system. *Chemical Geology*, 2017, vol. 462, pp. 30–43.
 17. Shironosova G.P., Prokopyev I.R. REE+Y behavior in fluoride-chloride-sulphide-sulphate-carbonate environment at hydrothermal stages of alkaline magmatic complexes according to thermodynamic modeling. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 12, pp. 75–83. In Rus.
 18. Shvarov Yu.V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834–839. In Rus.
 19. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. *HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD, 1999)*. Canberra, Dept. Industry, Australian Geol. Surv. Org., Sci. Resour., 1999. 57 p.
 20. Xu Ch., Kynicky J., Chakhmouradian A.R., Li X., Song W. A case example of the importance of multi-analytical approach in deciphering carbonatite petrogenesis in South Qinling orogen: Miaoya rare-metal deposit, central China. *Lithos*, 2015, vol. 227, pp. 107–121.
 21. Xu Ch., Kynicky J., Chakhmouradian A.R., Campbell I.H., Allen Ch.M. Traceelement modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, Central China. *Lithos*, 2010, vol. 118, pp. 145–155.
 22. Zaitzev A.N., Willaims T., Jeffries T., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geology Reviews*, 2014, vol. 61, pp. 204–225.
 23. Doroshkevich A.G., Veksler I.V., Klemd R., Khromova E.A., Izbrodin I.A. Trace-element composition of minerals and rocks in the Belaya Zima carbonatite complex (Russia): Implications for the mechanisms of magma evolution and carbonatite formation. *Lithos*, 2017, vol. 284–285, pp. 91–108.
 24. Harlov D.E., Wirth R., Förster H.-J. An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, vol. 150, pp. 268–286
 25. Harlov D.E., Förster H.-J. Fluid induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment Part II. Fluorapatite. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 1209–1229.
 26. Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Samson I.M. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of «Ceria» and «Yttria». *Elements*, 2012, vol. 8 (5), pp. 355–360.
 27. Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E. Solubility of CePO₄ monazite and YPO₄ xenotime in H₂O and H₂O-NaCl at 800 °C and 1 GPa: Implications for REE and Y transport during high-grade metamorphism. *Chemical Geology*, 2011, vol. 282, pp. 58–66.
 28. Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E. Experimental determination of CePO₄ and YPO₄ solubilities in H₂O-NaF at 800 °C and 1 GPa: Implications for rare earth element transport in high-grade metamorphic fluids. *GeoFluids*, 2013, vol. 13, pp. 372–380.
 29. Shironosova G.P., Kolonin G.R., Borovikov A.A., Borisenko A.S. Thermodynamic Modeling of REE Behavior in Oxidized Hydrothermal Fluids of High Sulfate Sulfur Concentrations. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, P. 2, pp. 855–859. In Rus.
 30. Buhn B., Rankin A.H., Schneider J., Dulski P. The nature of orthomagmatic, carbonatitic fluids precipitating REE, Sr-rich fluorite: fluid-inclusion evidence from the Okorusu fluorite deposit, Namibia. *Chemical geology*, 2002, vol. 186 (1–2), pp. 75–98.
 31. Prokopyev I.R., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Pavlova G.G. Origin of REE-rich ferrocarbonatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions. *Mineralogy and petrology*, 2016, vol. 110 (6), pp. 845–859.
 32. Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Sergeev S.A. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia). *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 81. pp. 296–308.

Received: 13 March 2018.

Information about the authors

Galina P. Shironosova, Cand. Sc., senior researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Ilya R. Prokopyev, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS; senior lecturer, Novosibirsk State University.

УДК: 546.3:614.76:574.24(-2)(470+571)

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СЕЛИТЕБНЫХ ТЕРРИТОРИЙ РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Евстафьева Елена Владимировна¹,
e.evstafeva@mail.ru

Богданова Анна Михайловна¹,
annuta2607@yandex.ru

Минкина Татьяна Михайловна²,
tminkina@mail.ru

Сушкова Светлана Николаевна²,
svetlana.sushkova.sfedu@gmail.com

Барановская Наталья Владимировна³,
nata@tpu.ru

Манджиева Сагара Сергеевна²,
msaglara@mail.ru

Антоненко Елена Михайловна²,
emantonenko@sfedu.ru

¹ Крымский Федеральный Университет им. В.И. Вернадского,
Россия, 295006, г. Симферополь, бул. Ленина, 5/7.

² Южный Федеральный Университет,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1.

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

Актуальность работы обусловлена необходимостью мониторинга содержания тяжелых металлов в компонентах экосистем и биосубстратах человека как начального этапа исследований по оценке их воздействия на экосистемы и здоровье населения с целью установления региональных экологических нормативов содержания с учетом природной и техногенной специфики региона.

Цель работы: определить и оценить валовое содержание Pb, Zn, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, As, V в почвах 30 площадок мониторинга селитебных территорий городов и поселков центрального, южного, восточного, северо-западного, западного и северного регионов Крымского полуострова.

Методы. Валовое содержание Pb, Zn, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, As, V в почвах определяли на рентгенфлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс-GV».

Результаты. Чаще всего превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) и (или) кларков на территории полуострова имели место для Cr, Co, Pb, в меньшей степени As и Zn. Максимальные величины превышений отдельных металлов достигали следующих значений: As (6,6 ПДК), Pb (2,1 ПДК), V (1,1 ПДК), Zn (1,7 ОДК), Ni (1,1 ОДК), Co (2,8 кларка почв населенных пунктов), Cu (2,6 кларка почв населенных пунктов), Cr (1,7 кларка почв населенных пунктов), Sr (1,7 кларка почв населенных пунктов). Сравнительный анализ распределения содержания тяжелых металлов с величинами кларков, природной и техногенной характеристикой регионов позволяет предположить, что выявлено содержание тяжелых металлов в значительной степени имеет антропогенное происхождение. Для уточнения геохимической характеристики почв и ее происхождения необходимы дальнейшие исследования, в том числе заповедных территорий Крыма.

Ключевые слова:

Почвы, тяжелые металлы, экологический мониторинг, селитебные территории, Крымский полуостров.

Введение

В настоящее время с целью изучения антропогенного воздействия на экосистемы и здоровье населения в Республике Крым ведутся комплексные медико-экологические исследования, главной задачей которых является интеграция медицинских и экологических данных, моделирование и прогнозирование на их основе состояния здоровья насе-

ления в связи с возможным ухудшением экологической ситуации в результате той или иной хозяйственной деятельности на конкретных территориях [1, 2]. Поскольку в качестве базовой экологической связи между компонентами экосистем, включая человека, рассматриваются биогеохимические трофические цепи [3], важной составляющей данных исследований является геоэкологиче-

ская оценка различных районов Республики Крым с последующим мониторингом здоровья населения на этих территориях. Увеличение антропогенной нагрузки на все компоненты биосферы, особенно в городской среде, приводит к изменению состава (преимущественно микроэлементного) и свойств почв [4–7].

Тяжелые металлы (ТМ) являются одной из наиболее опасных категорий загрязняющих веществ. Попадая в растения из почвы и воздуха, они способны аккумулироваться в растительных тканях в большом количестве и по трофической цепочке переходить в организм животных, а затем и человека. Вследствие деятельности промышленных предприятий происходит активное накопление ТМ в растениях, что может отчетливо проявиться во времени [8, 9].

В свою очередь почвы являются первым звеном в биогеохимической пищевой цепи и начальным этапом миграции тяжелых металлов в системе «почва – растение – животное – продукт питания – человек» [10–13].

Проблема снижения влияния ТМ на токсичность почв обусловлена отсутствием механизмов природного самоочищения от этой группы химических элементов, так как в ходе миграции они меняют только уровень содержания или формы нахождения.

С 2008 г. для оценки экологической ситуации на территории Крымского полуострова кроме традиционных отечественных нормативов содержания ТМ в почвах используют экосистемные экологические нормативы – критические нагрузки (КН), рекомендованные экспертами Конвенции Long Range Transboundary Air Pollution, которые

рассчитаны и картированы для территории Крымского полуострова в масштабе 5×5 км [1]. Также выполняются полевые исследования по определению фактических выпадений ТМ с осадками на почвы и превышений этих экосистемных показателей в разных географических регионах полуострова. Учитывая, что природные условия и почвы Республики Крым характеризуются значительным разнообразием, а КН и их превышения рассчитывались на достаточно крупную площадь (ячейки сетки), для более точных оценок загрязнения почв ТМ остается актуальной необходимость дальнейшей детализации исследований геохимической характеристики почв и сравнения результатов, полученных с помощью отечественных и европейских подходов.

В связи с этим цель работы состояла в определении валового содержания ТМ в поверхностном слое почв селитебных территорий городов и сельской местности Крымского полуострова.

Материалы и методики исследования

Поскольку конечной целью осуществляемых исследований, фрагмент которых представлен в данной статье, является оценка поступления ТМ в организм человека по всем возможным путям, и, прежде всего, по биогеохимическим трофическим цепям, образцы почв отбирали преимущественно на селитебных территориях сельской местности, а также для сравнения в парковых и селитебных зонах городов, расположенных в непосредственной близости к месту проживания контингента жителей, в отношении которых в дальнейшем планировалось биомониторинговое исследование на предмет содержания ТМ в их организме.



Рисунок. Расположение площадок мониторинга в административных районах Республики Крым

Figure. Location of monitoring plots in the administrative regions of Crimea Republic

В октябре 2016 г. были заложены площадки мониторинга (рисунок) на территориях следующих 11 из 25 административно-территориальных единиц и соответствующих муниципальных образований Республики Крым:

- 1) районы (муниципальные районы): Белогорский, Кировский, Красноперекопский, Первомайский, Раздольненский, Сакский;
- 2) города республиканского значения (городские округа): Алушта, Армянск, Керчь, Саки, Ялта.

Указанные административно-территориальные единицы относятся к северному, западному, северо-западному, центральному, восточному и южному регионам Крымского полуострова (табл. 1). Для северных территорий характерен степной ландшафт и развитая сельскохозяйственная и промышленная деятельность. На западных и северо-западных территориях помимо этого находятся бальнеогрязевые курорты. Белогорский район, расположенный в предгорьях центральной части полуострова, характеризуется преобладанием сел и поселков над городами и развитой сельскохозяйственной деятельностью. Территорию

восточного региона занимает Присивашская степь и предгорья, где находятся камнедобывающие карьеры, а также развито сельскохозяйственное производство. Юго-западная часть восточного региона преимущественно равнинная, степная, встречается много грязевых вулканов, имеются карьеры по добыче руд, ракушечника, известняка, выращиваются сельскохозяйственные культуры. Южный регион расположен в предгорьях, здесь развито виноградарство, активна деятельность санаторно-курортных учреждений.

Таким образом, мониторинговые площадки не только располагались в разных географических регионах Крымского полуострова, но и представляли собой селитебные территории с разной в качественном и количественном отношении антропогенной нагрузкой.

Пробы почв отбирали цилиндрическим проботборником из нержавеющей стали с глубины 0–15 см методом «квадратного конверта» со стороны 1–2 м. Каждая проба почвы была составлена из девяти точечных проб. Пять проб отбирали по углам и в центре квадратного конверта, а еще четы-

Таблица 1. Расположение площадок мониторинга в географических районах Республики Крым

Table 1. Location of monitoring plots in the geographical regions of Crimea Republic

Регион Region	Район Area	№ площадки Plot no.	Населенный пункт Locality
Северный Northern	Красноперекопский Krasnoperekopsky	2	с. Магазинка/Magazinka
		29	с. Новопавловка/Novopavlovka
	Армянск Armyansk	8	г. Армянск/Armyansk
		12	с. Перекоп/Perekop
		13	с. Суворово/Suvorovo
Северо-Западный Northwestern	Раздольненский Razdolnensky	5	пгт. Раздольное, 1 км от шоссе/Razdolnoe, 1 km from the road
		6	с. Ботаническое/Botanicheskoe
		9	с. Орловка/Orlovka
		11	пгт. Раздольное, парковая зона/Razdolnoe, park zone
	18	пгт. Раздольное, 800 м от шоссе/Razdolnoe, 1 km from the road	
	Первомайский Pervomaysky	15	пгт. Первомайское/Pervomayskoe
Западный Western	Сакский Saksky	3	с. Червоное/Chervonoe
		19	с. Каменоломня, 3 км от шоссе/Kamenolomnya, 3 km from the road
		20	с. Новофедоровка/Novofedorovka
		26	с. Ромашкино/Romashkino
	28	с. Каменоломня, 2 км от шоссе/Kamenolomnya, 2 km from the road	
Саки/Saki	17	г. Саки/Saki	
Центральный Central	Белогорский Belogorsky	1	г. Белогорск/Belogorsk
		7	пгт. Зуя/Zuya
Восточный Eastern	Кировский Kirovsky	4	с. Яркое поле, 1,7 км от шоссе/Yarkoe pole, 1,7 km from the road
		14	с. Приветное/Privetnoe
		23	с. Яркое поле, 1,5 км от шоссе/Yarkoe pole, 1,5 km from the road
		30	с. Яркое поле, 350 м от шоссе/Yarkoe pole, 350 m from the road
	Керчь Kerch	21	г. Керчь, 500 м от Морского торгового порта/Kerch, 500 m from the seaport
27		г. Керчь, р-н бухты Камыш-Бурунской, 500 м от теплоэлектростанции Kerch, Kamysh-Burunskaya cove, 500 m from the electro station	
Южный Southern	Алушта Alushta	10	г. Алушта, 100 м от автозаправочной станции Alushta, 100 m from the petrol station
		16	г. Алушта, 400 м от транспортной развязки Alushta, 400 m from the road junction
	Ялта Yalta	22	г. Ялта, 450 м от шоссе, парковая зона/Yalta, 450 m from the road, park zone
		24	г. Ялта, 400 м от шоссе/Yalta, 400 m from the road
		25	пгт. Кореиз/Koreiz

ре – внутри него. Всего было отобрано 30 проб почв. Их отбор, хранение и транспортировка осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02–84 [14], МУ 2.1.7.730–99 [15]. Предварительная подготовка почвы для проведения анализа проводилась в соответствии с ГОСТ 29269–91 [16]. Проанализировано 90 почвенных образцов (3 повторности измерений).

В почвенных пробах определяли валовое содержание ТМ первого класса опасности (As, Pb, Zn), второго класса опасности (Cu, Ni, Co, Cr) и третьего класса опасности (V, Sr) на рентгенфлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс-GV» в лаборатории кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Иванковского Южного Федерального Университета.

Содержание ТМ сопоставляли с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) и ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) химических веществ в почве [17, 18]. При отсутствии нормативов содержание загрязняющих веществ сравнивали с их средними значениями (кларками) в почвах населенных пунктов по данным В.А. Алексеенко [19].

Кроме рассмотренных нормативов, для оценки загрязнения почв ТМ в настоящее время используют показатели, полученные на основе соотношения фактических концентраций с кларками почв населенных пунктов: коэффициент техногенной концентрации элемента и суммарный коэффициент техногенного загрязнения [20].

Коэффициент техногенной концентрации элемента (K_c) рассчитывается следующим образом:

$$K_c = C_i / K,$$

где C_i – содержание элемента в исследуемой почве; K – кларк почв населенных пунктов.

При загрязнении почвы двумя и более элементами производится расчет суммарного показателя загрязнения (Z_c):

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - i),$$

где K_c – коэффициенты техногенной концентрации, превышающие 1; n – число элементов с $K_c > 1$.

При этом уровень загрязнения считается низким, если Z_c находится в пределах 0–16; средним (умеренно опасным), если $Z_c = 16–32$; высоким (опасным), если $Z_c = 32–128$; очень высоким (чрезвычайно опасным), если $Z_c > 128$.

Данный показатель при использовании его для оценки воздействия техногенного объекта на окружающую среду является, на наш взгляд, более информативным, чем ПДК, так как отражает относительную динамику рассматриваемых показателей и, отчасти, учитывает их совместное воздействие.

Поскольку задача исследования заключалась, прежде всего, в получении качественной картины распределения ТМ в почвах селитебных территорий разных в географическом и техногенном отношении регионов полуострова, ее оценивали по

среднему значению (Mean), стандартному отклонению (SD), а также минимальным (min) и максимальным (max) значениям валового содержания.

Результаты исследования и обсуждение

Анализ данных по распределению элементов в почвах исследуемых территорий Крымского полуострова показал наличие превышений референтных значений по различным регионам для Cr, Co, Pb, в то время как превышение содержания остальных элементов встречались только на некоторых площадках мониторинга. Исключение составил Zn, повышенное содержание которого наблюдали для двух из шести площадок мониторинга в г. Саки и населенных пунктах Сакского района, и V, превышение которого отмечено в обеих пробах почв Красноперекопского района. При этом максимальная степень превышений для разных металлов составила: As (6,6 ПДК), Pb (2,1 ПДК), V (1,1 ПДК), Zn (1,7 ОДК), Ni (1,1 ОДК), Co (2,8 кларка почв населенных пунктов), Cu (2,6 кларка почв населенных пунктов), Cr (1,7 кларка почв населенных пунктов), Sr (1,7 кларка почв населенных пунктов) (табл. 2).

Более детальный анализ полученных данных позволяет констатировать следующее. В верхних горизонтах почв селитебных зон Крымского полуострова V содержится в количестве от 19,4 до 171,0 мг/кг при средней концентрации $92,0 \pm 41,5$ мг/кг. Почти в 97 % случаев содержание данного элемента находилось в пределах ПДК. При этом разброс средних значений V по регионам составил от 64,0 мг/кг в Белогорском районе до 115,0 мг/кг в восточном регионе. Превышение 1,14 ПДК было обнаружено на площадке № 2 (с. Магазинка, Красноперекопский район). В 50 % случаев содержание V превышало кларк почв населенных пунктов в 1,05–1,6 раз (г. Алушта, г. Саки, Сакский район, Керчь, пгт. Раздольное, г. Ялта, Кировский район, Красноперекопский район).

Содержание Cr на всех исследуемых участках превышало его кларк для почв населенных пунктов в 1,1–1,7 раз (г. Алушта, пгт. Раздольное, Сакский район, г. Ялта, Кировский район, Красноперекопский район) и составляло от 42,3 до 139,5 мг/кг при средней концентрации $77,5 \pm 23,6$ мг/кг. Разброс средних значений этого элемента по регионам составил от 60,9 мг/кг в Белогорском районе до 86,9 мг/кг в почвах восточного региона.

Среднее содержание Co составило $18,2 \pm 8,7$ мг/кг, при этом значения варьировали от 1,4 до 39,9 мг/кг. Валовое содержание Co превысило кларк элемента в 1,1–2,8 раз на исследуемых участках (г. Ялта, г. Алушта, г. Керчь, Кировский район, Сакский район, г. Саки, Раздольненский район, Красноперекопский район). Наиболее высокие значения содержания Co (32,3 и 39,9 мг/кг), так же как для V и Cr, достигало в верхнем слое почв площадок мониторинга № 2 (с. Магазинка) и № 29 (с. Новопавловка) северной части полуострова, что предположительно может быть связано с деятельностью

Таблица 2. Валовое содержание тяжелых металлов в почвах площадок мониторинга селитебных зон Республики Крым, мг/кг

Table 2. Total content of heavy metals in soils of monitoring plots in residential zones of Crimea Republic, mg/kg

Район Area	№ площадки Plot no.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
Северный регион/Northern region										
Красноперекопский Krasnoperekopsky	2	171	123	32	86	74	158	–	172	51
	29	150	139	40	73	99	160	–	372	16
Армянск Armyansk	8	33	51	1	18	83	90	–	293	–
	12	19	46	–	–	77	83	–	282	–
	13	22	42	–	–	76	79	–	278	1
Северо-западный регион/Northwestern region										
Раздольненский Razdolnensky	5	124	88	26	56	71	158	–	219	25
	6	59	59	6	32	29	70	13	143	40
	9	72	67	17	29	65	158	–	333	40
	11	23	46	–	–	76	78	–	288	–
	18	121	90	24	45	52	236	–	421	68
Первомайский Pervomaysky	15	26	47	–	–	74	76	–	285	–
Западный регион/Western region										
Сакский Saksky	3	124	97	25	61	52	115	11	181	25
	19	78	60	14	28	60	120	–	267	10
	20	93	74	13	46	51	172	–	229	3
	26	117	89	18	55	66	347	–	245	24
	28	75	62	17	27	63	89	–	351	–
Саки/Saki	17	111	83	23	56	52	373	–	230	35
Центральный регион/Central region										
Белогорский Belogorsky	1	40	43	6	15	68	86	–	774	8
	7	90	79	14	48	41	177	12	175	33
Восточный регион/Eastern region										
Кировский Kirovsky	4	127	98	23	63	55	101	13	152	37
	14	115	102	28	61	53	102	–	131	29
	23	129	93	23	58	50	98	–	168	23
	30	122	90	22	58	48	95	–	142	23
Керчь Kerch	21	83	61	13	27	40	147	–	246	25
	27	118	78	20	44	55	96	–	140	28
Южный регион/Southern region										
Алушта Alushta	10	68	67	17	28	35	93	–	121	26
	16	110	86	4	54	42	106	–	135	19
Ялта Yalta	22	141	99	19	56	51	197	–	247	31
	24	81	77	12	27	35	74	–	128	36
	25	118	89	15	50	54	114	–	137	33
ПДК Maximum permissible concentration [17]		150	–	–	–	–	–	2	–	32
ОДК Approximate permissible concentration [18]		–	–	–	80	132	220	10	–	130
Кларк почв населенных пунктов по данным Алексеенко Soil clark in settlements on Alekseenko [19]		105	80	14	33	39	158	16	458	55

Примечание: жирным шрифтом выделены величины, превышающие референтные значения.

Note: bold indicates above average reference values.

промышленных предприятий г. Армянск и Красноперекопск. В то же время на площадках, расположенных на территории с. Суворово, с. Перекоп городского округа Армянск, пгт. Первомайское и пгт. Раздольное, концентрация этого элемента была ниже предела обнаружения. Разброс средних значений этого элемента по регионам составил от 9,9 мг/кг в Белогорском районе до 24,5 мг/кг в северном регионе.

Содержание Ni в почвах исследуемых районов не превышало ОДК, за исключением площадки мониторинга № 2, и варьировало от 14,0 до 86,4 мг/кг при среднем содержании 46,2±17,7 мг/кг. В то же время содержание этого элемента на исследуемых участках в 57 % случаев превышало кларк почв населенных пунктов в 1,3–2,6 раз. Распределение Ni в почвах исследуемых населенных пунктов по возрастанию было следующим: г. Керчь, пгт. Зуя, г. Алушта, г. Ялта < Раздольненский район < Кировский район, Сакский район < Красноперекопский район. Концентрация Ni была ниже предела обнаружения на тех же площадках, что и для Co. Разброс средних значений Ni по регионам составил от 31,4 мг/кг в Белогорском районе до 59,4 мг/кг в почвах северного региона.

Содержание Cu и Zn в верхнем слое почв площадок мониторинга варьировало в широких пределах: от 28,7 до 99,3 мг/кг и от 70,4 до 372,9 мг/кг соответственно. Но при этом содержание Cu не превышало ОДК и составило в среднем 58,2±16,0 мг/кг, однако превысило кларк почв населенных пунктов в 90 % случаев в 1,1–2,6 раз. Его распределение в исследованных районах по возрастающей было следующим: пгт. Зуя, г. Алушта < г. Ялта, г. Керчь, Кировский район < Сакский район, Раздольненский район, г. Белогорск < пгт. Первомайское, с. Магазинка, г. Армянск. Содержание Zn не превышало ОДК за исключением трех площадок мониторинга (1,07–1,7 ОДК на площадках № 17, 18, 26 северо-западной и западной части полуострова), и составило в среднем 135,0±73,9 мг/кг. Однако на семи площадках мониторинга содержание этого элемента превысило в 1,1–2,4 раз кларк почв населенных пунктов, при этом наблюдался следующий ряд по накоплению Zn в почвах этих площадок: с. Новопавловка < с. Новофедоровка < пгт. Зуя < г. Ялта < пгт. Раздольное < с. Ромашкино < г. Саки. Разброс средних значений элементов по регионам составил: для Cu – от 43,4 мг/кг в южном регионе до 81,8 мг/кг в северной части полуострова, Zn – от 106,6 мг/кг в восточном регионе до 202,5 мг/кг в западном регионе.

Концентрации As были выше порога определения лишь на четырех площадках мониторинга (с. Червоное, с. Яркое поле, с. Ботаническое, пгт. Зуя), при этом все они превышали ПДК данного элемента в 5,5–6,6 раз, ОДК – в 1,1–1,3 раз, но не превышали кларк почв населенных пунктов и колебались в узких пределах от 11,1 до 13,2 мг/кг. На остальных площадках содержание As было ниже предела обнаружения.

Среднее содержание Sr составило $242,9 \pm 128,9$ мг/кг, при этом значения варьировали от 121,2 до 773,6 мг/кг и превышали кларк почв населенных пунктов в 1,7 раз на площадке № 1 (г. Белогорск). Разброс средних значений этого элемента по регионам составил от 153,8 мг/кг в южном регионе до 474,2 мг/кг в Белогорском районе.

Содержание Pb в верхнем слое селитебных почв изменялось в широких пределах: от 1,1 до 68,1 мг/кг, и составило в среднем $27,6 \pm 14,6$ мг/кг, при этом на 30 % площадок мониторинга его содержание превысило ПДК в 1,1–2,1 раз (пгт. Кореиз, пгт. Зуя, г. Саки, г. Ялта, с. Яркое поле, с. Магазинка, Раздольненский район). Сравнение содержания этого элемента с кларком почв населенных пунктов обнаружило его превышение в 1,3 раза в с. Магазинка, расположенном в северной части полуострова. При этом в почвах пяти мониторинговых площадок содержание Pb было ниже предела обнаружения (с. Перекоп, г. Армянск, пгт. Первомайское, пгт. Раздольное, с. Каменоломня), включая площадки, в почвах которых не были выявлены такие элементы, как Co и Ni. Разброс средних значений этого элемента по регионам составил от 19,5 мг/кг в западной части полуострова до 43,3 мг/кг в северо-западном регионе.

Таким образом, нами были получены данные для построения элементных рядов накопления ТМ. Так, в поверхностном слое почв северного региона (населенные пункты Красноперекопского района, г. Армянск и округа Армянск) полученные данные позволили построить следующий элементный ряд накопления ТМ по возрастанию их концентраций: $Co < Pb < Ni < Cu < Cr < V < Zn < Sr$. Содержание всех элементов превышает ПДК, ОДК либо кларк почв населенных пунктов. Отмечено превышение кларков почв населенных пунктов для всех ТМ. Содержание V, превышающее ПДК в 1,1 раз, Pb – в 1,6 раз и Ni, превышающего ОДК в 1,1 раз, установлено в почвах населенных пунктов Красноперекопского района, что, вероятнее всего, обусловлено производством титановых сплавов и сталей различных сортов ООО «Титановые Инвестиции – Крымский Титан». Также повышение содержания ТМ может быть связано с деятельностью промышленных предприятий, в том числе химической отрасли, расположенных в северной части полуострова. Так, в 2014 г. 63,2 и 33,0 % отходов Крыма приходилось на промышленные предприятия г. Красноперекопск и Армянск, которые являлись самыми загрязненными территориями по отходам на 1 км^2 [21].

Элементные ряды накопления по возрастанию концентраций в поверхностном слое почв селитебных зон северо-западного региона (населенные пункты Раздольненского и Первомайского районов) были следующие: $As < Co < Ni < Pb < Cu < V < Cr < Zn < Sr$ и $V < Cr < Cu < Zn < Sr$. Отмечено превышение кларка почв населенных пунктов для всех элементов, кроме Sr, и превышение ОДК Zn в 1,1 раз и ПДК

Pb в 2,1 раз в пгт. Раздольное. В то же время из трех исследованных площадок на участке, расположенном в парковой зоне, и на мониторинговой площадке в Первомайском районе содержание Co, Ni, As, Pb было ниже предела обнаружения, превышение кларка почв населенных пунктов было установлено только для Cu. В с. Ботаническое и с. Орловка отметили превышение кларка почв населенных пунктов для Co и Cu, 1,3 ПДК Pb, а также 6,6 ПДК As на территории с. Ботаническое (площадка № 6). Так как As был обнаружен лишь на четырех площадках из 30, его источником, скорее всего, являются отходы либо атмосферный перенос с расположенных рядом сельскохозяйственных угодий, где использовались пестициды. Более высокое содержание Zn, Ni, Co и Cu может быть связано с тем, что на территории северо-западной части полуострова преобладающими типами почв являются в том числе черноземы средне- и тяжелосуглинистые на красно-бурых глинах [22].

Превышение содержания Pb в северо-западном регионе на площадках № 6, 9, 18 может быть связано с выбросами автотранспорта [23], так как участки были расположены в зоне не более 1 км от дорожных трасс. Другой причиной может быть перенос Pb с атмосферным воздухом и осадками, что подтверждается ранее проведенными исследованиями [1, 24], в соответствии с которыми были отмечены превышения на 80,7 % допустимой критической нагрузки свинца его фактическим выпадением на площадке, территориально близкой к заповеднику «Лебяжьи острова».

Для почв сел Сакского района (Червоное, Каменоломня, Новофедоровка, Ромашкино) и для почв г. Саки западного региона были установлены следующие элементные ряды накопления по возрастанию их содержания: $As < Pb < Co < Ni < Cu < Cr < V < Zn < Sr$ в поселках и $Co < Pb < Cu < Ni < Cr < V < Sr < Zn$. В г. Саки концентрация Pb в почвах превысила ПДК на 12 %. В почвах мониторинговых площадок г. Саки, с. Ромашкино и с. Червоное содержание V, Cr, Co, Ni, Cu превышало либо было близко к кларкам почв населенных пунктов. Также на этих участках выявлено превышение 1,6–1,7 ОДК Zn. В почве участка в с. Новофедоровка только содержание Cu и Zn было выше значений кларка почв населенных пунктов. В поверхностном слое почв площадок мониторинга в с. Каменоломня были обнаружены превышения кларка почв населенных пунктов для Co и Cu.

Для территорий центрального региона были установлены следующие элементные ряды накопления по возрастанию их концентраций в поверхностном слое селитебных почв г. Белогорск и пгт. Зуя: $Co < Pb < Ni < V < Cr < Cu < Zn < Sr$ и $As < Co < Pb < Cu < Ni < Cr < V < Sr < Zn$. В г. Белогорск выявлено превышение кларка Cu для почв населенных пунктов, самая высокая концентрация Sr. В пгт. Зуя содержание Ni, Zn превышало кларки этих элементов в почвах населенных пунктов, кон-

центрация As превышала ПДК в 6,2 раз. В почве мониторинговой площадки пгт. Зуя было обнаружено превышение ПДК Pb в 1,1 раз, одной из причин которого может быть деятельность расположенной рядом АЗС [25, 26] либо автостанции (620 и 300 м соответственно).

Для территорий восточного региона были установлены следующие элементные ряды накопления по возрастанию концентраций ТМ в поверхностном слое почв селитебных территорий населенных пунктов Кировского района (с. Приветное, с. Яркое поле) и г. Керчь: As<Co<Pb<Cr<Zn<V<Sr<Cu<Ni и As<Co<Pb<Ni<Cu<Cr<V<Zn<Sr. Для Кировского района было характерно превышение кларка почв населенных пунктов для V, Cr, Co, Ni, Cu. При этом на одной из трех заложённых площадок в с. Яркое поле, расположенной в парковой зоне в 100 м от торгового центра, концентрации этих элементов были более высокими, отмечены превышения ПДК As в 6,6 раз и Pb в 1,2 раз. В почвах площадок мониторинга г. Керчь отмечено превышение кларка Cu в почвах населенных пунктов. На площадке № 27, расположенной на расстоянии 1,1 км от ТЭС, были отмечены превышения кларка почв населенных пунктов для V, Co, Ni. На Керченском полуострове встречаются солонцеватые почвы и черноземы на тяжелых глинах, с чем может быть связано более высокое содержание Co и Ni [22, 27].

В южном регионе был установлен следующий элементный ряд накопления по возрастанию концентраций ТМ в поверхностном слое урбопочв г. Алушта, г. Ялта, пгт. Кореиз: Co<Pb<Cu, Ni<Cr<V<Zn<Sr. В почвах г. Алушта были обнаружены превышения кларка почв населенных пунктов для Cu, Cr, Ni, г. Ялта (площадка в парковой зоне) – V, Cr, Co, Ni, Cu, а также превышение ПДК Pb в 1,1 раза на площадке № 24. В пгт. Кореиз отмечены превышения кларка для V, Cr, Co, Ni, Cu в почвах населенных пунктов, а также превышение ПДК Pb в 1,1 раз. Что касается превышений Pb, на территории Крымского природного заповедника в отдельные годы обнаруживались превышения критических нагрузок выпадений этого элемента с атмосферными осадками на 30 % [1, 24].

Анализ рассчитанных коэффициентов техногенной концентрации элементов и суммарных по-

казателей загрязнения (табл. 3) показал, что уровень загрязнения почв исследуемых площадок мониторинга селитебных зон Республики Крым является низким во всех регионах, однако выявлена некоторая дифференциация территорий по количеству элементов, для которых K_c превышал 1. Так, в Краснопереконском районе северного региона (с. Магазинка, с. Новопавловка) $K_c > 1$ был для V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, в то время как на территории городского округа Армянск – только для Cu. В восточном регионе $K_c > 1$ отмечен для V, Co, Ni, Cu на всех площадках за исключением площадки № 21, где K_c элементов находились в пределах 0,5–1,0, а также была отмечена более высокая концентрация Cr в Кировском районе, где K_c составляли 1,1–1,3. На площадках западного региона K_c превышал либо был близок к 1 для V, Cr, Co, Ni, Cu, в то время как для Zn K_c составил 1,1–2,4 в с. Новофедоровка, с. Ромашкино и г. Саки. В северо-западном регионе превышения кларка населённых пунктов отмечены для V, Cr, Co, Ni, Cu на площадках № 5, 8, расположенных недалеко от шоссе, в пгт. Раздольное, где также K_c Pb составил 1,5. В Белогорском районе центрального региона $K_c > 1$ для Ni, Cu, Zn в пгт. Зуя и Sr в г. Белогорск. В южном регионе на двух площадках № 10 и 24 K_c элементов были относительно низкими и не превышали кларки почв населённых пунктов, за исключением K_c Co, который был равен 1,2; на остальных трёх площадках отмечены $K_c > 1$ для V, Cr, Co, Ni, Cu, а также Zn на площадке № 22, расположенной в парковой зоне на расстоянии 450 м от шоссе.

Заключение

Обобщая вышеизложенные результаты исследования содержания ТМ в почвах населенных пунктов северного, северо-западного, западного, центрального, восточного и южного регионов Республики Крым, можно отметить некоторые особенности их распределения в поверхностном слое почв указанных площадок мониторинга. Анализ территориального распределения элементов в почвах селитебных зон полуострова свидетельствует о том, что среди исследованных ТМ чаще всего превышения ПДК, ОДК и (или) кларков имели место для Cr, Co, Pb на площадках мониторинга Кировского, Краснопереконского и Сакского районов, которые принадлежат к разным географическим

Таблица 3. Коэффициенты техногенной концентрации (K_c) и суммарные показатели загрязнения (Z_c) тяжелых металлов в почвах площадок мониторинга селитебных зон Республики Крым, у.е.

Table 3. Coefficients of technogenic concentration (K_c) and total rates of contamination (Z_c) of heavy metals in soils of monitoring plots in residential zones of Crimea Republic, c.u.

Регион/Region	K_c V	K_c Cr	K_c Co	K_c Ni	K_c Cu	K_c Zn	K_c As	K_c Sr	K_c Pb	Z_c
Северный/Northern	0,18–1,63	0,53–1,74	0,00–2,84	0,00–2,61	1,90–2,54	0,50–1,01	0,00	0,37–0,81	0,00–0,93	1,95–6,77
Северо-западный Northwestern	0,22–1,18	0,57–1,12	0,00–1,84	0,00–1,70	0,74–1,95	0,44–1,49	0,00–0,10	0,31–0,92	0,00–1,25	0,00–3,64
Западный/Western	0,71–1,18	0,75–1,21	0,99–1,77	0,82–1,85	1,31–1,69	0,56–2,36	0,00–0,69	0,40–0,95	0,05–0,64	1,54–4,12
Центральный/Central	0,38–0,86	0,54–0,99	0,42–0,99	0,45–1,45	1,05–1,74	0,54–1,12	0,00–0,07	0,38–1,69	0,15–0,60	1,62–2,43
Восточный/Eastern	0,79–1,23	0,76–1,27	0,92–1,98	0,82–1,91	1,02–1,41	0,60–0,93	0,00–0,75	0,29–0,54	0,42–0,68	2,28–3,55
Южный/Southern	0,10–1,34	0,96–1,24	0,28–1,36	0,82–1,70	0,90–1,38	0,47–1,25	0,00	0,26–0,54	0,38–0,66	0,00–3,19

регионам полуострова. При этом в Красноперекопском районе располагаются крупные промышленные предприятия Крыма; Сакский район и г. Сакки – курортно-рекреационная территория, однако здесь находился и долгое время функционировал химический завод.

С другой стороны, учитывая то обстоятельство, что анализировали пробы почв селитебных территорий, можно полагать, что природный геохимический фон оказывает меньшее влияние на распределение и накопление ТМ по сравнению с антропогенным воздействием.

В пользу этого свидетельствует и сравнительный анализ содержания металлов с их кларками. Так, на всех участках валовое содержание Cu было выше установленного кларка этого элемента в почвах населенных пунктов. В почвах сел Красноперекопского района северной части полуострова выявлены превышения кларка почв населенных пунктов и ориентировочно допустимых концентраций для V, Cr, Co, Ni, Zn, Pb. Для территорий других регионов были характерны превышающие кларки почв населенных пунктов концентрации Cr, Co, Ni. Также на некоторых участках были выявлены содержания As, превышающие ПДК в несколько раз, и незначительные превышения Pb. В почвах Сакского и Раздольненского районов встречались превышения ОДК Zn. В то же время в почвах исследуемых участков центрального, восточного и южного регионов пре-

вышения допустимых концентраций ТМ встречались в меньшей степени.

Все это в совокупности с вышеизложенным дает основание полагать, что наблюдаемые содержания большинства ТМ в значительной степени имеют антропогенное происхождение. Основными источниками поступления ТМ в почвах таких районов могут являться: сжигание топлива, аэрозольные выбросы предприятий химической, металлургической промышленности, автотранспорт, свалки бытовых, коммунальных и промышленных отходов, сточные воды, выбросы теплоэлектростанций, использование пестицидов и удобрений. Это требует дифференцированного анализа и идентификации источников поступления ТМ.

Полученные результаты подтверждают необходимость дальнейших исследований, в том числе мониторинга содержания ТМ в почвах заповедных территорий и других звеньях биогеохимической трофической цепи, включая биосубстраты человека.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» на 2015–2024 годы по проекту «Сеть академической мобильности «Академическая мобильность молодых ученых России» в 2016 году» на базе кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного Федерального Университета, а также проектной части госзадания № 5.948.2017/ПЧ, гранта Президента по поддержке ведущих научных школ, № НШ-3464.2018.11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстафьева Е.В. Оценка экологического риска для здоровья на территории Республики Крым // Проблемы анализа риска. – 2014. – Т. 11. – № 5. – С. 30–38.
2. Пространственно-временной анализ встречаемости онкологических заболеваний как индикатора медико-экологической безопасности / О.Е. Архипова, Е.А. Черногубова, Н.В. Лихтанская, В.В. Кулыгин, И.В. Швердяев, С.А. Куролап, С.А. Епринцев, В.А. Тарасов, Д.Г. Матишов. – Ростов н/Д: Изд-во Южного научного центра РАН, 2014. – 224 с.
3. Биогеохимические основы экологического нормирования / В.Н. Башкин, Е.В. Евстафьева, В.В. Снакин, И.О. Алябина, А.В. Антипова, П.П. Кречетов, Т.А. Кузовникова, В.Е. Мельченко, А.В. Степичев. – М.: Наука, 1993. – 304 с.
4. Armah F.A., Quansah R., Luginaah I. A Systematic Review of Heavy Metals of Anthropogenic Origin in Environmental Media and Biota in the Context of Gold Mining in Ghana // International Scholarly Research Notices. – 2014. – V. 2014. – P. 1–37.
5. Issaka S., Ashraf M.A. Impact of soil erosion and degradation on water quality: a review // Geology, Ecology and Landscapes. – 2017. – V. 1. – № 1. – P. 1–11.
6. Hange K., Awofolu O.R. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil // Journal of Soil Science and Environmental Management. – 2017. – V. 8. – № 6. – P. 113–121.
7. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment / X. Wu, S.J. Cobbina, G. Mao, H. Xu, Z. Zhang, L. Yang // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – V. 23. – № 9. – P. 8244–8259.
8. Fractional and Group Composition of the Mn, Cr, Ni, and Cd compounds in the soils of technogenic landscapes in the impact zone of the Novocherkassk Power Station / T.M. Minkina, G.V. Motuzova, S.S. Mandzhieva, O.G. Nazarenko, M.V. Burachevskaya, E.M. Antonenko // Eurasian Soil Science. – 2013. – V. 46. – № 4. – P. 375–385.
9. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter / T.M. Minkina, V.G. Linnik, D.G. Nevidomskaya, T.V. Bauer, S.S. Mandzhieva, V. Khoroshavin // Journal of Soils and Sediments. – 2017. DOI: 10.1007/s11368-017-1708-2.
10. Baktybaeva Z.B., Yamalov S.M., Suyundukov Y.T. Effect of Heavy Metal Pollution on Plant Communities of the Tanalyk River, the Bashkir Transural Region // Russian Journal of Ecology. – 2011. – V. 42. – № 5. – P. 378–381.
11. Аккумуляция тяжелых металлов в почвах и травянистой растительности в окрестностях золотоизвлекательной фабрики (Республика Башкортостан) / И.Н. Семенова, Я.Т. Суюндуков, Р.Ф. Хасанова, Ю.С. Рафикова, Г.Я. Биктимерова, Л.Н. Белан, А.Б. Зулкарнаев // Проблемы региональной экологии. – 2017. – № 2. – С. 5–9.
12. Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi – a multivariate spatio-temporal analysis / Z. Karim, B.A. Qureshi, M. Mumtaz, S. Qureshi // Ecological indicators. – 2014. – V. 42. – P. 20–31.
13. Gu Y.G., Gao Y.P., Lin Q. Contamination, bioaccessibility and human health risk of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in southern China's largest city, Guangzhou // Applied Geochemistry. – 2016. – V. 67. – P. 52–58.
14. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. Госстандарт. – М.: Изд. ФГУП «Стандартинформ», 2008. – 8 с.

15. МУ 2.1.7.730–99. Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест. – М.: Федеральный центр госсанэпид надзора Минздрава России, 1999. – 7 с.
16. ГОСТ 29269–91. Почвы. Общие требования к проведению анализов. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. – 10 с.
17. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
18. ГН 2.1.7.2511–09. Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 11 с.
19. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов: монография. – Ростов н/Д: Изд-во Южного федерального университета, 2013. – 380 с.
20. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саев, Б.А. Ревич, Е.П. Янин, Р.С. Смирнова, И.Л. Башаркевич, Т.Л. Онищенко, Л.Н. Павлова, Н.Я. Трефилова, А.И. Ачкасов, С.Ш. Саркисян. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
21. Ярош О.Б., Кобечинская В.Г. Оптимизация девастированных территорий Республики Крым: возможности и риски // Актуальные вопросы современной науки. – 2015. – Т. 43. – С. 114–123.
22. Драган Н.А. Почвенные ресурсы Крыма. Научная монография. 2-е изд., доп. – Симферополь: Доля, 2004. – 208 с.
23. Aslam J., Khan S.A., Khan S.H. Heavy metals contamination in road side soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates // J Saudi Chemical Society. – 2013. – V. 17. – № 3. – P. 315–319.
24. Оценка негативного воздействия свинца на заповедные территории Крыма с использованием европейских и отечественных подходов / Е.В. Евстафьева, А.М. Богданова, А.В. Паршинцев, С.Л. Тымченко, Г.П. Нараев, Н.А. Сологуб // Тезисы VIII Международной научно-практической конференции «Заповедники Крыма – 2016: биологическое и ландшафтное разнообразие, охрана и управление». – Симферополь, 2016. – С. 127–129.
25. Накопление тяжелых металлов в почвах агломерации Волгоград – Волжский в условиях антропогенеза / В.Н. Заикина, Е.А. Фирсенко, Ю.А. Свиридова, А.А. Околелова // Сборник докладов I Международного заочного конкурса научно-исследовательских работ // научный ред. А.В. Гумеров. – Казань: ООО «Рокета Союз», 2015. – Т. 3. – С. 136–141.
26. Князев А.В., Мустафина Ю.Ф., Сивкова Г.А. Определение содержания тяжелых металлов в почве на территориях АЗС // Новая наука: Опыт, традиции, инновации, 2015. – № 7–2. – С. 202–204.
27. Alloway B.J. Sources of heavy metals and metalloids in soils // Heavy metals in soils. Environmental Pollution. – 2013. – V. 22. – P. 11–50.

Поступила 16.03.2018 г.

Информация об авторах

Евстафьева Е.В., доктор медицинских наук, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой физиологии нормальной Медицинской академии им. С.И. Георгиевского и отдела экологических рисков Медицинской академии им. С.И. Георгиевского Крымского Федерального Университета им. В.И. Вернадского).

Богданова А.М., младший научный сотрудник Центральной научно-исследовательской лаборатории; аспирант кафедры физиологии нормальной Медицинской академии им. С.И. Георгиевского Крымского Федерального Университета им. В.И. Вернадского.

Минкина Т.М., доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии Южного Федерального Университета.

Сушкова С.Н., кандидат биологических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории мониторинга биосферы Академии биологии и биотехнологии Южного Федерального Университета.

Барановская Н.В., доктор биологических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Манджиева С.С., кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории мониторинга биосферы Академии биологии и биотехнологии Южного Федерального Университета.

Антоненко Е.М., кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии Южного Федерального Университета.

UDC: 546.3:614.76:574.24(-2)(470+571)

HEAVY METALS CONTENT IN SOILS OF RESIDENTIAL TERRITORIES OF CRIMEA REPUBLIC

Elena V. Evstafeva¹,
e.evstafeva@mail.ru

Anna M. Bogdanova¹,
annuta2607@yandex.ru

Tatiana M. Minkina²,
tminkina@mail.ru

Svetlana N. Sushkova²,
svetlana.sushkova.sfedu@gmail.com

Natalia V. Baranovskaya³,
nata@tpu.ru

Saglara S. Mandzhieva²,
msaglara@mail.ru

Elena M. Antonenko²,
emantonenko@sfedu.ru

¹ V.I. Vernadsky Crimean Federal University,
5/7, Lenin Avenue, Simferopol, 295006, Russia.

² Southern Federal University,
194/1, Stachki avenue, Rostov-on-Don, 344090, Russia.

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

The relevance of the research is caused by the need to monitor heavy metal content in ecosystems and human bio-substrates as the initial stage in assessing their impact on ecosystems and human body for determination the regional ecological standards taking into account natural and technogenic specificity of the region.

The aim of this study was to evaluate soil content of Pb, Zn, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, As, V at 30 monitoring sites of residential areas in the central, southern, eastern, northwestern, western and northern regions of the Crimean peninsula.

Methods. The total content of Pb, Zn, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, As, V in samples of soil was determined using x-ray spectrometer "Spektroskan Max-GV" in the laboratory of Soil Science Department in Academy of biology and biotechnology in Southern Federal University.

Results. Exceedances of the maximum permissible concentrations were determined for Cr, Co, Pb, while As and Zn showed excess rarely. The maximum values of exceedances were as follows: 6,6 for As; 2,1 for Pb; 1,1 for V; 1,7 for Zn; 1,1 for Ni of maximum permissible concentration, 2,8 for Co; 2,6 for Cu; 1,7 for Cr and Sr of clarkes for settlements. The comparative analysis of heavy metals distribution in soil of the regions with different natural and anthropogenic conditions allows assuming that the revealed heavy metals exceedances are mostly of an anthropogenic origin. Further studies including the reserved territories of the Crimea are needed to identify the geochemical soil characteristics and their origin at different regions.

Key words:

Soil, heavy metals, ecological monitoring, residential territories, Crimean peninsula.

The research was supported by the Program of development of Crimea Federal University named after V.I. Vernadsky for 2015–2024 by the project «Network of academic mobility "Academic mobility of young scientists in Russia" in 2016» at the department of soil science and estimation of land resources at Southern Federal University and the project part of the State Task no. 5.948.2017/PCh, grant of the President of the RF for supporting leading scientific schools, no. NSh-3464.2018.11.

REFERENCES

1. Evstafeva E.V. Assessing the environmental risk to health in the Republic of Crimea. *Problemy analiza riska*, 2014, vol. 11, no. 5, pp. 30–38. In Rus.
2. Arhipova O.E., Chernogubova E.A., Likhtanskaya N.V., Kulygin V.V., Sheverdyayev I.V., Kurolap S.A., Eprintsev S.A., Tarasov V.A., Matishov D.G. *Prostranstvenno-vremennoy analiz vstrechaemosti onkologicheskikh zabolevaniy kak indikatora mediko-ekologicheskoy bezopasnosti* [Spatio-temporal analysis of occurrence of oncologic diseases as an indicator of medical and ecological safety]. Rostov n/D, Southern Scientific Center RAN Publ., 2014. 224 p.
3. Bashkin V.N., Evstafyeva E.V., Snakin V.V., Alyabina I.O., Antipova A.V., Krechetov P.P., Kuzovnikova T.A., Melchenko V.E., Stepichev A.V. *Biogeokhimicheskiye osnovy ekologicheskogo normirovaniya* [Biochemical bases of environmental regulation]. Moscow, Nauka Publ., 1993. 312 p.

4. Armah F.A., Quansah R., Luginaah I. A Systematic Review of Heavy Metals of Anthropogenic Origin in Environmental Media and Biota in the Context of Gold Mining in Ghana. *International Scholarly Research Notices*, 2014, vol. 2014, pp. 1–37.
5. Issaka S., Ashraf M.A. Impact of soil erosion and degradation on water quality: a review. *Geology, Ecology and Landscapes*, 2017, vol. 1, no. 1, pp. 1–11.
6. Hange K., Awofolu O.R. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 2017, vol. 8, no. 6, pp. 113–121.
7. Wu X., Cobbina S.J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, no. 9, pp. 8244–8259.
8. Minkina T.M., Motuzova G.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G., Burachevskaya M.V., Antonenko E.M. Fractional and Group Composition of the Mn, Cr, Ni, and Cd compounds in the soils of technogenic landscapes in the impact zone of the Novocherkassk Power Station. *Eurasian Soil Science*, 2013, vol. 46, no. 4, pp. 375–385.
9. Minkina T.M., Linnik V.G., Nevidomskaya D.G., Bauer T.V., Mandzhieva S.S., Khoroshavin V. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter. *Journal of Soils and Sediments*, 2017. DOI: 10.1007/s11368-017-1708-2
10. Baktybaeva Z.B., Yamalov S.M., Suyundukov Y.T. Effect of Heavy Metal Pollution on Plant Communities of the Tanalyk River, the Bashkir Transural Region. *Russian Journal of Ecology*, 2011, vol. 42, no. 5, pp. 378–381.
11. Semenova I.N., Suyundukov Ya.T., Khasanova R.F., Rafikova Yu.S., Biktimerova G.Ya., Belan L.N., Zulkarnayev A.B. Accumulation of heavy metals in soils and grassy vegetation in the neighborhood of gold-extracting factory (Republic of Bashkortostan). *Problemy regionalnoy ekologii*, 2017, no. 2, pp. 5–9. In Rus.
12. Karim Z., Qureshi B. A., Mumtaz M., Qureshi S. Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi – a multivariate spatio-temporal analysis. *Ecological indicators*, 2014, vol. 42, pp. 20–31.
13. Gu Y.G., Gao Y.P., Lin Q. Contamination, bioaccessibility and human health risk of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in southern China's largest city, Guangzhou. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 67, pp. 52–58.
14. GOST 17.4.4.02–84. *Okhrana prirody. Pochvy. Metody otbora i podgotovki prob dlya khimicheskogo, bakteriologicheskogo i gelmintologicheskogo analiza* [SS 17.4.4.02–84. Conservation. Soils. Methods of selection and preparation of tests for chemical, bacteriological and helminthological analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 8 p.
15. MU 2.1.7.730–99. *Gigienicheskaya otsenka kachestva pochvy naseleennykh mest* [Hygienic assessment of quality of the soil in inhabited places]. Moscow, Federal Center of State sanitary-epidemiological control Ministry of Health of the RF, 1999. 7 p.
16. GOST 29269–91. *Pochvy. Obshhie trebovaniya k provedeniyu analizov* [SS 29269–91. Soils. General requirements to carrying out analyses]. Moscow, Komitet standartizatsii i metrologii SSSR, 1991. 10 p.
17. GN 2.1.7.2041–06. *Predelno-dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve: gigienicheskie normativy* [The Maximum-permissible Concentration (MPC) of chemicals in the soil: Hygienic standards]. Moscow, Federal center of hygiene and epidemiology of Rosпотребнадзор, 2006. 15 p.
18. GN 2.1.7.2511–09. *Orientirovochno-dopustimye kontsentratsii (ODK) khimicheskikh veshchestv v pochve: gigienicheskie normativy* [Approximate and Admissible Concentration (AAC) of chemicals in the soil: Hygienic standards]. Moscow, Federal center of hygiene and epidemiology of Rosпотребнадзор, 2009. 11 p.
19. Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. *Khimicheskie ehlementy v geokhimicheskikh sistemakh. Klarki pochv selitebnykh landshaftov: monografiya* [Chemical elements in geochemical systems. Clarks of soils of residential landscapes: monograph]. Rostov n/D, Southern Federal University Press, 2013. 380 p.
20. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P., Smirnova R.S., Basharkovich I.L., Onishchenko T.L., Pavlova L.N., Trefilova N.Ya., Achkasov A.I., Sarkisyan S.Sh. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy* [Environment geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 335 p.
21. Yarosh O.B., Kobechinskaya V.G. Optimization of soils in the Republic of Crimea: opportunities and risks. *Aktualnye voprosy sovremennoy nauki*, 2015, vol. 43, pp. 114–123. In Rus.
22. Dragan N.A. *Pochvennyye resursy Kryma* [Soil resources of the Crimea. Monograph]. Simferopol, Dolya Publ., 2004. 208 p.
23. Aslam J., Khan S.A., Khan S.H. Heavy metals contamination in road side soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates. *Journal Saudi Chemical Society*, 2013, vol. 17, no. 3, pp. 315–319.
24. Evstafeva E.V., Bogdanova A.M., Parshintsev A.V., Tymchenko S.L., Naraev G.P., Sologub N.A. Otsenka negativnogo vozdeystviya svintsa na zapovednye territorii Kryma s ispolzovaniem evropeyskikh i otechestvennykh podkhodov [Assessment of negative impact of lead on reserved territories of the Crimea using the European and domestic approaches]. *Tezisy VIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Zapovedniki Kryma – 2016: biologicheskoe i landshaftnoe raznoobrazie, okhrana i upravlenie* [Proc. of the VIII International scientific and practical conference. Crimea Reserves – 2016: biological and landscape diversity, protection and management]. Simferopol, 2016. pp. 127–129.
25. Zaikina V.N., Firsenko E.A., Sviridova Yu.A., Okolelova A.A. Nakoplenie tyazhelykh metallov v pochvakh aglomeratsii Volgograd – Volzhskiy v usloviyakh antropogeneza [Accumulation of heavy metals in soils of agglomeration Volgograd – Volzhskiy in the conditions of anthropogenesis]. *Sbornik dokladov I Mezhdunarodnogo zaochnogo konkursa nauchno-issledovatel'skikh rabot* [Collection of reports of the I International correspondence competition of research works]. Kazan, Róketa Soyuz Publ., 2015. Vol. 3, pp. 136–141.
26. Knyazev A.V., Mustafina Yu.F., Sivkova G.A. Opredelenie soderzhaniya tyazhelykh metallov v pochve na territoriyakh AZS [Determination of content of heavy metals in the soil in gas station territories]. *Novaya nauka: Opyt, traditsii, innovatsii*, 2015, no. 7–2, pp. 202–204.
27. Alloway B.J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. *Heavy metals in soils. Environmental Pollution*, 2013, vol. 22, pp. 11–50.

Received: 16 March 2018.

Information about the authors

Elena V. Evstafeva, Dr. Sc., professor, head of the department, V.I. Vernadsky Crimean Federal University.

Anna M. Bogdanova, postgraduate student, V.I. Vernadsky Crimean Federal University.

Tatiana M. Minkina, Dr. Sc., professor, head of the department, Southern Federal University.

Svetlana N. Sushkova, Dr. Sc., senior researcher, Southern Federal University.

Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Saglara S. Mandzhieva, Dr. Sc., leading researcher, Southern Federal University.

Elena M. Antonenko, Dr. Sc., senior researcher, Southern Federal University.

УДК 620.197:621.762

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ С ВЕРХНИМ СЛОЕМ ОКСИДА ГАФНИЯ

Савушкина Светлана Вячеславовна^{1,2},
sveta_049@mail.ru

Полянский Михаил Николаевич¹,
nanocentre@kerc.msk.ru

Высотина Елена Александровна¹,
evysotina@gmail.com

Ашмарин Артем Александрович^{1,3},
ashmarin_artem@list.ru

¹ ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»,
Россия, 125483, г. Москва, ул. Онежская, 8

² Московский авиационный институт,
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4.

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью увеличения рабочей температуры и термоциклической стойкости теплозащитного покрытия для защиты от перегрева теплонапряженных узлов авиационной, ракетной техники, а также для теплоизоляции секторов-герметизаторов буровых коронок для бурения скважин в горных породах.

Цель исследования: формирование методом плазменного напыления в вакууме наноструктурного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния, имеющего плавное изменение химического состава и коэффициента теплового расширения.

Объекты: трехслойные покрытия и градиентные наноструктурные покрытия с верхним слоем оксида гафния. Оксид гафния является привлекательным керамическим компонентом теплозащитного покрытия благодаря высокой химической, механической стабильности и его повышенным температурам фазовых переходов.

Методы: растровая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, рентгеновская дифракция и термический анализ.

Результаты. Получены трехслойные наноструктурные покрытия толщиной до 120 мкм, содержащие слои NiCoCrAlY, ZrO₂-7 %Y₂O₃ и HfO₂-9 %Y₂O₃, и градиентные наноструктурные покрытия NiCoCrAlY – (ZrO₂-7 %Y₂O₃+NiCoCrAlY) – ZrO₂-7 %Y₂O₃ – (ZrO₂-7 %Y₂O₃+HfO₂-9 %Y₂O₃) – HfO₂-9 %Y₂O₃. Показано, что в трехслойном покрытии на границе слоев ZrO₂-7 %Y₂O₃ и HfO₂-9 %Y₂O₃ формируется слой смешения толщиной ~5 мкм, характеризующий средний размер микрочастиц в покрытии. Для градиентных покрытий керамический слой однородный и представляет собой целостную структуру. Слой оксида гафния характеризуется кубической модификацией, слой ZrO₂-7 %Y₂O₃+HfO₂-9 %Y₂O₃ – псевдокубической модификацией, а ZrO₂-7 %Y₂O₃ – преимущественно тетрагональной фазой. Термический анализ верхнего слоя оксида гафния показал наличие экзотермической реакции в диапазоне температур 1300...1600 °С, сопровождающейся потерей массы в 2 %, что может быть связано с частичным выходом стабилизирующего оксида из кристаллической решетки оксида гафния, его перераспределением, уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии. Рентгеновская дифрактометрия показала сохранение кубической структуры оксида гафния после термического анализа при уменьшении параметра кристаллической решетки *a*.

Ключевые слова:

Оксид гафния, теплозащитное покрытие, наноструктурное покрытие, градиентное покрытие, плазменное напыление, термический анализ.

Введение

Теплозащитные покрытия часто используют для защиты от перегрева теплонапряженных узлов авиационной, ракетной техники и машиностроения. Кроме того, такие покрытия перспективны для теплоизоляции секторов-герметизаторов с целью уменьшения потерь тепловой энергии через промывочную жидкость буровых коронок для бурения скважин в горных породах, что особенно важно при бурении в условиях Арктики.

Оксид гафния является привлекательным керамическим компонентом теплозащитного покрытия благодаря высокой химической, механической ста-

бильности и его повышенным температурам фазовых переходов [1–12]. Оксид гафния обладает более низкой теплопроводностью, чем стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония, и выдерживает термоциклические испытания при температуре до 2600 °С [7, 8]. Оксид гафния обладает более низкими парциальными давлениями кислорода для перехода ионной проводимости в электронную проводимость по сравнению с оксидом циркония, вследствие чего демонстрирует более низкие скорости спекания [8]. В работе [2] показано, что лучшую температурную стабильность имеют покрытия из оксида гафния с большей добавкой окси-

да иттрия (~20 мол. %). В работе [3] получали покрытие $\text{HfO}_2-7,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ методом электронно-лучевого осаждения (ЭЛО). Покрытие демонстрирует относительно плотную по сравнению с покрытием на основе диоксида циркония структуру, а термическая стойкость $\text{HfO}_2-7,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ покрытия повышается минимум на 100°C по сравнению с $\text{ZrO}_2-8\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Наилучшими теплоизоляционными свойствами обладают покрытия из оксида гафния, получаемые плазменным напылением [8]. Однако недостатком использования оксида гафния по сравнению с диоксидом циркония остается меньший коэффициент теплового расширения (КТР).

Решением проблемы применения оксида гафния в качестве верхних слоев теплозащитного покрытия может быть создание градиентной структуры с постепенно изменяющимся КТР. Покрытия с плавным градиентом химического состава позволяют лучше демпфировать температурные сжатия и расширения покрытия при термоциклических нагрузках. Известны методы формирования градиентной структуры покрытий при ЭЛО [13]. Они могут быть получены конденсацией из паровой фазы путем электронно-лучевого испарения многокомпонентных смесей из одного источника, содержащих вещества с различной упругостью пара при температуре испарения. Испарение двухкомпонентных расплавов всегда начинается с испарения компонента, имеющего более высокое давление пара, а затем, по мере увеличения количества испарившегося расплава, начинается испарение компонента с низким давлением пара. Формировать градиентную структуру покрытия при плазменном напылении возможно постепенным изменением состава подаваемого порошка из дозатора в плазматрон, а также одновременным использованием нескольких дозаторов, как показано в [14]. Улучшению функциональных свойств способствует также получение наноструктурного покрытия [15, 16].

В данной работе формировали и исследовали трехслойные и градиентные покрытия толщиной до 120 мкм плазменным напылением порошков NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Для уменьшения разницы КТР между металлическим связующим слоем и верхним слоем на основе оксида гафния наносили промежуточный слой диоксида циркония, поскольку эти оксиды имеют значительные сходства по структурной модификации, химическим и физическим свойствам и могут образовывать твердый раствор.

Эксперимент

Градиентные и трехслойные покрытия получали на образцах БрХ1 диаметром 30 мм и толщиной 2 мм методом плазменного напыления на установке ВС-2 (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша») при давлении в камере 100 Па. Для напыления покрытия использовали плазматрон, создающий веер волн разрежения Прандтля–Майера [17, 18]. Сопла способствует конденсации наночастиц в результате постепенного охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений

разворота сопла на 6 и 27 градусов и формированию наноструктурного покрытия. Подача порошка напыляемых веществ в плазматрон осуществлялась с помощью дозатора (рис. 1). Основным контролируемым рабочим параметром дозатора является электрическое напряжение, подаваемое на его мотор. Мотор вращает вал дозатора, который, в свою очередь, поднимает в корпусе дозатора порошок на определенную высоту и сбрасывает его в магистраль плазмообразующего газа. Затем порошок транспортируется в плазматрон, где проходит вместе с плазмообразующим газом (азотом) через дугу, в которой происходит нагревание, плавление и частичное испарение напыляемого порошка. Расход плазмообразующего газа – азота – составлял 0,85 г/с, расход порошка – 0,23 г/с. Ток дуги 120 А, напряжение – 60 В.

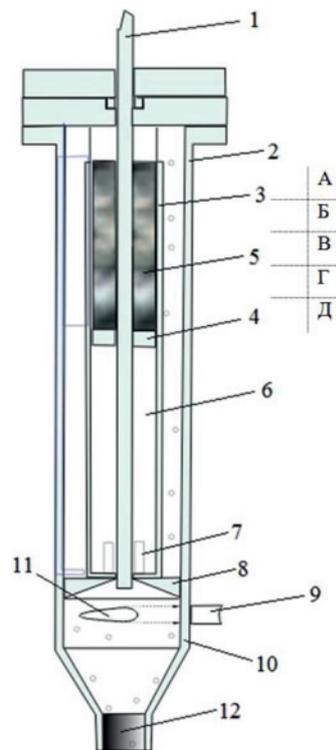


Рис. 1. Схема дозатора порошка для плазменного напыления с засыпанными слоями порошков: А – NiCoCrAlY , Б – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, В – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Г – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Д – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. 1 – вал дозатора, 2 – внешний корпус, 3 – внутренний корпус, 4 – поршень, 5 – порошок, 6 – толкатель поршня, 7 – гайка толкателя поршня, 8 – упор внутреннего корпуса, 9 – трубка подачи несущего газа, 10 – камера выхода порошка из дозатора, 11 – выходное отверстие трубки подачи несущего газа, 12 – выходное отверстие из дозатора

Fig. 1. Scheme of powder doser for plasma spraying with layers of powders: А – NiCoCrAlY , Б – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, В – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Г – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Д – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. 1 is the doser shaft, 2 is the outer casing, 3 is the inner casing, 4 is the piston, 5 is the powder, 6 is the plunger of the piston, 7 is the piston pusher nut, 8 is the inner casing stop, 9 is the carrier gas supply tube, 10 is the exit chamber of the powder from the doser, 11 is the exit hole of the carrier gas supply tube, 12 is the exit port from the doser

При получении трехслойного покрытия напыление проводили в три этапа при полной замене напыляемого порошка (NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$) в дозаторе. Размер частиц порошков составлял 5...40 мкм. Напыление проводили возвратно-поступательным перемещением плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами.

Для получения градиентного покрытия в корпус дозатора послойно насыпали напыляемые порошки и их смеси (1:1) в последовательности $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, NiCoCrAlY (рис. 1). Напыление проводили при засыпке в дозатор каждого из порошков слоями по 1 и по 2 см в высоту при возвратно-поступательном перемещении плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами до полного расхода порошков.

Структуру покрытий исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Quanta 600, Versa 3D), рентгеновского микроанализа, рентгеновского дифрактометра (Empyrean PANalytical, излучение $\text{Cu K}\alpha$) и синхронного термического анализа (NETZSCH STA449F 1 Jupiter).

Результаты и обсуждение

Структура покрытий

Толщина трехслойных покрытий составила ~30 и 110 мкм. Изображение РЭМ поверхности покрытия толщиной 110 мкм (слоя $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$), приведено на рис. 2, а. Морфология покрытия характеризуется структурой из глобул и вогнутых участков. При большем увеличении видно, что покрытие является наноструктурным, в нем преобладают наночастицы размером 0,02...0,05 мкм (рис. 2, б). Наличие наночастиц в покрытии показывает, что в процессе напыления происходило образование паровой фазы напыляемого материала, поскольку средний размер исходных частиц порошка составлял 5...40 мкм. На рис. 2, в показана структура на поперечном шлифе покрытия, содержащего слой

NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. В покрытии видны деформированные частицы и области с мелкодисперсной структурой. Слой NiCoCrAlY (1) составляет ~45 мкм. Для него характерна плотная зернистая структура. Толщина срединного слоя $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ составляет более 45 мкм, а верхнего слоя оксида гафния (3) ~35 мкм.

Скорость напыляемых частиц при плазменном напылении зависит от их размера и при давлениях в вакуумной камере ~100 Па и ~10⁵ Па в плазмотроне может достигать 1,5 км/с. Поэтому можно предположить формирование дополнительных переходных слоев смешения на границах основных слоев покрытия [12, 19]. Исследование распределения элементов вдоль линии на границе слоев $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ было проведено для трехслойного покрытия толщиной 30 мкм рентгеновским микроанализом. Поперечный срез покрытия был получен при травлении его верхних слоев ионами галлия (рис. 3, а). Пограничный слой между слоями $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ характеризуется смешанным составом, в котором содержание циркония уменьшается с постепенным увеличением содержания гафния. Толщина слоя достигает ~5 мкм (рис. 3, б). Толщина переходного слоя, по всей вероятности, характеризует средний размер микрочастиц в покрытии после их деформации о напыляемую поверхность.

Толщина градиентных покрытий составляет 60 и 120 мкм. Морфология поверхности покрытий характеризуется структурой из деформированных частиц и фрагментов частиц (рис. 4, а). При большем увеличении видно, что покрытие в основном сформировано глобулами субмикронного размера (рис. 4, б). В покрытии толщиной 60 мкм присутствуют 2 основных слоя: связующий плотный металлический слой толщиной до 30 мкм (слева) и керамический слой толщиной до 30 мкм (справа) (рис. 4, в). На границе керамический слой – связующий слой заметен переходный слой $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$ толщиной до 10 мкм. Кера-

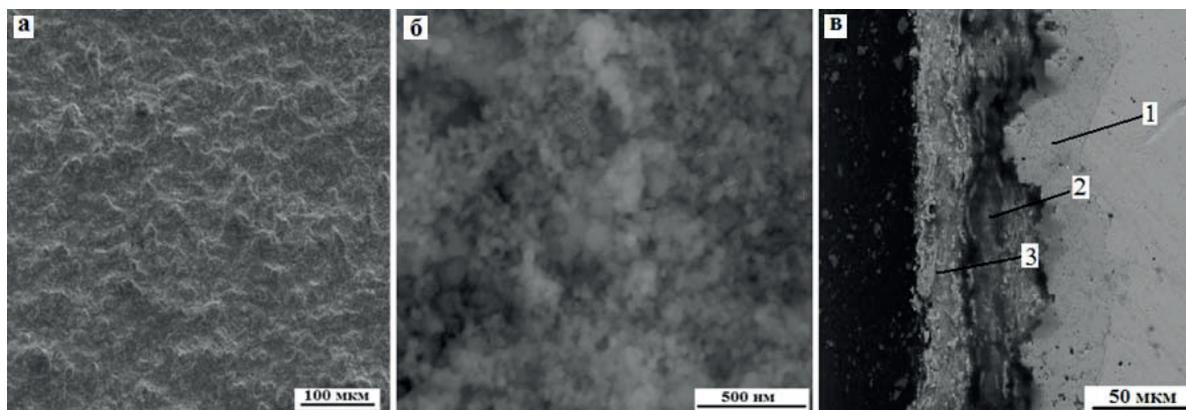


Рис. 2. Структура поверхности (а, б) и структура на поперечном шлифе (в) трехслойного покрытия с верхним слоем оксида гафния: 1 – слой NiCoCrAlY , 2 – слой $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – слой $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$

Fig. 2. Surface structure (a, б) and structure on the cross-section (в) of the three-layer coating with an upper layer of hafnium oxide: 1 – NiCoCrAlY layer, 2 – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ layer, 3 – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ layer

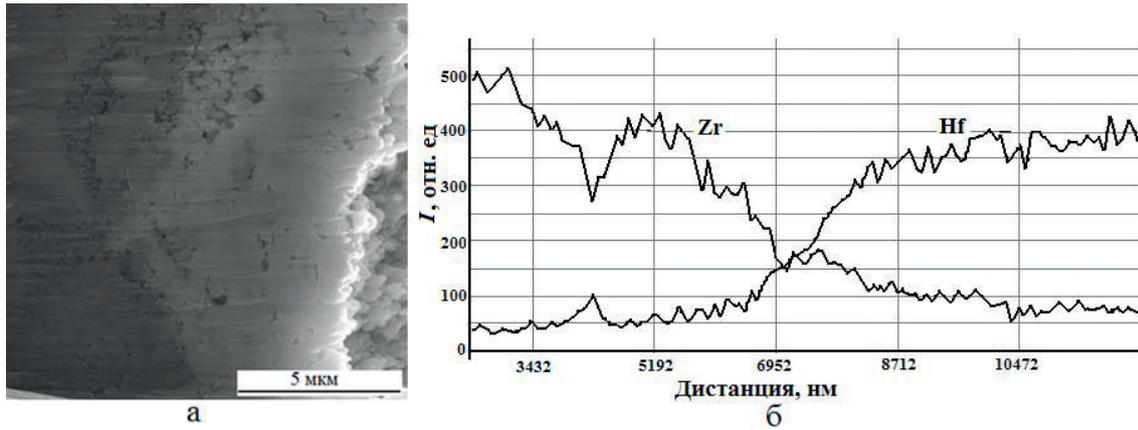


Рис. 3. Структура пограничной области между слоями $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (а) и распределение Zr и Hf вдоль линии (б)
Fig. 3. Structure of the interface of $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ and $HfO_2-9\%Y_2O_3$ layers (a) and Zr and Hf distribution along the line (b)

мический слой представляет собой целостную структуру без видимого разделения на слои $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, $HfO_2-9\%Y_2O_3$ и $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$.

Для градиентного покрытия толщиной ~ 120 мкм также характерны 2 основных слоя с толщинами ~ 50 мкм (рис. 4, з). Толщина переходного слоя на границе связующий слой (слева) – керамический слой (справа) составляет до 20 мкм. Структура покрытия в области переходного слоя приведена на рис. 4, д. Видны участки крупных

расплавленных частиц порошка, по границам которых фрагментарно расположены наноструктурные области. Керамический слой достаточно однородный, не содержит отдельных слоев. Для него характерны области из наночастиц, а также частицы микронного размера (рис. 4, е).

Таким образом, увеличение толщины слоев в градиентном покрытии при одновременном увеличении толщины слоев смешенного состава не привело к образованию слоистой структуры.

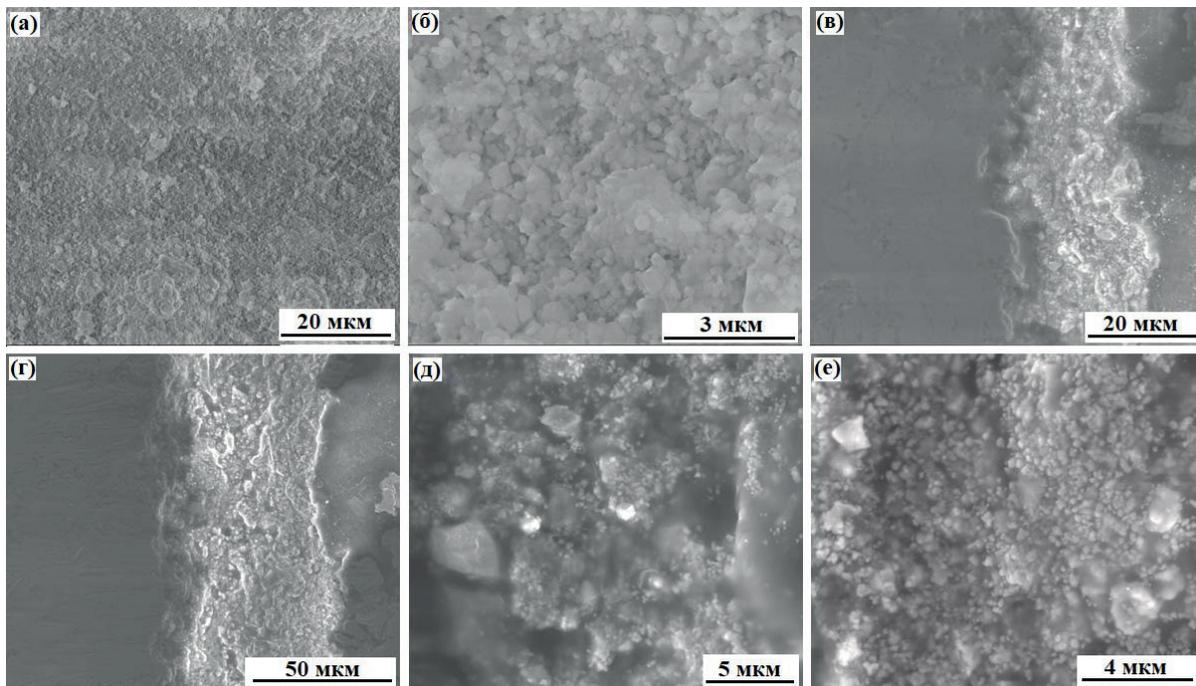


Рис. 4. Изображения РЭМ во вторичных электронах структуры поверхности градиентного покрытия толщиной 60 мкм (а), его глобулярной структуры при большем увеличении (б) и его поперечной структуры (в); поперечной структуры градиентного покрытия толщиной 120 мкм (г), структуры покрытия в области переходного слоя $ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$ (д) и структуры верхнего слоя $HfO_2-9\%Y_2O_3$

Fig. 4. SEM Images in secondary electrons of the surface structure of a gradient coating with a thickness of 60 μm (a), its globular structure with a larger magnification (б) and its cross-section structure (в); cross-section structure of gradient coating with the thickness of 120 μm (г), the structure of the coating in the region of the transition layer $ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$ (д) and the structure of the upper layer $HfO_2-9\%Y_2O_3$

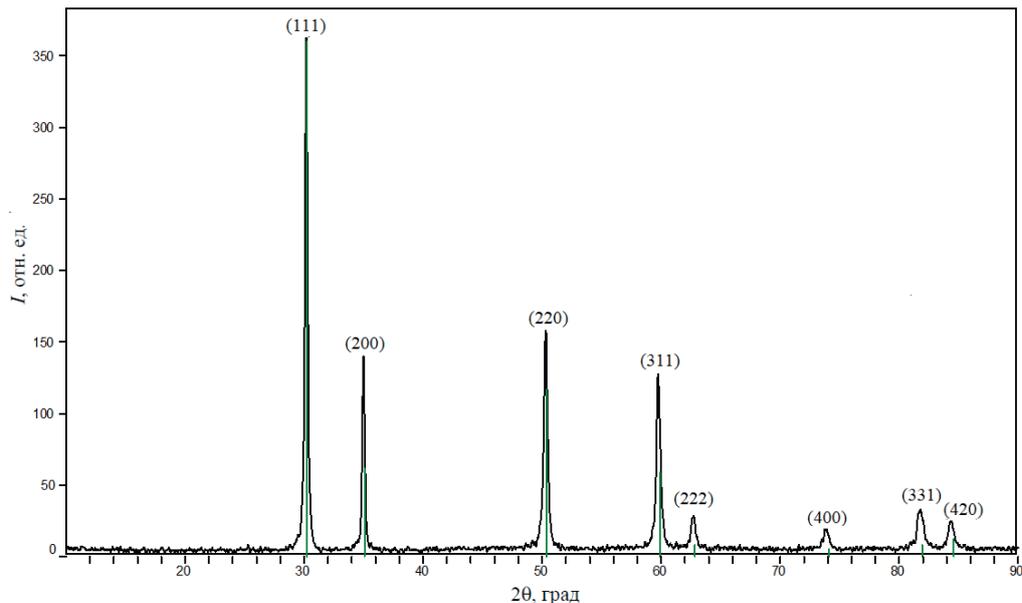


Рис. 5. Спектр рентгеновской дифракции градиентного покрытия толщиной 120 мкм

Fig. 5. Spectrum of x-ray diffraction of a gradient coating with a thickness of 120 μm

Фазовый состав покрытий

Спектр рентгеновской дифракции, полученный для градиентного покрытия толщиной ~120 мкм приведен на рис. 5. Рефлексы соответствуют кубической модификации оксида гафния. Небольшая асимметрия рефлексов, возможно, вызвана наличием фаз очень близких по структуре: фаз оксида гафния, оксида циркония и их твердого раствора.

Дифрактометрические исследования для слоев покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$, $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$, $HfO_2-9\% Y_2O_3$ проводили с использованием образцов-свидетелей с однослойными покрытиями соответствующего состава, полученных в процессе напыления градиентных покрытий. Сравнение дифрактограмм рефлекса (311) покрытий приведено на рис. 6. Присутствие в рассматриваемой области только рефлекса (311) для покрытия $HfO_2-9\% Y_2O_3$ подтверждает наличие в нем только кубической модификации оксида гафния (рис. 6, б) с параметром решетки $a=5,18 \text{ \AA}$. Структура покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$ псевдокубическая. В данном случае происходит уширение рефлекса (311) по краям с признаками «раздваивания» на рефлексы (103) и (211), что свидетельствует также о формировании тетрагональной структуры (рис. 6, а). Можно предположить в покрытии наличие твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$. Параметры кристаллической решетки $c=5,157 \text{ \AA}$ и $a=3,627 \text{ \AA}$. Для покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ в рассматриваемой области дифрактограммы наблюдается широкий пик, который соответствует наложению рефлексов (311) кубической фазы и (103), (211) рефлексов тетрагональной фазы, однако пик (311) менее интенсивный, чем в предыдущем случае, что говорит о большем содержании тетрагональной модификации. Параметры решетки $c=5,165 \text{ \AA}$ и $a=3,674 \text{ \AA}$.

Термический анализ слоя оксида гафния

Образец $HfO_2-9\% Y_2O_3$ в виде порошка получали механическим удалением покрытия от основы. Измерение образца проводили на термоанализаторе в корундовом тигле в температурном интервале от 40 до 1600 °C со скоростью 5 °/мин. Среда внутри камеры печи: защитный газ – аргон, поток 50 мл/мин; продувочный газ – воздух с расходом 50 мл/мин.

На рис. 7 приведены графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) от температуры.

Кривая потери массы от температуры (кривая 1) имеет вид плато в интервале температур до 1200 °C, горизонтальный участок говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений. При более высоких температурах происходит уменьшение массы примерно на 2 %. Более точно температуру позволяет определить график ДТГ (кривая 2) ~1412 °C. Потеря массы на 2 % может быть связана с изменением кристаллической структуры, например, перераспределением стабилизирующего оксида (оксида иттрия) и частичным выходом его из кристаллической решетки, поскольку напыляемые порошки часто имеют неравномерное распределение стабилизатора, что затем частично сохраняется в структуре покрытия. На кривой ДТГ можно также отметить небольшой пик, при температуре 209 °C. Широкие эндотермические пики ниже 300 °C могут быть следствием выхода газов из материала покрытия (паров воды, CO_2). На графике ДСК (кривая 3) присутствует пик, соответствующий экзотермической реакции в диапазоне температур 1300...1600 °C, за-

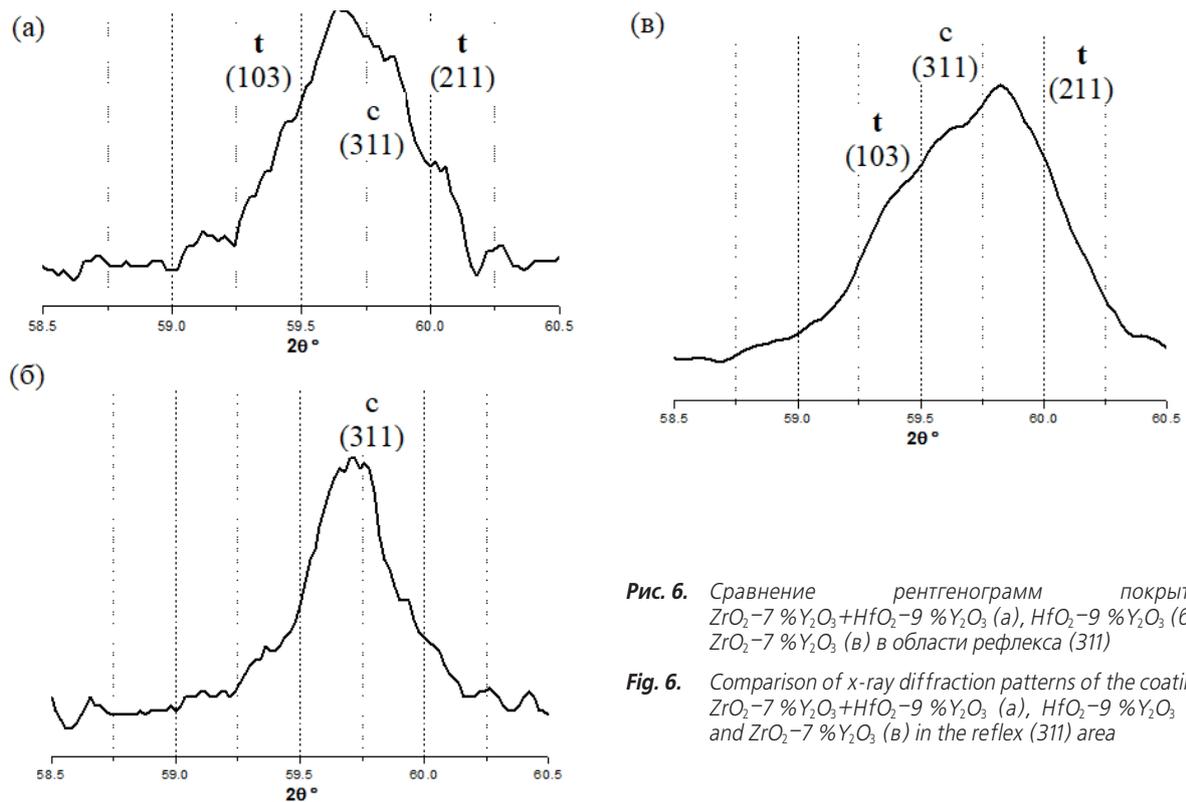


Рис. 6. Сравнение рентгенограмм покрытий $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$ (а), $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (б) и $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (в) в области рефлекса (311)

Fig. 6. Comparison of x-ray diffraction patterns of the coatings $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$ (a), $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (б) and $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (в) in the reflex (311) area

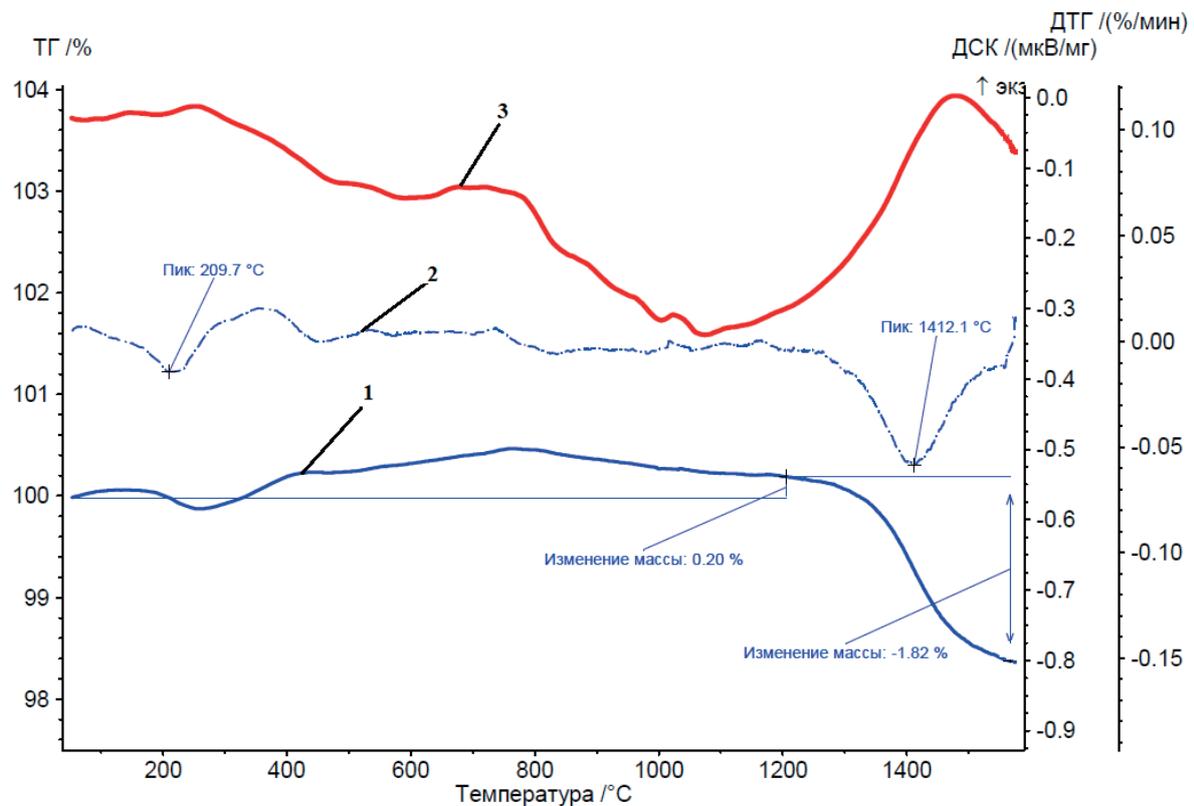


Рис. 7. Графики зависимости термогравиметрического анализа (ТГ) (1), дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) (2) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (3) от температуры

Fig. 7. Graphs of dependence of thermogravimetric analysis (TG) (1), differential thermogravimetric analysis (DTG) (2) and differential scanning calorimetry (DSC) (3) on temperature

вершение которой происходит при достижении 1600 °С, что также подтверждает кривая ДТГ. Исследование с помощью метода рентгеновской дифракции образца покрытия после термического анализа показало, что в покрытии сохранилась кубическая модификация оксида гафния (параметр кристаллической решетки $a=5,137 \text{ \AA}$). До термического анализа параметр a составлял 5,180 Å. Уменьшение параметра a также свидетельствует о возможном частичном выходе оксида иттрия из кристаллической решетки оксида гафния, а также может быть связано с уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии, вызванных сильной деформацией частиц оксида гафния при напылении со сверхзвуковыми скоростями. В работе [20] приведена зависимость параметра a от содержания оксида иттрия в системе $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ после отжига. Параметр $a=5,137 \text{ \AA}$ соответствует 9 % содержанию оксида иттрия, что подтверждает искажения кристаллической решетки в покрытии до термического анализа. Пик на графике ДСК также может быть связан с кристаллизацией аморфной составляющей в покрытии, наличие которой может быть вызвано высокими скоростями напыления и охлаждения покрытий.

Выводы

1. Методом плазменного напыления в вакууме получены трехслойные наноструктурные покрытия толщиной до 120 мкм, содержащие слои NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$, и градиентные наноструктурные покрытия $\text{NiCoCrAlY} - (\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3 + \text{NiCoCrAlY}) - \text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3 - (\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3) - \text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao X.Q. Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 1–10.
2. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD / J. Singh, D.E. Wolfe, R.A. Miller, J.I. Eldridge, D.-M. Zhu // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – P. 1975–1985.
3. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating // Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – V. 4. – P. 153–158.
4. New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings / D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.-E. Döring, R. Vaßen // Journal of Thermal Spray Technology. – 2004. – V. 13 (1). – P. 76–83.
5. Ibigazne H., Alpirine S., Diot C. Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behavior // Journal of materials science. – 1995. – V. 3. – P. 938–951.
6. Способ получения эрозионноустойчивых теплозащитных покрытий: пат. Рос. Федерация № 2499078, ОАО «Композит»; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32. – 8 с.
7. Zhu D., Robert A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia based thermal barrier coatings // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 108–109. – P. 114–120.

2. Показано, что в трехслойном покрытии на границе слоев $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$ формируется слой смешения толщиной ~5 мкм, характеризующий средний размер микрочастиц в покрытии.
3. Для градиентных покрытий характерны две основные области покрытия – металлическая и керамическая, разделенные переходным слоем смешенного состава. Керамический слой однородный и представляет собой единую структуру. Увеличение толщины слоев $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$ не приводит к формированию слоистой структуры.
4. Слой оксида гафния характеризуется кубической модификацией, слой $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-9 \% Y}_2\text{O}_3$ – псевдокубической модификацией, проявляющейся в уширении рефлексов на рентгенограмме, а $\text{ZrO}_2\text{-7 \% Y}_2\text{O}_3$ – преимущественно тетрагональной фазой.
5. Термический анализ верхнего слоя оксида гафния показал наличие пика, соответствующего экзотермической реакции в диапазоне температур 1400...1600 °С, сопровождающейся потерей массы в 2 %, что может быть связано с частичным выходом стабилизирующего оксида из кристаллической решетки оксида гафния, его перераспределением, уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии.
6. Рентгеновская дифрактометрия показала сохранение кубической структуры оксида гафния после термического анализа при уменьшении параметра кристаллической решетки a с 5,18 до 5,13 Å.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-10309).

8. Zhu D., Bansal N.P., Miller R.A. Thermal Conductivity and Stability of $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Evaluate for 1650 °C Thermal Environmental Barrier Coating Application // 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society. – Nashville, Tennessee, 2003. – P. 1–9.
9. Савушкина С.В. Методы создания теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония и гафния // Приборы. – 2017. – № 12 (210). – С. 56–63.
10. Modification of various properties of HfO_2 thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions / M. Mazur, T. Howind, D. Gibson, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Wojcieszak, W. Zhu, P. Mazur // Surface & Coatings Technology. – 2017. – V. 320. – P. 426–431.
11. Девойно О.Г., Оковитый В.В. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью // Наука и техника. – 2015. – № 1. – С. 35–39.
12. Исследование покрытий на основе оксида гафния с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния / А.М. Борисов, М.Н. Полянский, С.В. Савушкина, И.Н. Лаптев, Т.Е. Данькова, Н.В. Ткаченко, В.Г. Востриков, А.И. Каменских // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 7. – С. 1–6.
13. Способ получения на подложке защитных покрытий с градиентом химического состава и структуры по толщине с внешним керамическим слоем, его вариант: пат. Украины № 2120494; заявл. 17.06.1997; опубл. 20.10.1998.

14. Создание градиентных плазменных покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного диоксидом иттербия / В.А. Оковитый, Ф.И. Пантелеенко, О.Г. Девойно, В.В. Оковитый, С.Б. Соболевский, А.И. Шевцов // Вестник БНТУ. – 2011. – № 6. – С. 5–9.
15. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains / Y. Wang, Y. Bai, T. Yuan, H.Y. Chen, Y.X. Kang, W.J. Shi, X.L. Song, B.Q. Li // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 319. – P. 95–103.
16. Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings / C. Liu, Z. Zhang, X. Jiang, M. Liu, Z. Zhu // Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. – 2009. – V.19. – P. 99–107.
17. Schetz J.A., Fuhs A.E. Fundamentals of Fluid Mechanics. 3rd ed. – New York: John Wiley & Sons, 1999 – 935 p.
18. Полянский М.Н., Савушкина С.В. Продольное послойное наноструктурирование теплозащитных покрытий из диоксида циркония при плазменном напылении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 2. – С. 53–57.
19. Исследование структуры теплозащитных плазменных покрытий с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния / А.М. Борисов, В.Г. Востриков, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко, М.Н. Полянский, С.В. Савушкина // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 131–136.
20. Stacy D.W., Wilder D.R. The Yttria-Hafnia System // Journal of The American Ceramic Society. – 1975. – V. 58. – № 7–8. – P. 285–288.

Поступила 09.04.2018 г.

Информация об авторах

Савушкина С.В., кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»; докторант кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов Московского авиационного института.

Полянский М.Н., кандидат технических наук, заместитель начальника отдела 30 ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Высотина Е.А., аспирант, инженер 3-й категории ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Ашмарин А.А., кандидат технических наук, ведущий инженер ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»; старший научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

UDC 620.197:621.762

FORMATION AND INVESTIGATION OF PLASMA GRADIENT COATING WITH UPPER HAFNIUM OXIDE LAYER

Svetlana V. Savushkina^{1,2},
sveta_049@mail.ru

Mikhail N. Polyansky¹,
nanocentre@kerc.msk.ru

Elena A. Vysotina¹,
evysotina@gmail.com

Artem A. Ashmarin^{1,3},
ashmarin_artem@list.ru

¹ State Scientific Center «Keldysh Research Center»,
8, Onezhskaya street, Moscow, 125438, Russia.

² Moscow Aviation Institute (National Research University),
4, Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, Russia.

³ Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baikova of the Russian Academy of Sciences,
49, Leninsky avenue, Moscow, 119334, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to increase the operating temperature and thermocyclic resistance of the thermal barrier coating to protect heat-stressed details of aircraft and rocket technology against overheating, as well as for thermal insulation of sealing sectors of drilling columns for drilling wells in rocks.

The main aim of the research is formation of nanostructured gradient coating with an upper layer of hafnium oxide, that has a gradient of chemical composition and coefficient of thermal expansion, by the method of plasma spraying in vacuum.

Objects of the research are three-layer coatings and gradient nanostructured coatings with the upper layer of hafnium oxide. Hafnium oxide is an attractive ceramic component of thermal barrier coating due to its high chemical, mechanical stability and its elevated temperatures of phase transitions.

Methods: scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, X-ray diffraction and thermal analysis.

Results. Three-layer nanostructured coatings with the thickness up to 120 μm containing layers of NiCoCrAlY, ZrO₂-7 % Y₂O₃, HfO₂-9 % Y₂O₃ and gradient nanostructured coatings NiCoCrAlY - (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + NiCoCrAlY) - ZrO₂-7 % Y₂O₃ - (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + HfO₂-9 % Y₂O₃) - HfO₂-9 % Y₂O₃ were obtained. It is shown that a mixing layer with a thickness of ~5 μm is formed in a three-layer coating at the interface of ZrO₂-7 % Y₂O₃ and HfO₂-9 % Y₂O₃ layers. It characterizes the average microparticle size in the coating. The ceramic layer of gradient coatings is uniform and has a holistic structure. The hafnium oxide layer is characterized by a cubic modification, (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + HfO₂-9 % Y₂O₃) layer by pseudocubic modification, and the ZrO₂-7 % Y₂O₃ contains predominantly a tetragonal phase. Thermal analysis of the upper layer of hafnium oxide showed the presence of an exothermic reaction in the temperature range of 1300...1600 °C, accompanied by a mass loss of 2 %, that may be related to the partial release of the stabilizing oxide from the hafnium oxide lattice, its redistribution, a decrease in defectiveness and internal stresses in the coating. X-ray diffraction method showed the preservation of the cubic structure of hafnium oxide after thermal analysis with a decrease in the lattice parameter a.

Key words:

Hafnium oxide, barrier coating, nanostructured coating, gradient coating, plasma spraying, thermal analysis.

The work was supported by the Russian Science Foundation, project 17-79-10309.

REFERENCES

1. Cao X.Q. Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, pp. 1–10.
2. Singh J., Wolfe D.E., Miller R.A., Eldridge J.I., Zhu D.-M. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, pp. 1975–1985.
3. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, vol. 4, pp. 153–158.
4. Stöver D., Pracht G., Lehmann H., Dietrich M., Döring J.-E., Vaßen R. New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, vol. 13 (1), pp. 76–83.
5. Ibigazne H., Alpirine S., Diot C. Ytria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behavior. *Journal of materials science*, 1995, vol. 3, pp. 938–951.
6. Saygin V.V., Safronov A.V., Tishina G.N., Polezhaeva E.M. *Sposob polucheniya erozionnostoykikh teplozashchitnykh pokrytiy* [Production method of erosion-resistant heat-protective coatings]. Patent RF, no. 2499078, 1995.
7. Zhu D., Robert A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia based thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 108–109, pp. 114–120.
8. Zhu D., Bansal N. P., Miller R.A. Thermal Conductivity and Stability of HfO₂-Y₂O₃ and La₂Zr₂O₇ Evaluate for 1650 °C Thermal

- Environmental Barrier Coating Application. *105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society*. Nashville, Tennessee, 2003. pp. 1–9.
9. Savushkina S.V. Formation methods of thermal barrier coatings based on zirconia and hafnia. *Pribory*, 2017, no. 12 (210), pp. 56–63. In Rus.
 10. Mazur M., Howind T., Gibson D., Kaczmarek D., Morgiel J., Wojcieszak D., Zhu W., Mazur P. Modification of various properties of HfO₂ thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 320, pp. 426–431.
 11. Devoino O.G., Okovity V.V. Plasma thermal barrier coatings based on zirconium dioxide with high thermal stability. *Nauka i Tekhnika*, 2015, no. 1, pp. 35–39. In Rus.
 12. Borisov A.M., Polyansky M.N., Savushkina S.V., Laptev I.N., Dankova T.E., Tkachenko N.V., Vostrikov V.G., Kamenskih A.I. Study of hafnium-oxide coatings by means of nuclear backscattering spectrometry. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2017, no. 4, pp. 721–726. In Rus.
 13. Movchan B.A., Rudoy Y.E., Malashenko I.S. *Sposob polucheniya na podlozhke zashchitnykh pokrytiy s gradiyentom khimicheskogo sostava i struktury po tolschine s vneshnim keramicheskim sloem, ego variant* [The method of obtaining protective coatings on the substrate with a gradient of the chemical composition and structure along the thickness with an external ceramic layer, its variant]. Patent UA, no. 2120494, 1998.
 14. Okovity V.A., Panteleenko F.I., Devoino O.G., Okovity V.V., So-bolevsky S.B., Shevtsov A.I. Sozdanie gradientnykh plazmen-nykh pokrytiy na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo dioksidom itterbiya [Creation of Gradient Plasma-Sprayed Coatings on Basis of Zirconium Dioxide Stabilized with Ytterbium Dioxide]. *Bulletin of BNTU*, 2011, no. 6, pp. 5–9
 15. Wang Y., Bai Y., Yuan T., Chen H.Y., Kang Y.X., Shi W.J., Song X.L., Li B.Q. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 319, pp. 95–103.
 16. Liu C., Zhang Z., Jiang X., Liu M., Zhu Z. Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2009, vol. 19, pp. 99–107.
 17. Schetz J.A., Fuhs A.E. *Fundamentals of Fluid Mechanics*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons, 1999. 935 p.
 18. Polyanskiy M.N., Savushkina S.V. Lateral layer-by-layer nano-structuring of thermal barrier coatings of zirconium dioxide during plasma spraying. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2014, no. 1, pp. 144–148. In Rus.
 19. Borisov A.M., Vostrikov V.G., Romanovsky E.A., Tkachenko N.V., Polyansky M.N., Savushkina S.V. Investigation of the structure of thermal protective plasma coatings using the spectrometry of nuclear back scattering. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, no. 2, pp. 131–136. In Rus.
 20. Stacy D.W., Wilder D.R. The Yttria-Hafnia System. *Journal of The American Ceramic Society*, 1975, vol. 58, no. 7–8, pp. 285–288.

Received: 9 April 2018.

Information about the authors

Svetlana V. Savushkina, Cand. Sc., senior researcher, State Scientific Center «Keldysh Research Center»; doctoral student, Moscow Aviation Institute (National Research University).

Mikhail N. Polyansky, Cand. Sc., deputy head of department, State Scientific Center «Keldysh Research Center».

Elena A. Vysotina, engineer, graduate student, State Scientific Center «Keldysh Research Center».

Artem A. Ashmarin, Cand. Sc., leading engineer, State Scientific Center «Keldysh Research Center»; senior researcher, Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baikova of the Russian Academy of Sciences.

УДК 621.31

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОГРУЖНЫХ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕЙ УСТАНОВОК ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ ПРИ ПРОВАЛАХ НАПРЯЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АДАПТИВНОЙ ЗАЩИТЫ МИНИМАЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Лосев Федор Алексеевич¹,
fedor_los@mail.ru

Сушков Валерий Валентинович²,
sushkovvv@gray-nv.ru

Тимошкин Вадим Владимирович³,
timoshkinvv@tpu.ru

Мартыанов Антон Сергеевич⁴,
martyanovas@gtng.ru

¹ Тюменский индустриальный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

² Нижневартровский государственный университет,
Россия, 628600, г. Нижневартовск, ул. Ленина, 56.

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

⁴ ПАО «Гипротюменнефтегаз»,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Республики, 62.

Актуальность. Значительная доля механизированной добычи нефти осуществляется с помощью установок электрических центробежных насосов. В их состав входит погружной асинхронный электродвигатель, который обладает низкой устойчивостью к кратковременным нарушениям электроснабжения из-за особенностей конструкции. Для уменьшения влияния таких нарушений применяют защиту минимального напряжения. Её характеристики срабатывания имеют строго заданную форму и не учитывают текущий режим работы погружного электродвигателя, также при изменении режима работы происходит смещение границы динамической устойчивости электродвигателя и появляется область между этой границей и характеристикой срабатывания защиты, что приводит к необоснованным отключениям установок электрических центробежных насосов. Для уменьшения числа таких отключений необходимо разработать защиту минимального напряжения погружного асинхронного электродвигателя с адаптивной характеристикой срабатывания.

Цель исследования: повысить устойчивость погружного асинхронного электродвигателя за счет разработки защиты минимального напряжения с адаптивной характеристикой срабатывания.

Объекты: защита минимального напряжения, погружной асинхронный электродвигатель.

Методы: математическое моделирование на основе уравнений Парка–Горева для погружного асинхронного электродвигателя; имитационное моделирование защиты минимального напряжения с адаптивной характеристикой срабатывания, включающей искусственную нейронную сеть, в программном пакете Matlab Simulink.

Результаты. Разработана имитационная модель защиты минимального напряжения погружного асинхронного электродвигателя с адаптивной характеристикой срабатывания на основе искусственной нейронной сети. Произведено моделирование защиты минимального напряжения с адаптивной характеристикой срабатывания для погружного асинхронного электродвигателя. Установлено, что приближение характеристики срабатывания защиты минимального напряжения к границе динамической устойчивости позволит увеличить коэффициент запаса устойчивости по напряжению до 12 %.

Ключевые слова:

Защита минимального напряжения, характеристика срабатывания, динамическая устойчивость, погружной асинхронный электродвигатель, искусственная нейронная сеть.

Введение

В настоящее время для поддержания максимальной добычи нефтяные скважины переводят на механизированный способ эксплуатации, что предполагает применение установок электрических центробежных насосов (УЭЦН). Объем добываемой с помощью таких установок нефти, в ряде случаев, составляет 65,4 % [1]. Погружной асинхронный электродвигатель (ПЭД), входящий в УЭЦН, имеет ряд конструктивных особенностей,

что обуславливает его низкую устойчивость к кратковременным нарушениям электроснабжения (КНЭ) из-за малого значения электромеханической постоянной времени и к быстрому протеканию переходных процессов [2]. При этом нагрузка и частота вращения вала электродвигателя могут изменяться в процессе эксплуатации по требованиям технологического процесса добычи нефти, также вышеуказанные параметры оказывают существенное влияние на время выбега ПЭД [2, 3].

Кроме того, при частотном управлении ПЭД с увеличением частоты питающего напряжения растет запас кинетической энергии УЭЦН, что положительно сказывается в момент возникновения провала напряжения (допустимая длительности провала напряжения по условию сохранения динамической устойчивости повышается). Увеличение нагрузки ПЭД приводит к большему расходу накопленной кинетической энергии, следовательно, и к меньшей допустимой длительности провала напряжения. Известно, что уровни допустимого динамического снижения напряжения могут находиться в пределах от 0,5 до 0,9 номинального напряжения [4]. Установлено [2, 3], что даже провал напряжения длительностью 0,15 секунды способен привести к нарушению устойчивой работы УЭЦН. Статистика показывает, что доля КНЭ от общего количества аварий в системе электроснабжения нефтяного месторождения может достигать 48 %, при этом недоотпуск нефти по причине КНЭ составляет 65 % от общего количества, что составляет десятки тыс. тонн недобытой нефти в год [5].

Сейчас для снижения влияния КНЭ применяют защиту минимального напряжения (ЗМН) [6]. Она контролирует величину питающего напряжения и отключает защищаемый электродвигатель при снижении напряжения до критического значения, при этом ЗМН должна селективно и с высокой надежностью срабатывать при возникновении провалов питающего напряжения [6]. Наиболее распространены следующие виды характеристик срабатывания (ХС) ЗМН: одноступенчатая [6], трехступенчатая [7], зависимая [8] (рис. 1).

Одноступенчатая ЗМН, как правило, имеет выдержку времени, не превышающую 10 с, и уставку по напряжению не выше 70 % номинального на-

пряжения [6]. Она предназначена для отключения электродвигателя при длительном исчезновении напряжения по условиям технологического процесса. Из-за малого значения электрохимической постоянной времени ПЭД такую защиту необходимо отстраивать по результатам расчета динамической устойчивости.

Для более полного использования запаса динамической устойчивости электродвигателей по напряжению была предложена трехступенчатая защита [7]. Её настройка производится по результатам расчета устойчивости электродвигателей. Уставка третьей ступени принимается равной 95...98 % от напряжения статической устойчивости, а выдержка времени первой ступени отстраивается от времени динамической устойчивости при провале напряжения до нуля. Остальные уставки выбираются по выражениям [7]:

$$u_{\text{ЗМН}i} = u_{\text{cy}} - \sqrt[n]{u_{\text{cy}}^{n-i-1} (u_{\text{cy}} - u_{\text{ЗМН}(i+1)})^i},$$

$$t_{\text{ЗМН}i} = \tau_0 \frac{1 - u_{\text{ЗМН}i}}{1 - \frac{u_{\text{ЗМН}i}}{u_{\text{cy}}}},$$

где $u_{\text{ЗМН}i}$ – уставка срабатывания i -й ступени защиты; $t_{\text{ЗМН}i}$ – выдержка времени i -й ступени защиты; u_{cy} – напряжение статической устойчивости электродвигателя; τ_0 – время динамической устойчивости электродвигателя при провале напряжения до нуля; n – число ступеней защиты.

Современные терминалы микропроцессорных релейных защит электродвигателей позволяют использовать ЗМН с зависимой характеристикой срабатывания [8]. Такая характеристика повышает степень использования запаса устойчивости электродвигателя, но не позволяет использовать

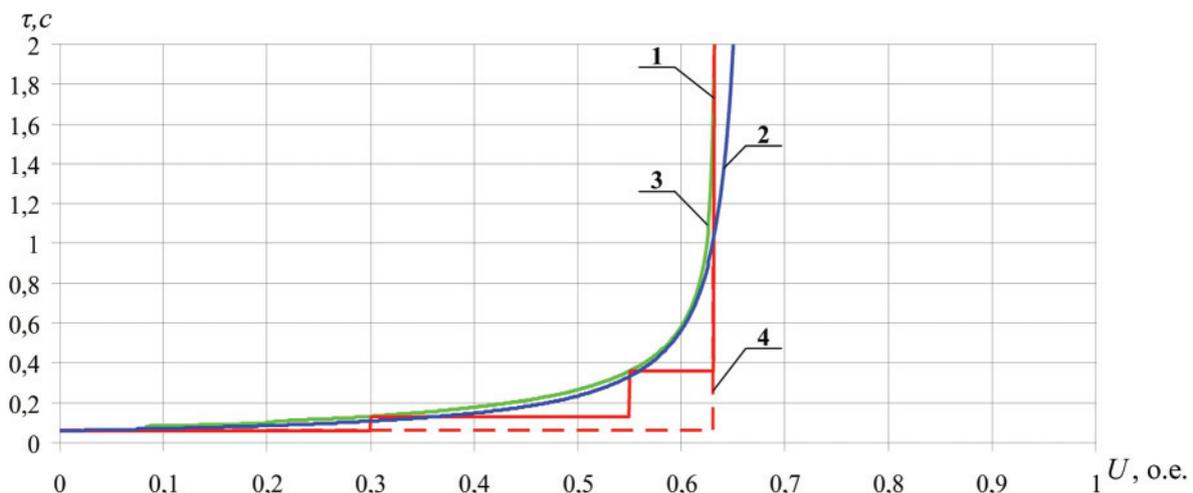


Рис. 1. Зависимости допустимой длительности провала напряжения (τ) от остаточного напряжения на шинах (U) для ПЭД-90 117М: 1 – граница срабатывания трехступенчатой защиты минимального напряжения, 2 – граница срабатывания защиты минимального напряжения с зависимой выдержкой времени, 3 – граница динамической устойчивости, 4 – граница срабатывания одноступенчатой защиты минимального напряжения

Fig. 1. Admissible voltage sag duration (τ) dependences on sag magnitude (U) for SEM-90 117M: 1 is the three-stage undervoltage protection actuating curve, 2 is the actuating curve of undervoltage protection with dependent time endurance, 3 is the dynamic stability curve, 4 is the one-stage undervoltage protection actuating curve

его полностью. Эта ХС представляет собой зависимость выдержки времени t от значения остаточного напряжения U на шинах двигателя [8]:

$$t(U) = \frac{T}{1 - \frac{U}{U_s}},$$

где U_s – уставка срабатывания защиты по напряжению; T – коэффициент кратности времени.

Типовые защиты имеют следующие недостатки:

1. Обладают жестко заданной характеристикой, которая не позволяет учитывать параметры текущего режима работы ПЭД: загрузку и частоту вращения вала электродвигателя.
2. ЗМН с жесткой характеристикой срабатывания имеют зону нечувствительности между ХС и границей динамической устойчивости (ГДУ) (рис. 1), что приводит к необоснованным отключениям ПЭД и, следовательно, к экономическим потерям (упущенной прибыли).

Таким образом, применяемые в нефтепромысловых электрических сетях ЗМН не могут обеспечить требуемого запаса устойчивости по напряжению. Поэтому естественным образом возникает задача разработки ЗМН с адаптивной характеристикой срабатывания, которая позволит приблизить характеристику срабатывания ЗМН к границе динамической устойчивости с учетом режима работы узла нагрузки с ПЭД.

Методы исследования

Устойчивость узла нагрузки характеризуется границей динамической устойчивости и коэффициентом запаса устойчивости по напряжению [7, 9].

Границу динамической устойчивости ПЭД можно определить с помощью известных математических моделей асинхронного электродвигателя, кабеля и трансформатора [10, 11]. В качестве модели ПЭД используем уравнения Парка–Горева, модель питающего кабеля – линия с распределенными параметрами, для моделирования трансформатора используется Т-образная схема замещения. Эти модели включают систему дифференциальных уравнений, которая решается в итерационном процессе методом Рунге–Кутты 4-го порядка [3, 12]. На вход трансформатора подается одноступенчатый провал питающего напряжения заданной длительности и глубины, далее рассчитывается выбег

погружного асинхронного электродвигателя. После окончания провала питающее напряжение восстанавливается до номинального значения и рассчитывается самозапуск ПЭД. Если самозапуск успешен, то увеличивается длительность провала напряжения и расчет повторяется, если самозапуск не успешен, то получаем точку на границе динамической устойчивости и увеличиваем глубину провала напряжения, цикл повторяется.

Коэффициент запаса устойчивости по напряжению рассчитывается по формуле [13]:

$$k = \frac{S_{уст}}{S_{общ}},$$

где $S_{уст}$ – площадь области устойчивой работы, ограниченная ГДУ и единицей по оси напряжения; $S_{общ}$ – площадь области, ограниченная единицей по оси напряжения и временем ввода резерва $t_{пр}$ по оси длительности провала напряжения.

Для оценки устойчивости ПЭД используется типовая схема питания (рис. 2). Все исследования выполняются для погружного асинхронного электродвигателя мощностью 90 кВт – ПЭД-90 117М, подключенного с помощью кабеля КППП сечением 25 мм² длиной 1200 м и трансформатора ТМПН мощностью 160 кВА.

Оценим влияние вида характеристики срабатывания ЗМН на коэффициент запаса устойчивости по напряжению для ПЭД-90 117М. При использовании ЗМН с ХС, максимально приближенной к ГДУ (кривая 3, рис. 1), коэффициент запаса устойчивости по напряжению максимальный k_m . Если ХС одноступенчатая (кривая 4, рис. 1), то коэффициент запаса составляет 0,88 k_m , трехступенчатая (кривая 1, рис. 1) – 0,94 k_m , зависящая (кривая 2, рис. 1) – 0,97 k_m . Таким образом, приближение ХС к ГДУ позволит повысить запас устойчивости по напряжению на 3...12 %.

Также коэффициенты запаса устойчивости по напряжению узла нагрузки в различных режимах работы значительно отличаются друг от друга, в связи с изменением ГДУ [2, 3] (рис. 3).

Например, при номинальной нагрузке коэффициент запаса устойчивости по напряжению равен 0,4, при нагрузке 90 % от номинальной – 0,44, при нагрузке 70 % – 0,52. Следовательно, уменьшение загрузки приводит к увеличению области устойчивой работы электродвигателя, что ведет к расширению области необоснованных срабатываний ЗМН.

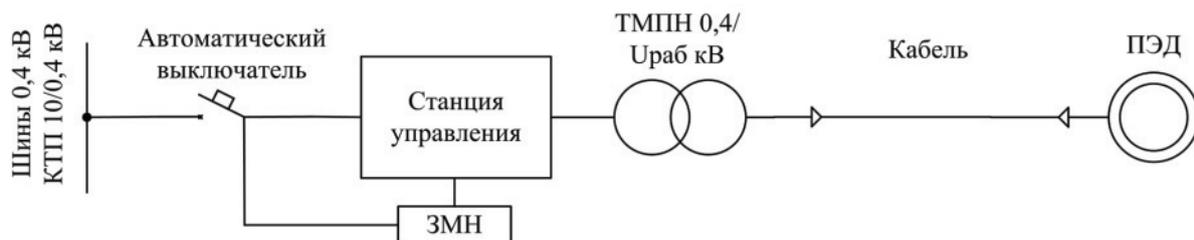


Рис. 2. Однолинейная схема электропитания ПЭД с адаптивной ЗМН

Fig. 2. Power supply diagram of SEM with the adaptive undervoltage protection

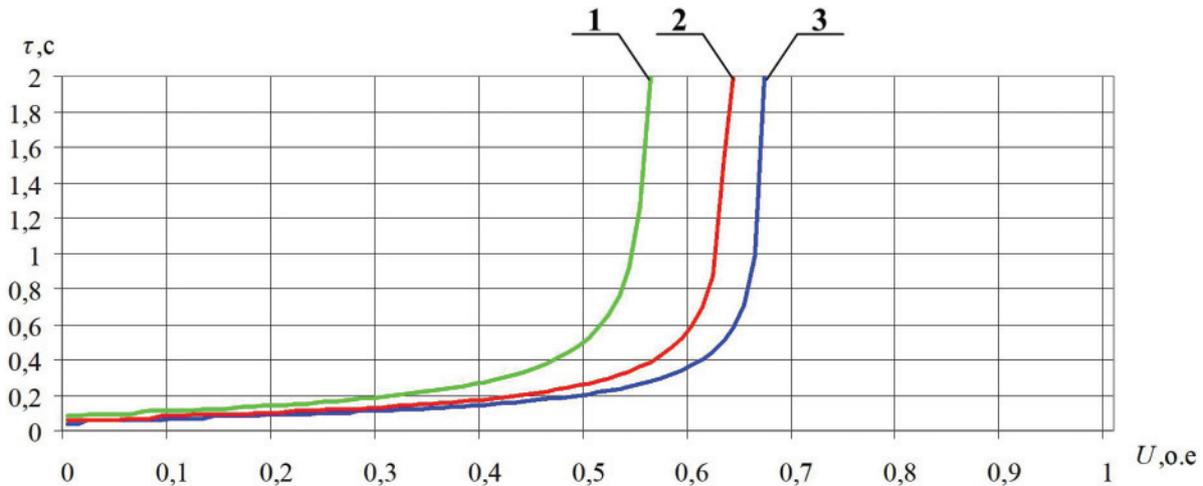


Рис. 3. Границы динамической устойчивости ПЭД-90 117М при загрузке: 1) 70 %; 2) 90 %; 3) 100 %

Fig. 3. Dynamic stability curves SEM-90 117M at loading of: 1) 70 %; 2) 90 %; 3) 100 %

Для устранения недостатков типовых ЗМН необходимо разработать защиту, которая позволяет изменять ХС в режиме реального времени с учетом текущих параметров работы ПЭД. Этим требованиям отвечают методы искусственного интеллекта, наиболее перспективным из которых является искусственная нейронная сеть (ИНС) [14]. Ее основные достоинства: возможность учитывать большое количество входных параметров; скорость вычислений за счет параллельной обработки информации; отказоустойчивость – при выходе из строя нескольких нейронов, качество работы ИНС снижается незначительно [15, 16]. Недостаток – необходимость предварительного обучения.

На входы ИНС будет подаваться мгновенное значение напряжения, коэффициент загрузки и текущая частота вращения вала электродвигателя. На выходе получаем допустимую длительность провала напряжения по условию динамической устойчивости для рассматриваемого режима работы ПЭД, которую используем в качестве уставки ЗМН.

При использовании ИНС для решения задач аппроксимации возникает ряд трудностей: выбор оптимальной обучаемой выборки; выбор и настройка метода обучения; подбор структуры ИНС. В источниках литературы [17–19] есть общие расчетные формулы, которые позволяют получить начальные данные для выбора структуры ИНС и ее обучения, а также правильно сформировать обучающую выборку, но в большинстве случаев они требуют определенной коррекции.

Выбор структуры ИНС был основан на предыдущих успешных результатах, где ИНС использовалась в качестве идентификатора состояния и наблюдателя угловой скорости [20, 21]. В данных работах ИНС показала работоспособность и малую погрешность. Количество нейронов в скрытом слое было рассчитано, а затем скорректировано экспертным путем: вначале было сформировано не-

сколько ИНС с разным количеством нейронов в скрытом слое и далее с помощью тестовой выборки была выбрана ИНС с меньшей погрешностью.

Для построения ГДУ при различных значениях загрузки и частоты вращения вала электродвигателя была выбрана ИНС с тремя нейронами во входном слое, 40 – в скрытом слое, 1 – в выходном слое. С помощью средств Neural Network Toolbox в Matlab Simulink была получена модель этой ИНС (рис. 4).

Нейроны входного слоя передают входные сигналы на скрытый слой, не преобразуя их. В качестве функции активации скрытого слоя в данном случае можно было выбрать: сигмоидальную униполярную или сигмоидальную биполярную (гиперболический тангенс). В итоге был выбран гиперболический тангенс, так как он обладает рядом преимуществ: более быстрая вычислимость; выходной диапазон лежит в пределах -1 от $+1$; позволяет ускорить обучение ИНС.

Для обучения нейронной сети использовался один из встроенных методов в Neural Network Toolbox Matlab, основанный на алгоритме Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt Algorithm) [22–26]. Выбранный метод имеет оптимальную скорость сходимости и позволяет с необходимой точностью решать поставленные задачи. К его недостаткам можно отнести необходимость вычисления на каждом шаге итерации обратной матрицы, что значительно усложняет вычисления при больших размерах модели. Встроенный пакет Parallel Computing Toolbox в Matlab позволяет ускорить обучение сложных нейронных сетей, имеющих большое количество данных в тренировочном шаблоне, за счет использования параллельных вычислений.

Процесс обучения искусственной нейронной сети проводили следующим образом: все коэффициенты связей между нейронами инициализировали случайными числами, затем сети предъявляли обучающую выборку и, с помощью алгоритма обуче-

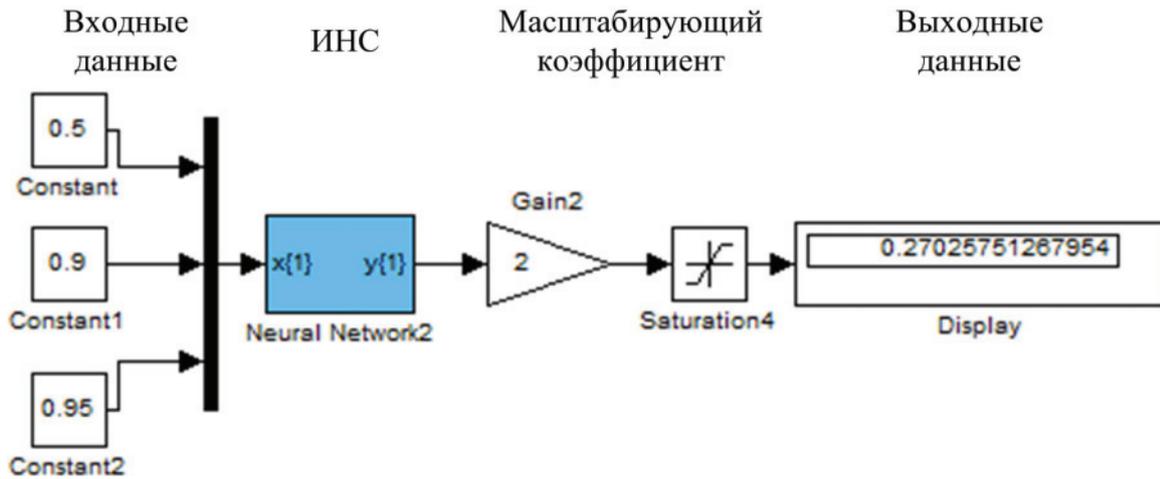


Рис. 4. Модель ИНС в Matlab Simulink

Fig. 4. Model of an artificial neural network in Matlab Simulink

ния, коэффициенты синаптических связей подстраивали при выполнении циклической процедуры так, чтобы расхождение между обучающей выборкой и реакцией сети на соответствующие входные данные было минимальным.

В качестве тренировочных данных для ИНС использовались границы динамической устойчивости ПЭД-90 117М, полученные для различных значений загрузки и частоты вращения вала электродвигателя. Входные данные для обучения представлены в таблице, шаг по напряжению составляет 1 %.

Таблица. Входные параметры для обучения ИНС

Table. Input parameters for training artificial neural network

Питающее напряжение Power voltage, %	Коэффициент загрузки Loading factor	Частота вращения вала Shaft speed, о.е./r.u.
0-100	1	0,95
	0,8	0,95
	1	0,76
	0,8	0,3
	0,5	0,5

После обучения ИНС позволяет определять допустимую длительность провала питающего напряжения по условию динамической устойчивости ПЭД, используя выявленные при обучении зависимости между входными и выходными данными, согласно выражению:

$$y_i(t) = f_3 \left(a_{30i} + \sum_{i=1}^N a_{3i} f_2 \times \left(a_{20m} + \sum_{k=1}^M a_{2m} f_1 \left(\sum_{k=1}^K a_{1k} x_k(t) + a_{10k} \right) \right) \right),$$

где $x_i(t)$ – вектор входных параметров; K – число нейронов первого слоя; M – число нейронов второго слоя; N – число нейронов третьего слоя; a_{10k} , a_{20m} , a_{30i} – начальные возбуждения нейронов первого,

второго и третьего слоя соответственно; a_{1k} , a_{2m} , a_{3i} – весовые коэффициенты нейронов для первого, второго и третьего слоя; f_1, f_2, f_3 – функции активации первого, второго и третьего слоя; $y_i(t)$ – значение выходного параметра.

Результаты экспериментов

Моделирование проводилось для погружного асинхронного электродвигателя ПЭД-90 117М, подключенного с помощью кабеля КЛБП сечением 25 мм² длиной 1200 м и трансформатора ТМПН мощностью 160 кВА (рис. 2).

В Matlab Simulink была создана имитационная модель фидера ПЭД-90 117М с адаптивной защитой минимального напряжения на основе ИНС (рис. 5). Система защиты включает обученную искусственную нейронную сеть, таймер и элемент сравнения. На входы ИНС подаются значения напряжения, тока и частоты вращения вала ПЭД, по которым она определяет допустимую длительность провала питающего напряжения по условию динамической устойчивости электродвигателя. На вход таймера подается напряжение, если его значение меньше напряжения статической устойчивости ПЭД, то начинается отсчет. Сигналы с таймера и ИНС подаются на элемент сравнения, если текущая длительность провала питающего напряжения превышает допустимое значение, полученное с помощью искусственной нейронной сети, то подается сигнал на отключение фидера ПЭД, если значение питающего напряжения восстановится до номинального уровня за время, меньшее допустимой длительности провала, то защита возвращается в исходное состояние.

После обучения была проведена проверка работоспособности адаптивной ЗМН. На ПЭД-90 117М, работающий при коэффициенте загрузки, равном 0,9, и частоте вращения вала 0,9 о.е., подавались одноступенчатые провалы напряжения различной глубины, результаты моделирования – на рис. 6.

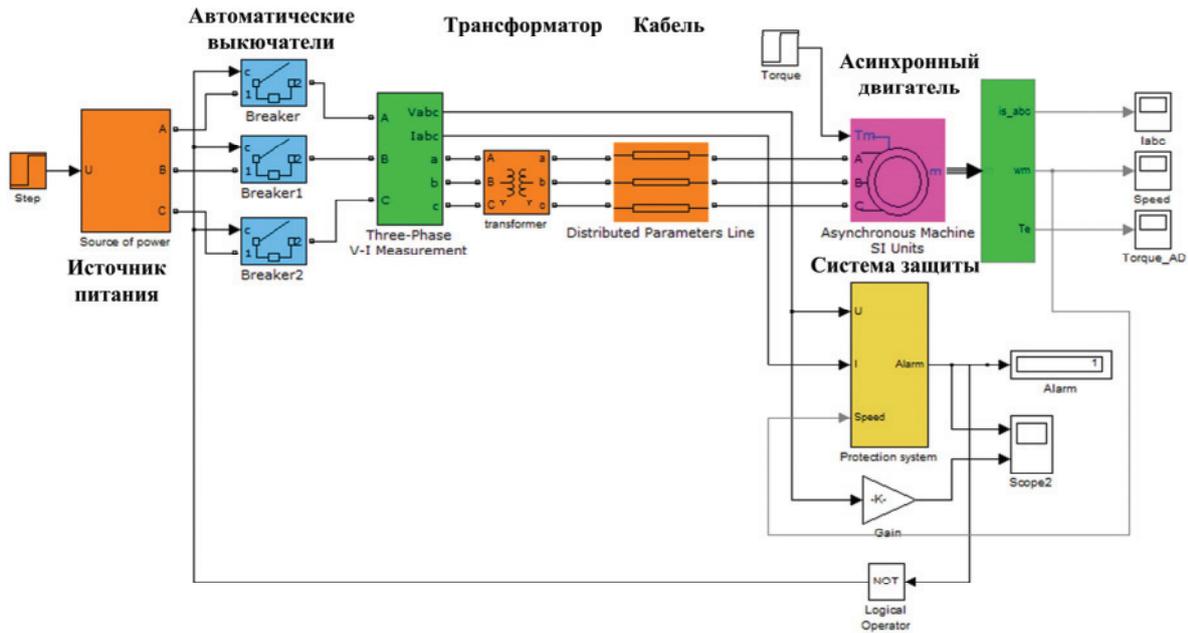


Рис. 5. Имитационная модель фидера ПЭД-90 117М с адаптивной защитой минимального напряжения

Fig. 5. Simulation model of SEM-90 117M feeder with the adaptive undervoltage protection

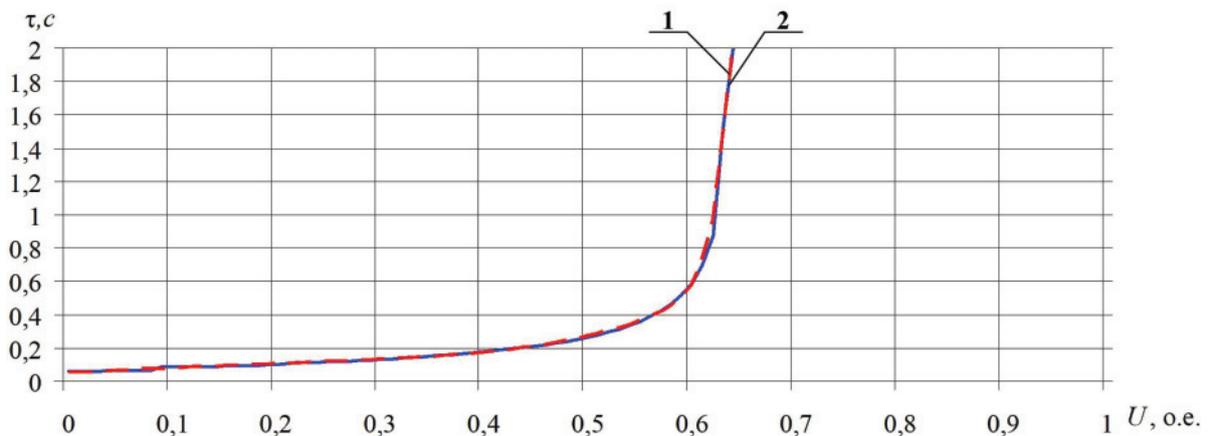


Рис. 6. Зависимости допустимой длительности провала напряжения (τ) от остаточного напряжения на шинах (U) для ПЭД-90 117М: 1 – граница срабатывания предлагаемой защиты минимального напряжения, 2 – граница динамической устойчивости

Fig. 6. Admissible voltage sag duration (τ) dependences on sag magnitude (U) for SEM-90 117M: 1 is the dynamic stability curve, 2 is the advanced minimum voltage protection actuating curve

Из полученных результатов следует, что средняя относительная ошибка составляет 2,7 %, максимальная абсолютная ошибка не превышает 0,01 с. Для исключения зоны нечувствительности ЗМН допустимую длительность провала напряжения по условию динамической устойчивости ПЭД необходимо уменьшить на время срабатывания коммутирующего устройства, например автоматического выключателя.

После обучения и проверки ИНС формируется программный код, моделирующий структуру ИНС, вводятся значения весов, полученные при обучении. Далее этот код можно использовать, на-

пример, в промышленных контроллерах, для реализации адаптивной ЗМН.

Таким образом, адаптивная защита минимального напряжения на основе ИНС позволяет приблизить характеристику срабатывания к ГДУ при различных режимах работы УЭЦН, неограниченным набором обучающих данных, и максимально использовать запас устойчивости ПЭД по напряжению.

Выводы

1. Для устранения недостатков типовых защит минимального напряжения погружных асинхронных электродвигателей разработана защита с адаптив-

ной характеристикой срабатывания, которая позволяет изменять её в режиме реального времени с учетом текущих параметров работы погружного электродвигателя, что увеличит коэффициент запаса устойчивости по напряжению до 12 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уразаков К.Р. Основные направления развития техники и технологии механизированной добычи нефти // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 8. – С. 126–127.
2. Абрамович Б.Н., Устинов Д.А., Поляков В.Е. Динамическая устойчивость работы установок электроцентробежных насосов // Нефтяное хозяйство. – 2010. – № 9. – С. 104–106.
3. Лосев Ф.А., Мартъянов А.С., Сушков В.В. Оценка динамической устойчивости погружных установок электроцентробежных насосов // Актуальные вопросы энергетики: материалы Международной научно-практической конференции. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. – С. 303–306.
4. СТП 57.00.047–81. Уровни допустимого динамического снижения питающего напряжения погружных центробежных электронасосов. – Тюмень: Ротапринт Гипротюменнефтегаза, 1981. – 15 с.
5. Мартъянов А.С., Сушков В.В., Небилевич И.С. Кратковременные нарушения электроснабжения в электрических сетях нефтяных месторождений // Культура, наука, образование: проблемы и перспективы. Материалы V Международной научно-практической конференции. – Нижневартовск: Изд-во НВГУ, 2016. – С. 123–126.
6. Правила устройства электроустановок. Все действующие разделы шестого и седьмого изданий с изменениями и дополнениями. – М.: Норматика, 2018. – 462 с.
7. Ершов М.С., Егоров А.В., Трифионов А.А. Устойчивость промышленных электротехнических систем. – М.: ООО «Издательский дом «Недра»», 2010. – 319 с.
8. Каталог Seram серий 20, 40 с расширенными функциями, 60 и 80. Цифровые реле защиты. – М.: Schneider electric, 2012. – 288 с.
9. Ершов М.С., Егоров А.В., Трифионов А.А. Некоторые итоги исследования устойчивости промышленных электротехнических систем // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2009. – № 3. – С. 57–68.
10. Веников В.А. Переходные электромеханические процессы в электрических системах. – М.: Высшая школа, 1985. – 536 с.
11. Жданов П.С. Вопросы устойчивости электрических систем. – М.: Энергия, 1979. – 456 с.
12. Лосев Ф.А., Мартъянов А.С. Оценка влияния сечения питающего кабеля на устойчивость погружного электродвигателя // Новые технологии – нефтегазовому региону: Материалы Международной научно-практической конференции. – Тюмень: ТИУ, 2017. – С. 229–232.
13. Егоров А.В., Новоселова Ю.В. Устойчивость асинхронных многомашиных комплексов при внешних многопараметрических возмущениях // Промышленная энергетика. – 2000. – № 11. – С. 24–27.
14. Ершов М.С., Рупчев И.О. Адаптация защит узлов электрических нагрузок к потере питания при несимметричных возмущениях // Промышленная энергетика. – 2004. – № 1. – С. 47–50.
2. Для разработки адаптивных защит минимального напряжения необходимо применять методы искусственного интеллекта, наиболее перспективным из которых является искусственная нейронная сеть.
15. Hagan M., Demuth H. Neural Network Design. 2nd ed. URL: <http://hagan.okstate.edu/NNDesign.pdf> (дата обращения: 01.10.2017).
16. Goodfellow I., Bengio Y., Courville A. Deep Learning. – Cambridge, MA: MIT Press, 2016. – 779 p.
17. Recursive neural network as speed controller for two-sided electrical drive with complex mechanical structure / K. Nowopolski, B. Wicher, D. Luczak, P. Siwek // 22nd International Conference on Methods and Models in Automation and Robotics. – Miedzdroje, Poland, 2017. – P. 576–581.
18. Modeling baseline electrical energy use of chiller system by artificial neural network / W.N. Adnan, N.Y. Dahlan, I. Musirin // IEEE International Conference on Power and Energy. – Melaka, Malaysia, 2016. – P. 500–505.
19. Application of Paraconsistent Artificial Neural Network in Statistical Process Control acting on voltage level monitoring in Electrical Power Systems / C.M. da Cruz, A. Rocco, M.C. Mario, D.V. Garcia, G. Lambert-Torres, J.M. Abe, C.R. Torres, J.I. da Silva Filho / 18th International Conference on Intelligent System Application to Power Systems. – Porto, Portugal, 2015. – P. 1–6.
20. Оптимальное управление многомашиным комплексом системы поддержания пластового давления на нефтяных месторождениях / В.В. Сушков, М.К. Велиев, В.В. Тимошкин, Т.Д. Гладких // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 2. – С. 82–84.
21. Нейросетевая идентификация и диагностика электрических машин в условиях сильных импульсных помех / В.В. Тимошкин, Р.Ю. Ткачук, А.С. Глазырин, В.И. Полищук, Т.А. Глазырина, Л.Е. Козлова // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2011. – № 2. – С. 282–285.
22. Demuth H., Beale M. MATLAB/Neural Network Toolbox User's Guide. Version 4. – Massachusetts: MathWorks, 1999. – 846 p.
23. Cirstea M.N., Dinu A. Neural and Fuzzy Logic Control of Drives and Power Systems. – Oxford: Newness, 2002. – 400 p.
24. A Novel Neural-Network-Based Adaptive Control Scheme for Output-Constrained Stochastic Switched Nonlinear Systems / B. Niu, D. Wang, H. Li, X. Xie, N.D. Alotaibi, F.E. Alsaadi // IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems. – 2017. – V. 99. – P. 1–15.
25. Classification of Electrical Disturbances in Real Time Using Neural Networks / I. Monedero, C. León, J. Ropero, A. Garcia, J.M. Elena, J.C. Montaño // IEEE Transactions on Power Delivery. – 2007. – V. 22. – № 3. – P. 1288–1296.
26. Neural network electrical machine faults diagnosis based on multi-population GA / Z. Chen, Y. Zhao, Y. Zheng, R. Lou // IEEE International Joint Conference on Neural Networks. – Hong Kong, China, 2008. — P. 3795–3799.

Поступила 16.04.2018 г.

Информация об авторах

Лосев Ф.А., ассистент кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета, Россия.

Сушков В.В., доктор технических наук, профессор кафедры энергетики Нижневартовского государственного университета.

Тимошкин В.В., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мартъянов А.С., начальник сектора проектирования схем электроснабжения ПАО «Гипротюменнефтегаз».

UDC 621.31

INCREASING STABILITY OF ELECTRIC CENTRIFUGAL PUMPS IN SUBMERSIBLE ELECTROMOTOR TO VOLTAGE SAGS WITH ADAPTIVE UNDERVOLTAGE PROTECTION

Fedor A. Losev¹,
fedor_los@mail.ru

Valery V. Sushkov²,
sushkovvv@gray-nv.ru

Vadim V. Timoshkin³,
timoshkinvv@tpu.ru

Anton S. Martyanov⁴,
martyanovas@gtng.ru

¹ Industrial University of Tyumen,
38, Volodarsky Street, Tyumen, 625000, Russia.

² Nizhnevartovsk State University,
56, Lenin Street, Nizhnevartovsk, 628600, Russia.

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

⁴ Giprotymenneftegaz,
62, Respubliki Street, Tyumen, 625000, Russia.

Relevance. The considerable part of the mechanized oil production is carried out with electric centrifugal pumps. The submersible induction electromotor is the main part of the pumps. It has low resistance to short interruptions of power supply. The setting of the undervoltage protection is applied to decrease influence of the interruptions. The actuating characteristics have the given form and do not consider operating conditions of the submersible electromotor. The change in operating conditions of the submersible electromotor results in a shift of dynamic stability curve and the area between this curve and the actuating characteristic of the undervoltage protection occurs that leads to unreasonable shutdowns of electric centrifugal pumps. It is necessary to develop the adaptive undervoltage protection of the submersible induction electromotor for decreasing a number of such shutdowns.

The main aim of the research is to increase submersible induction electromotor stability by development of the adaptive undervoltage protection

Objects of the research are undervoltage protection and submersible induction electromotor.

Methods: mathematical simulation on the basis of Park–Gorev equations for submersible induction electromotor; imitating modeling of the adaptive undervoltage protection including artificial neural network in a software package Matlab Simulink.

Results. The authors have developed a simulation model of the submersible electromotor adaptive undervoltage protection on the basis of an artificial neural network; the undervoltage protection with the adaptive actuating characteristic for the submersible induction electromotor was simulated. The approximation of the actuating characteristic of undervoltage protection to dynamic stability curve will allow increasing a stability reserve on voltage to 12 %.

Key words:

Undervoltage protection, actuating characteristic, dynamic stability, submersible induction electromotor, artificial neural network.

REFERENCES

1. Urazakov K.R. The basic lines of development of technics and technology of an oil lifting. *Oil industry*, 2007, no. 8, pp. 126–127. In Rus.
2. Abramovich B.N., Ustinov D.A., Polyakov V.E. Dynamic stability of operating modes electrocentrifugal pumps installations. *Oil industry*, 2010, no. 9, pp. 104–106. In Rus.
3. Losev F.A., Martyanov A.S., Sushkov V.V. Otsenka dinamicheskoy ustoychivosti pogruchnykh ustanovok elektrotsentrobezhnykh nasosov [Assessment of dynamic stability of dipping electrocentrifugal pumps installations]. *Aktualnye voprosy energetiki. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Topical issues of power. Proc. of the International scientific conference]. Omsk, OmGTU Publ., 2017. pp. 303–306.
4. STP 57.00.047–81. Urovni dopustimogo dinamicheskogo snizheniya pitayushchego napryazheniya pogruchnykh tsentrobezhnykh elektronasosov [Enterprise Standard 57.00.047–81. Admissible dynamic power voltage lowering levels of submersible centrifugal electric pumps]. Tyumen, Rotaprint Giprotymenneftegaz Publ., 1981. 15 p.
5. Martianov A.S., Sushkov V.V., Nebilovich I.S. Kratkovremennye narusheniya elektrosnabzheniya v elektricheskikh setyakh neftyanykh mestorozhdeniy [Short-term power supply interruptions in oil field power systems]. *Kultura, nauka, obrazovanie: problemy i perspektivy. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Culture, science, education: problems and perspectives. Proc. of the International scientific conference]. Nizhnevartovsk, NVGU Publ., 2016. pp. 123–126.
6. *Pravila ustroystva elektroustanovok. Vse deystvuyushchie razdely shestogo i sedmogo izdaniy s izmeneniyami i dopolnениyami* [Regulations for electrical installation. All operating sections of the sixth and seventh issues with changes and additions]. Moscow, Normatika Publ., 2018. 462 p.

7. Ershov M.S., Egorov A.V., Trifonov A.A. *Ustoychivost promyshlennykh elektrotekhnicheskikh sistem* [Stability of the industrial electrotechnical systems]. Moscow, Nedra Publ., 2010. 319 p.
8. *Katalog Sepam seriy 20, 40 s rasshirennymi funktsiyami, 60 i 80. Tsifrovoye rele zashchity* [Sepam series 20, series 40, series 60, series 80 catalogue]. Moscow, Schneider electric Publ., 2012. 288 p.
9. Ershov M.S., Egorov A.V., Trifonov A.A. Some results of research of stability of industrial power supply systems. *Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*, 2009, no. 3, pp. 57–68. In Rus.
10. Venikov V.A. *Perekhodnye elektromekhanicheskie protsessy v elektricheskikh sistemakh* [Transient electromechanical phenomena in electrical systems]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1985. 536 p.
11. Zhdanov P.S. *Voprosy ustoychivosti elektricheskikh sistem* [Issues of electrical systems stability]. Moscow, Energiya Publ., 1979. 456 p.
12. Losev F.A., Martyanov A.S. Otsenka vliyaniya secheniya pitayushchego kabelya na ustoychivost pogruzhnogo elektrodvigatelya [Assessment of feeding cable section impact on dipping electro-motor stability]. *Novye tekhnologii – neftegazovomu regionu. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii* [New technologies – to the oil and gas region. Proc. of the International scientific conference]. Tyumen, TIU Publ., 2017. pp. 229–232.
13. Egorov A.V., Novoselova Yu.V. Ustoychivost asinkhronnykh mnogomashinnykh kompleksov pri vneshnikh mnogoparametricheskikh vozmushcheniyakh [Asynchronous multiple machine complexes stability in case of external multiparameter interruptions]. *Industrial power engineering*, 2000, no. 11, pp. 24–27.
14. Ershov M.S., Rupchev I.O. Adaptatsiya zashchit uzlov elektricheskikh nagruzok k potere pitaniya pri nesimmetrichnykh vozmushcheniyakh [Adaptation of electric loadings nodes protection to voltage loss at asymmetrical interruptions]. *Industrial power engineering*, 2004, no. 1, pp. 47–50.
15. Hagan M., Demuth H. *Neural Network Design*. 2nd ed. Available at: <http://hagan.okstate.edu/NNDesign.pdf> (accessed 1 October 2017).
16. Goodfellow I., Bengio Y., Courville A. *Deep Learning*. Cambridge, MA, MIT Press, 2016. 779 p.
17. Nowopolski K., Wicher B., Luczak D., Siwek P. Recursive neural network as speed controller for two-sided electrical drive with complex mechanical structure. *22nd International Conference on Methods and Models in Automation and Robotics*. Międzyzdroje, Poland, 2017. pp. 576–581.
18. Adnan W.N., Dahlan N.Y., Musirin I. Modeling baseline electrical energy use of chiller system by artificial neural network. *IEEE International Conference on Power and Energy*, Melaka, Malaysia, 2016. pp. 500–505.
19. Da Cruz C.M., Rocco A., Mario M.C., Garcia D.V., Lambert-Torres G., Abe J.M., Torres C.R., Da Silva Filho J.I. Application of Paraconsistent Artificial Neural Network in Statistical Process Control acting on voltage level monitoring in Electrical Power Systems. *18th International Conference on Intelligent System Application to Power Systems*. Porto, Portugal, 2015. pp. 1–6.
20. Sushkov V.V., Veliev M.K., Timoshkin V.V., Gladkih T.D. Optimum control for multiple computer complex of oil field formation pressure maintenance system. *Oil industry*, 2017, no. 2, pp. 82–84. In Rus.
21. Tkachuk R.Yu., Glazyrin A.S., Polishchok V.I., Glazyrina T.A., Timoshkin V.V., Kozlova L.E. Neural network identification and diagnosis of electrical machines in a strong impulse noise. *Scientific transport problems of Siberia and the Far East*, 2011, no. 2, pp. 282–285. In Rus.
22. Demuth H., Beale. M. *MATLAB/Neural Network Toolbox User's Guide*. Version 4. Massachusetts, MathWorks, 1999. 846 p.
23. Cirstea M.N., Dinu A. *Neural and Fuzzy Logic Control of Drives and Power Systems*. Oxford, Newness, 2002. 400 p.
24. Niu B., Wang D., Li H., Xie X., Alotaibi N.D., Alsaadi F.E. A Novel Neural-Network-Based Adaptive Control Scheme for Output-Constrained Stochastic Switched Nonlinear Systems. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, 2017, vol. 99, pp. 1–15.
25. Monedero I., León C., Roperio J., García A., Elena J.M., Montañó J.C. Classification of Electrical Disturbances in Real Time Using Neural Networks. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2007, vol. 22, no. 3, pp. 1288–1296.
26. Chen Z., Zhao Y., Zheng Y., Lou R. Neural network electrical machine faults diagnosis based on multi-population GA. *IEEE International Joint Conference on Neural Networks*. Hong Kong, China, 2008. pp. 3795–3799.

Received: 16 April 2018.

Information about the authors

Fedor A. Losev, assistant, Industrial University of Tyumen.

Valery V. Sushkov, Dr. Sc., professor, Nizhnevartovsk State University.

Vadim V. Timoshkin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton S. Martyanov, chief of the power supply schemes design sector, Giprotymenneftegaz.

УДК 662.933; 533.6.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПУЛЬСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАКРУЧЕННОГО ПОТОКА В МОДЕЛИ ЧЕТЫРЕХВИХРЕВОЙ ТОПКИ

Шадрин Евгений Юрьевич¹,
evgen_zavita@mail.ru

Ануфриев Игорь Сергеевич¹,
anufriev@itp.nsc.ru

Глушков Дмитрий Олегович²,
dmitriyog@tpu.ru

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью вовлечения в топливно-сырьевую базу низкосортных высокозольных углей в связи с ограниченностью запасов высококачественного топлива. Для их эффективного и экологически безопасного использования требуется разработка новых и модернизация имеющихся котельных агрегатов с предварительным физическим и численным моделированием.

Целью работы является экспериментальное исследование пульсационных характеристик турбулентного закрученного потока в модели перспективного топочного устройства, использующего четырёхвихревую схему сжигания пылеугольного топлива.

Объектом исследования является изотермическая лабораторная модель четырёхвихревой топки, выполненная из оптического прозрачного оргстекла для проведения измерений в рамках современных бесконтактных методов диагностики потоков.

Методы: физическое лабораторное моделирование аэродинамики и процессов переноса в четырёхвихревой топке; бесконтактное исследование осредненных и пульсационных характеристик в объеме модели топки при различных режимных параметрах; исследование пульсаций давления с использованием конденсаторного микрофона.

Результаты. С использованием метода цифровой трассерной визуализации получены распределения осредненных и пульсационных характеристик скорости потока в ряде сечений модели в широком диапазоне режимных параметров. Определено положение зон с высоким значением турбулентных пульсаций и застойных зон, установлены особенности их расположения в зависимости от режимов. С использованием конденсаторного микрофона получены данные о пульсациях давления в локальных областях объёма модели. Анализ спектральных характеристик с применением к полученным данным преобразования Фурье показал, что в изучаемой модели отсутствуют нестационарные периодические колебания, связанные с прецессией вихревого ядра потока. Измеренные пульсации давления вызваны акустикой, пульсации скорости носят случайный характер и не связаны с динамикой когерентных структур.

Ключевые слова:

Четырёхвихревая топка, процессы переноса, турбулентные пульсации, спектральные характеристики, цифровая трассерная визуализация.

Введение

Органическое топливо, такое как каменный уголь, остается одним из основных источников получения электрической и тепловой энергии. Однако самая современная электростанция в России построена в прошлом веке. В связи с чем актуальной задачей является разработка нового оборудования, обеспечивающего высокие технико-экономические показатели при соответствии действующим экологическим нормативам, регламентирующим выбросы в окружающую среду таких отходов, как: летучая зола, оксиды серы и азота, других токсичных продуктов сгорания. Одной из перспективных технологий в данном направлении является факельное сжигание пылеугольной смеси в вихревом потоке [1–7]. Закрутка потока позволяет решить ряд задач: увеличить время пребывания топливных частиц в камере сгорания, что снижает механический недожог; уменьшить количество вредных выбросов до удовлетворяющего экологиче-

ским нормам уровня за счет понижения температуры в области горения; упростить конструкцию котла и снизить затраты на изготовление; обеспечить дополнительные возможности управления процессом сжигания топлива.

Вихревые технологии реализуются в различных типах топочных устройств, среди которых можно выделить: топку с пересекающимися струями (МЭИ), полуоткрытую топку с встречно-наклонным расположением горелок (ВТИ), вихревую топку с горизонтальной осью закрученного потока (ЦКТИ), низкотемпературную вихревую топку (ЛПИ) и др. Каждая из конструкций обладает своими преимуществами и недостатками, которые обычно выявляются только на стадии полномасштабных стендовых испытаний или опытно-промышленной эксплуатации. В настоящей работе исследуется перспективная конструкция четырёхвихревой топки пылеугольного котла, работающего на высокозольном угольном топливе (шлаковую

щийся бурый уголь). Такая схема сжигания пылеугольного топлива с диагональной компоновкой горелок была разработана СибВТИ для реконструкции группы котлов на территории Красноярского края. Перспективы применения четырехвихревой схемы сжигания связаны с отсутствием огромных затрат при реконструкции типовых котлов. Опыт эксплуатации показал, что сжигание высокозольных углей может приводить к интенсивному шлакованию топки и пароперегревателя, в результате чего котлы несут пониженную нагрузку. Оценка эффективности реконструкции котлов выявила ряд недостатков в работе котла, требующих дальнейшей его модернизации. Для повышения технико-экономических и экологических показателей необходима оптимизация режимных и конструктивных параметров четырёхвихревой топки пылеугольного котла, требующая выполнения комплекса НИР.

Известно, что оптимальная организация аэродинамики течения в топке обеспечивает основу для эффективного процесса сжигания, отвечающего заданным технологическим требованиям. Важной проблемой при этом является предотвращение возникновения нежелательных нестационарных явлений, таких как прецессия вихревого ядра потока, способных негативно влиять на процесс сжигания топлива и эксплуатации котла в целом. В настоящей работе экспериментально исследованы пульсационные характеристики потока в лабораторной изотермической модели (рис. 1, б) четырёхвихревой топке пылеугольного котла [8]. Топка оборудована прямоугольной экранированной камерой сгорания. На боковых стенках установлены по два диагонально направленных блока многоярусных горелок. На фронтальных и тыловых стенках по центру расположены сопла вторичного дутья,

выполненные в виде вертикальных пристенных щелей, равных по высоте горелочному блоку и ориентированных относительно друг друга в противоположные стороны вдоль стен, на которых они расположены. Расположение боковых горелок обеспечивает эффективное взаимодействие, смесеобразование и воспламенение горелочных струй за счет интенсивного подсоса топочных газов в межгорелочное пространство. Система сопел вторичного дутья необходима для формирования четырёхвихревой аэродинамики, снижения выбросов NO_x и защиты экранов от шлакования. Отличием исследуемой модели от ранее изученной [9] является наличие на тыльной стенке сопел подачи пылеугольной смеси (вместо сопел подачи третичного воздуха), симметричных соплам, установленным на фронтальной стенке.

Экспериментальный стенд и методика измерений

Модель изготовлена из оптически прозрачного оргстекла толщиной 10 мм в масштабе 1:25 (внутренние размеры 290×880×730 мм). На боковых стенках в три яруса расположены по два диагонально направленных сопла под углом 6° (размеры 28×50 мм), оси боковых сопел направлены к центру топки. На фронтальной и задней стенке установлены также в три яруса (на отметках расположения боковых сопел) по два центральных сопла (размеры сопел 23×66 мм), направленных в сторону боковых стенок под углом 20° .

Исследования проводились на экспериментальном стенде, основными элементами которого являются (рис. 2): автоматизированный комплекс регулирования и подачи сжатого воздуха; изотермическая лабораторная модель четырёхвихревой топки; контролирующие приборы. Стенд подключен к сети подачи сжатого воздуха и системе вентиля-

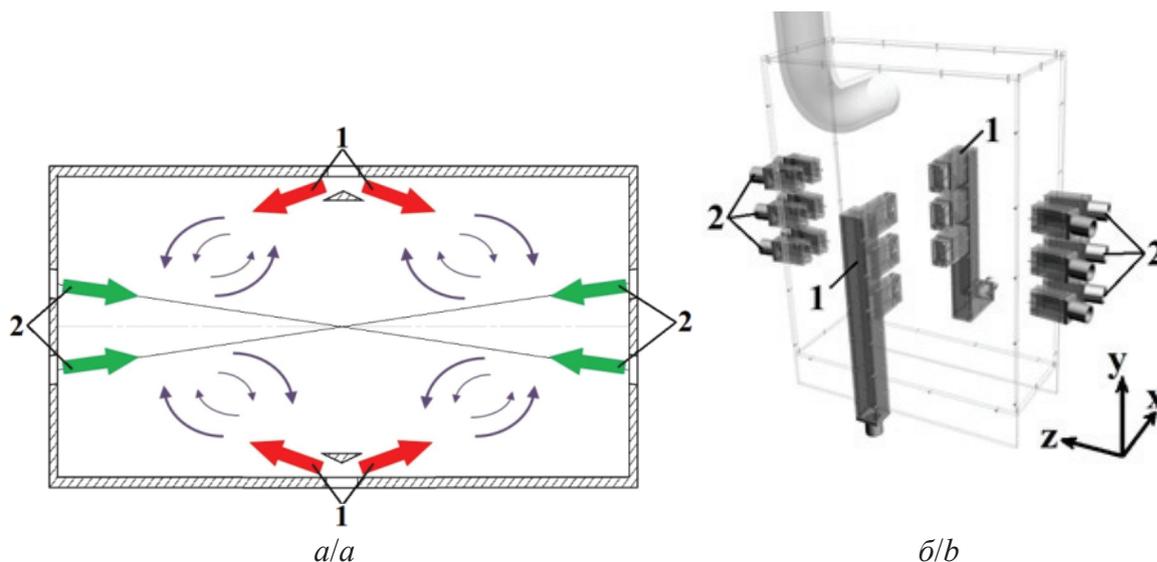


Рис. 1. Четырёхвихревая схема сжигания угольного топлива (а); схема лабораторной модели четырёхвихревой топки (б); 1 – центральные сопла; 2 – боковые сопла

Fig. 1. Four-vortex scheme for coal fuel combustion (a); scheme of the four-vortex furnace laboratory model (b); 1 are the central nozzles; 2 are the side nozzles

ции, оснащен устройством засева потока трассерами – микрокаплями растительного масла, генерируемого с использованием сопла Ласкина.

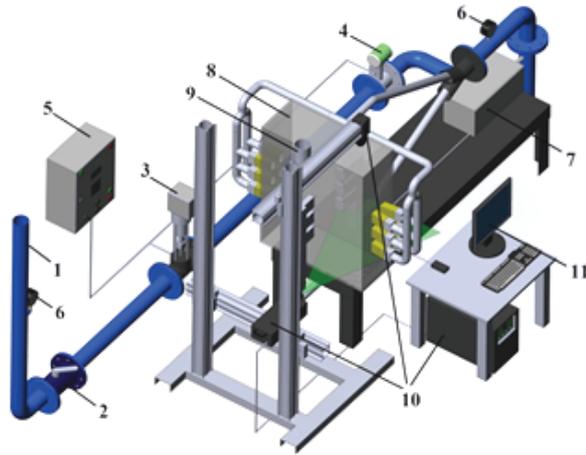


Рис. 2. Схема экспериментального стенда с четырехвихревой топкой: 1 – магистраль подачи сжатого воздуха, 2 – запорный кран, 3 – запорно-регулирующий клапан с электроприводом, 4 – преобразователь расхода, 5 – шкаф управления, 6 – манометры, 7 – устройство засева потока (сопло Ласкина), 8 – модель четырехвихревой топки, 9 – вентиляция, 10 – PIV-система, 11 – компьютер

Fig. 2. Scheme of the experimental stand with a four-vortex furnace: 1 is the compressed air supply line, 2 is the shut-off valve, 3 is the control valve with the electric drive, 4 is the flow converter, 5 is the control cabinet, 6 are the manometers, 7 is the flow seeding device (Laskin nozzle), 8 is the four-vortex furnace model, 9 is the ventilation, 10 is the PIV-system, 11 is the computer

Исследование пульсаций скорости потока в модели четырёхвихревой топки осуществлялось методом цифровой трассерной визуализации (particle image velocimetry, PIV) по методике, аналогичной описанной в работах [9, 10]. Измерение поля мгновенной скорости потока в заданном сечении основано на измерении перемещения частиц примеси (трассеров), находящихся в плоскости сечения, за фиксированный интервал времени. Определение перемещения основано на применении корреляционных методов к трассерным картинкам, с использованием регулярно разбиения на элементарные области.

При проведении экспериментов использовалась PIV-система «Полис», позволяющая измерять две компоненты вектора скорости одновременно во всем исследуемом сечении. Измерительный комплекс включает в себя: двойной импульсный Nd: YAG лазер QuantelEVG с энергией в импульсе 145 мДж, частотой импульсов – до 15 Гц, длительностью импульса – 10 нс; объектив для формирования лазерного ножа; CCD камеру Видеоскан 4021 с разрешением 2048×2048 пикселей, частотой съемки – до 1,25 Гц, временем экспозиции – 128 мс; широкоугольный объектив Nikon 28 mm F/2.8 D; синхронизирующий процессор; персональный компьютер с программным обеспечением ActualFlow и пакетом PIV Kit; крепежный

комплект на основе элементов Newport. Для перемещения измерительной системы использовалось координатно-перемещающее устройство, позволяющее позиционировать измерительную плоскость внутри модели топки с пространственным шагом от 0,1 мм.

Измерения пульсаций скорости проведены в ряде горизонтальных сечений. В каждом сечении регистрировалась серия из 1000 пар кадров с частотой 1,25 Гц. Время задержки между кадрами в паре кадров в зависимости от режима составляло 100–150 мкс. Для обработки данных использовался итерационный кросскорреляционный алгоритм расчёта полей скорости с разбиением расчетной области на ячейки размером 32×32 пикселей с пространственным перекрытием 50 %. Для подавления фоновой засветки использовался алгоритм цифровой фильтрации изображения («вычитание фона»).

В экспериментах среднерасходная скорость на выходе из сопел выбиралась из следующих соотношений. Для реального котла характерна распределенная подача аэросмеси: 14–25 м/с через центральные сопла; 25 м/с через боковые. Лабораторная установка обеспечивает подачу воздуха в модель с максимальным регулируемым расходом до 500 м³/ч, что соответствует во всех 24 соплах одинаковой скорости 4 м/с. Тем самым были проведены измерения в широком диапазоне соотношений расходов через центральные и боковые сопла: от 1 и 3 м/с до 4 и 4 м/с, соответственно. Число Рейнольдса по длине камеры сгорания составляет $Re \approx 2 \times 10^5$, это обеспечивает автомодельность течения. Регулировка потоков через центральные и боковые сопла осуществлялась с помощью заслонок и установленного за ней расходомера.

Измерения пульсаций давления выполнены анализатором шума Bruel&Kjaer 2250: давление до 103,5 кПа, частота измерений 4 Гц–20 кГц, чувствительность 54,9 мВ/Па; аналогично [11, 12]. Датчик помещался в измерительный объем при помощи отборника – тонкостенной металлической трубки диаметром 2,2 мм и длиной 160 мм. Передаточная функция отборника представлена в работе [13], где показана его применимость без корректировки до частот ~100 Гц. Сигнал обрабатывался с помощью АЦП (L-CARD E14-440). Измерения проводились в двух точках: вблизи условного центра локализации вихревого ядра ($x=240$ мм, $z=100$ мм) и в области с максимальным значением пульсаций скорости ($x=185$ мм, $z=100$ мм). Измерения выполнялись с частотой 1 кГц в течение 30 с. Исследованы пульсации давления при различных соотношениях расходов.

Результаты

На рис. 3 представлено векторное поле скорости, полученное методом PIV в горизонтальном сечении, проходящем через центр среднего яруса сопел, и поля пульсаций z-компоненты скорости (рис. 3, а) и x-компоненты скорости (рис. 3, б). Измерения проведены в половине исследуемой обла-

сти с последующим отражением от вертикальной плоскости симметрии, проходящей через середины центральных сопел. Пространственное разрешение для ячейки 32×32 пикселя составляло 3 мм на вектор в обоих направлениях (на рисунке для наглядности вектора «прорежены» в четыре раза, поэтому пространственный шаг между векторами составляет 12 мм). Серым цветом отмечена «слепая» область, в которой из-за геометрических особенностей модели измерения методом PIV невозможны.

Полученные результаты (рис. 3) демонстрируют сложную структуру течения в исследуемой модели топки, состоящую из четырех сопряженных вихрей. Струи, выходящие из сопел, расположенных на боковых стенках, на расстоянии трех калибров сопла интенсивно перемешиваются, что подтверждается высоким уровнем пульсаций скорости в этой области. На практике это будет иметь важное значение, так как за счет лучшего перемешивания с реагирующим горящим потоком свежей топливно-воздушной смеси обеспечивается её эффективное воспламенение и более полное сжигание. Высокое значение пульсаций скорости также позволяет добиться заполнения топочного пространства реагирующей смесью, тем самым добиться равномерного распределения температуры и тепловых пото-

ков во всем объеме топки, понизить среднее значение температуры, тем самым существенно понизить количество вредных выбросов, таких как NO_x .

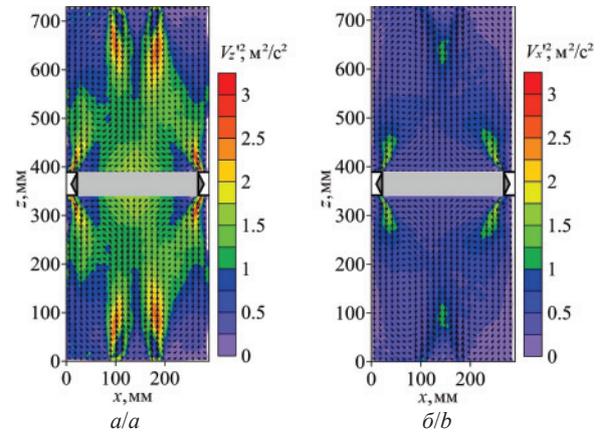


Рис. 3. Распределение пульсаций z -компоненты (а) и x -компоненты (б) скорости при среднерасходной скорости 3 и 4 м/с через центральные и боковые сопла, соответственно

Fig. 3. Distribution of pulsations of z -component (а) and x -component (б) of the velocity at average velocities of 3 and 4 m/s through the central and side nozzles, respectively

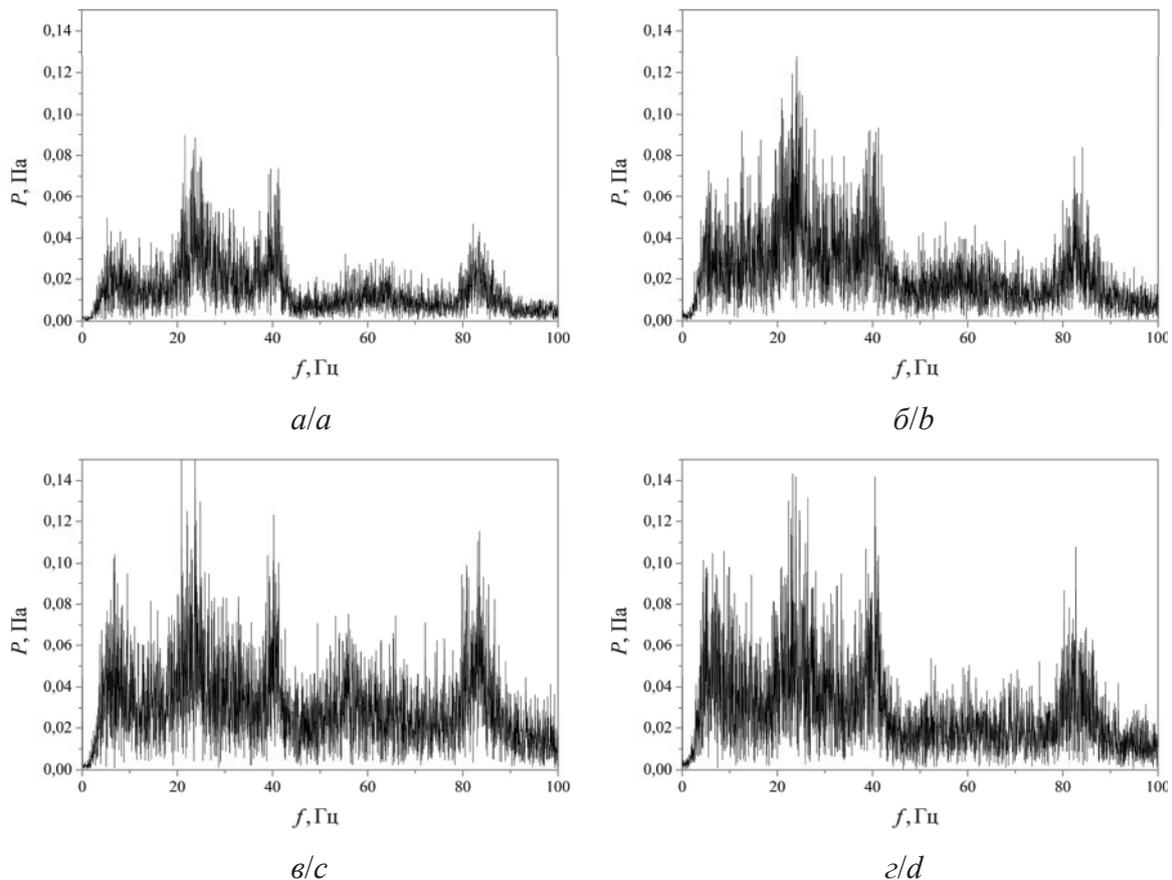


Рис. 4. Спектры пульсаций давления вблизи условного центра вихревого ядра при различных среднерасходных скоростях через центральные и боковые сопла, соответственно: а) 2 и 4; б) 3 и 4; в) 3 и 5; г) 2 и 6 м/с

Fig. 4. Pressure pulsations spectra near the center of the vortex core at various average velocities through the central and side nozzles, respectively: а) 2 and 4; б) 3 and 4; в) 3 and 5; г) 2 and 6 m/s

На рис. 4 представлены спектры пульсаций давления вблизи центра вихревого ядра ($x=240$ мм, $z=100$ мм) в нижнем ярусе для различных режимов. Амплитуда представленных в спектре пиков достаточно мала, а их положение не зависит от расходов, что характеризует эти пики как акустические шумы и резонансы. Тем самым заметных пульсаций давления с частотой, зависящей от расхода, которые могли бы свидетельствовать о наличии в потоке нестационарных когерентных вихревых структур [14] (как, например, в работах [15–17]), не обнаружено.

Заключение

В широком диапазоне режимных параметров исследованы пульсационные характеристики закрученного потока в модели усовершенствованной четырехвихревой топки с использованием современного бесконтактного метода диагностики

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практика и перспективы применения различных способов сжигания твердого топлива в теплоэнергетических установках / М.Н. Башкова, С.А. Казимиров, М.В. Темлянец, В.И. Багрянцев, А.А. Рыбушкин, К.С. Слажнева // Вестник СибГИУ. – 2014. – № 2 (8). – С. 24–32.
2. Разработка агрегата и технологии для эффективного сжигания дисперсных отходов углеобогащения во вращающемся потоке воздуха / В.И. Багрянцев, С.А. Бровченко, А.П. Подольский, А.А. Рыбушкин, М.В. Темлянец, С.А. Казимиров // Вестник СибГИУ. – 2013. – № 4. – С. 36–41.
3. Krasinsky D.V., Sharypov O.V. Numerical modeling of pulverized coal combustion in the vortex furnace with dual upper-port loading // Journal of Engineering Thermophysics. – 2015. – V. 24. – № 4. – P. 348–356.
4. Krasinsky D.V. Numerical modelling of the flow and combustion processes in coal-fired vortex furnace // International Review of Mechanical Engineering. – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 507–516.
5. Исследование процессов горения искусственного композитного жидкого топлива в циклонном предтопке / А.И. Цепенюк, Ю.В. Овчинников, Ю.В. Стрижко, С.В. Луценко // Энергетик. – 2011. – № 7. – С. 45–47.
6. Щуренко В.П., Пузырев Е.М., Сеначин П.К. Моделирование и разработка низкотемпературных вихревых топочных устройств // Ползуновский вестник. – 2004. – № 1. – С. 152–156.
7. Гравитационно-рециркуляционная вихревая топка для сжигания высокозольного топлива / Ю.О. Петрик, П.Т. Афанасьев, А.Р. Богомолов, Г.С. Козлова, П.В. Дадонов // Вестник КузГТУ. – 2009. – № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/gravitatsionno-retsirkulyatsionnaya-vihrevaya-topka-dlya-szhiganiya-vysokozolnogo-topliva> (дата обращения: 28.02.2018).
8. Призматическая экранированная топка: пат. РФ № 2032853; заявл. 01.09.1992; опубл. 10.04.1995.
9. Исследование структуры потока в модели четырехвихревой топки / И.С. Ануфриев, О.В. Шарыпов, А.А. Дектерев, Е.Ю. Шадрин, А.П. Папулов // Теплофизика и аэромеханика. – 2017. – Т. 24. – № 6. – С. 873–879.
10. Particle image velocimetry measurement of jet impingement in a cylindrical chamber with a heated rotating disk / Y.-H. Liu, L.-W. Tseng, C.-Y. Huang, K.-L. Lin, C.-C. Chen // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2013. – V. 65. – P. 339–347.
11. Диагностика пространственной структуры закрученного потока в модели вихревой топки / Ю.А. Аникин, И.С. Ануфриев,

потоков (PIV) и анализатора пульсаций давления. Проанализирована структура потока, содержащая четыре сопряженных вихря. Показано наличие локальных зон с повышенным уровнем турбулентных пульсаций скорости. Результаты исследований пульсаций давления позволяют сделать вывод об отсутствии нестационарных когерентных структур, что также является положительным свойством исследуемой модели вихревой топки, для которой не характерна прецессия вихревого ядра. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для верификации математических моделей, применяемых при численных расчетах процессов тепло- и массопереноса в полномасштабном котельном оборудовании [6, 7, 17–21].

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-308-50016_мол_нр) и Стипендии президента (СП-400.2018.1).

- Е.Ю. Шадрин, О.В. Шарыпов // Теплофизика и аэромеханика. – 2014. – Т. 21. – № 6. – С. 807–810.
12. The analysis of flow stability in a vortex furnace model / I.S. Anufriev, D.O. Glushkov, A.P. Papulov, E.Yu. Shadrin // MATEC Web of Conferences. – 2016. – V. 92. – Article number 01059.
13. Experimental study and analytical reconstruction of precessing vortex in a tangential swirler / I.V. Litvinov, S.I. Shtork, P.A. Kuibin, S.V. Alekseenko, K. Hanjalic // Int. J. Heat and Fluid Flow. – 2013. – V. 42. – P. 251–264.
14. Alekseenko S.V., Kuibin P.A., Okulov V.L. Theory of Concentrated Vortices: An Introduction. – Springer, 2007. – 494 p.
15. Алексеев С.В., Шторк С.И., Юсупов Р.Р. Изотермическое моделирование аэродинамической структуры закрученного течения в двухступенчатом горелочном устройстве // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 6–18.
16. Литвинов И.В., Шторк С.И., Алексеев С.В. Экспериментальное исследование сильнозакрученного течения в тангенциальном завихрителе // Вестник КузГТУ. – 2012. – № 3 (91). – С. 129–135.
17. Fernandes E.C., Heitor M.V., Shtork S.I. An analysis of unsteady highly turbulent swirling flow in a model vortex combustor // Experiments in Fluids. – 2006. – V. 40. – P. 177–187.
18. Trinchenco A., Paramonov A. Low-temperature swirl burning as technological method of simultaneous decrease in emissions of nitrogen and sulfur oxides (Part 1. Principles, organization and mathematical model of furnace process) // Advances in Intelligent Systems and Computing. – 2018. – № 692. – P. 1074–1082.
19. CFD simulation of the combustion process of the low-emission vortex boiler / A.A. Chernov, P.A. Maryandyshev, E.V. Pankratov, V.K. Lubov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 891. – Article number 012216.
20. Сравнительный анализ влияния моделей турбулентности на описание процессов горения угольной пыли при наличии закрутки потока / М.Ю. Чернецкий, В.А. Кузнецов, А.А. Дектерев, Н.А. Абаимов, А.Ф. Рыжков // Теплофизика и аэромеханика. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 615–626.
21. Paik J., Sotiropoulos F. Numerical simulation of strongly swirling turbulent flows through an abrupt expansion // Int. J. Heat and Fluid Flow. – 2010. – V. 31. – P. 390–400.

Поступила 03.05.2018 г.

Информация об авторах

Шадрин Е.Ю., аспирант, инженер-исследователь Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Ануфриев И.С., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Глушков Д.О., кандидат физико-математических наук, доцент Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 662.933; 533.6.08

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PULSATION CHARACTERISTICS OF A SWIRLED FLOW IN A FOUR-VORTEX FURNACE MODEL

Evgeniy Yu. Shadrin¹,
evgen_zavita@mail.ru

Igor S. Anufriev¹,
anufriev@itp.nsc.ru

Dmitrii O. Glushkov²,
dmitriyog@tpu.ru

¹ Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS,
1, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

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

The relevance of research is conditioned by the need to involve low-grade high-ash coals in the fuel and raw materials base due to the limited reserves of high-quality fuel. For their effective and environmentally safe use, it is necessary to develop new and modernize existing boiler units with preliminary physical and numerical modeling.

The aim of this work is an experimental study of the pulsation characteristics of a turbulent swirled flow in the model of a perspective combustion device using a four-vortex combustion scheme for pulverized-coal fuel.

The object of the research is an isothermal laboratory model of the four-vortex furnace made of optically transparent Plexiglas for measurements within the framework of modern non-contact methods for flow diagnostics.

Research methods: physical laboratory modeling of aerodynamics and transport processes in the four-vortex furnace; non-contact study of averaged and pulsation characteristics in the furnace volume at different operating parameters; study of pressure pulsations using a condenser microphone.

Results. Using the method of particle image velocimetry the authors have obtained the distributions of the averaged and pulsation characteristics of the flow velocity in a number of sections of the model over a wide range of regime parameters. The authors determined the location of the areas with high values of turbulent pulsations and stagnant zones, and identified its features depending on the regimes. Information on the pressure pulsations in the localities of the model volume was obtained with the use of a condenser microphone. Analysis of spectral characteristics with applying the Fourier transform to the obtained data shown that there are no non-stationary periodic oscillations due to the vortex core precession in the studied model. The measured pressure pulsations are caused by acoustics, and velocity pulsations are random and are not associated with the dynamics of coherent structures.

Key words:

Four-vortex furnace, transport processes, turbulent pulsations, spectral characteristics, particle image velocimetry.

The study was carried out with the financial support of the RFBR (project No. 17-308-50016_mol_nr) and the President's Scholarship (SP-400.2018.1).

REFERENCES

1. Bashkova M.N., Kazimirov C.A., Temlyantsev M.V., Bagryantsev V.I., Rybushkin A.A., Slazhneva K.S. Practice and perspectives of different methods of solid fuel combustion in thermal power plants. *Vestnik SibGIU*, 2014, no. 2 (8), pp. 24–32. In Rus.
2. Bagryantsev V.I., Brovchenko S.A., Podolsky A.P., Rybushkin A.A., Temlyantsev M.V., Kazimirov S.A. Development of the device and technology for efficient combustion of waste coal dispersed in rotating flow. *Vestnik SibGIU*, 2013, no. 4, pp. 36–41. In Rus.
3. Krasinsky D.V., Sharypov O.V. Numerical modeling of pulverized coal combustion in the vortex furnace with dual upper-port loading. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 348–356.
4. Krasinsky D.V. Numerical modelling of the flow and combustion processes in coal-fired vortex furnace. *International Review of Mechanical Engineering*, 2015, vol. 9, no. 5, pp. 507–516.
5. Tsepenok A.I., Ovchinnikov Yu.V., Strizhko Yu.V., Lutsenko S.V. Investigation of combustion processes of artificial composite liquid fuel in a cyclone pre-furnace. *Energetik*, 2011, no. 7, pp. 45–47. In Rus.
6. Shchurenko V.P., Puzyrev E.M., Senachin P.K. Modeling and development of low-temperature vortex combustion devices. *Polzovnovskiy vestnik*, 2004, no. 1, pp. 152–156. In Rus.
7. Petrik Yu.O., Afanasyev P.T., Bogomolov A.R., Kozlova G.S., Dadonov P.V. Gravitational-recirculating vortex furnace for high-ash fuel combustion. *Vestnik KuzGTU*, 2009, no. 2. In Rus. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/gravitatsionno-retsirkulyatsionnaya-vihrevaya-topka-dlya-szhiganiya-vysokozolnogo-topliva> (accessed 28 February 2018).
8. Srykov S.V., Protsailo M.Ya., Dekterev A.A., Kozlov S.G., Proinin M.S., Kovalevsky A.M., Popov V.P. *Prizmaticheskaya ekranirovannaya topka* [Prismatic shielded furnace]. Patent RF, no. 2032853, 1995.
9. Anufriev I.S., Sharypov O.V., Dekterev A.A., Shadrin E.Yu., Papulov A.P. Study of flow structure in a four-vortex furnace model. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2017, vol. 24, no. 6, pp. 849–855.
10. Liu Y.-H., Tseng L.-W., Huang C.-Y., Lin K.-L., Chen C.-C. Particle image velocimetry measurement of jet impingement in a cylindrical chamber with a heated rotating disk. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, vol. 65, pp. 339–347.

11. Anikin Yu.A., Anufriev I.S., Shadrin E.Yu., Sharypov O.V. Diagnostics of swirl flow spatial structure in a vortex furnace model. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2014, vol. 21, no. 6, pp. 849–855.
12. Anufriev I.S., Glushkov D.O., Papulov A.P., Shadrin E.Yu. The analysis of flow stability in a vortex furnace model. *MATEC Web of Conferences*, 2016, vol. 92, article number 01059.
13. Litvinov I.V., Shtork S.I., Kuibin P.A., Alekseenko S.V., Hanzalic K. Experimental study and analytical reconstruction of precessing vortex in a tangential swirler. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2013, vol. 42, pp. 251–264.
14. Alekseenko S.V., Kuibin P.A., Okulov V.L. *Theory of Concentrated Vortices: An Introduction*. Springer, 2007. 494 p.
15. Alekseenko S.V., Shtork S.I., Yusupov R.R. Isothermal modeling of swirling flow aerodynamic structure in a two-stage burner. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 6–18. In Rus.
16. Litvinov I.V., Shtork S.I., Alekseenko S.V. Experimental study of a strongly swirled flow in a tangential swirler. *Vestnik KuzGTU*, 2012, no. 3 (91), pp. 129–135. In Rus.
17. Fernandes E.C., Heitor M.V., Shtork S.I. An analysis of unsteady highly turbulent swirling flow in a model vortex combustor. *Experiments in Fluids*, 2006, vol. 40, pp. 177–187.
18. Trinchenco A., Paramonov A. Low-temperature swirl burning as technological method of simultaneous decrease in emissions of nitrogen and sulfur oxides (Part 1. Principles, organization and mathematical model of furnace process). *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 2018, no. 692, pp. 1074–1082.
19. Chernov A.A., Maryandyshev P.A., Pankratov E.V., Lubov V.K. CFD simulation of the combustion process of the low-emission vortex boiler. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 891, article number 012216.
20. Chernetskiy M.Yu., Kuznetsov V.A., Dekterev A.A., Abaimov N.A., Ryzhkov A.F. Comparative analysis of turbulence model effect on description of the processes of pulverized coal combustion at flow swirl. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2016, vol. 23, no. 4, pp. 591–602. In Rus.
21. Paik J., Sotiropoulos F. Numerical simulation of strongly swirling turbulent flows through an abrupt expansion. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2010, vol. 31, pp. 390–400.

Received: 3 May 2018.

Information about the authors

Evgeniy Yu. Shadrin, graduate student, research engineer, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Igor S. Anufriev, Cand. Sc., senior researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Dmitrii O. Glushkov, Cand. Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 550.426:553.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТАДИЙ ОТЛОЖЕНИЯ ЗОЛОТА ЛУГОКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Гаськова Ольга Лукинична^{1,2},

gaskova@igm.nsc.ru

Редин Юрий Олегович¹,

redin@igm.nsc.ru

Неволько Петр Александрович^{1,2},

nevolko@igm.nsc.ru

Колпакова Марина Николаевна^{1,3},

marina.kolpakova@gmail.com

Наймушина Ольга Сергеевна¹,

olgnaim@mail.ru

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3.

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

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

Лугоканское золоторудное месторождение длительное время изучалось многими исследователями. С учетом продолжающихся в Восточном Забайкалье поисково-разведочных работ в настоящее время востребованы современные данные по минералогическим особенностям руд, химическому составу самородного золота, сульфидных минералов и физико-химическим условиям их образования. Все эти обстоятельства определяют актуальность настоящего исследования.

Целью является построение физико-химической модели формирования продуктивных высокотемпературных ассоциаций зонального оруденения Лугоканского месторождения рудного золота. Поскольку ранее методами термобарометрии были изучены флюидные включения в образцах кварца, ассоциирующих с минералами разных парагенетических ассоциаций, они послужили основой для создания количественной модели.

Методы. С помощью пакета программ «HCh» (Шваров, 2008; Shvarov, 2015) было проведено термодинамическое моделирование устойчивости рудных ассоциаций при экспериментально определенных параметрах (Т-Р, состав газовой и солевой фаз) и выяснены возможные концентрации металлов и серы в рудогенерирующем флюиде, а также формы переноса элементов (комплексы) при эволюции системы со снижением температуры и солёности флюидов. Использовалась термодинамическая база данных UNITHERM, дополненная константами для ряда минералов, в частности для теннантита и тетраэдрита. Граничные условия для моделирования определены на основании результатов изучения флюидных включений.

Результаты. Модельные флюиды представляют собой сложные восстановленные многокомпонентные системы, транспортирующие широкий круг сидерофильных (Fe, Au, Mo), халькофильных (S, As, Cu, Pb, Zn) и литофильных элементов (Na, Cl, Al, Si и др.). Высокотемпературные флюиды при 500 °С, малосульфидные в предположении равновесия с молибденитом, шеелитом и кварцем, способны концентрировать до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H₂O золота (8 г/т флюида). Это определяет их потенциальную золотоспособность и со снижением температуры отложение золота на Au-As-Cu этапе (400 °С). Этот продуктивный этап характеризуют слабосильные, восстановленные и высокосульфидные растворы. Модельные расчеты свидетельствуют о высоких концентрациях в них Fe, As, Cu, что в свою очередь приводит к формированию среднетемпературных ассоциаций галенит, теннантит-тетраэдрит (300 °С). При понижении температуры до 200 °С и росте окислительного потенциала флюиды сбрасывали золото вместе с висмут-содержащими минералами, однако требуется следующий этап уточнения модели после согласования термодинамических данных для сложных минералов Bi, Te, Pb и Sb.

Выводы. Согласно результатам моделирования, флюиды высокотемпературного этапа Au-As-Cu являются слабосильными, восстановленными и высокосульфидными. Характерно присутствие металлов, серы и мышьяка в низших степенях окисления, что является неперенным условием их высокой миграционной способности. Содержание золота в растворе в виде AuHS⁰ и Au(HS)₂⁻ находится на уровне 10^{-6} моль/кг H₂O. Охлаждение флюидов этого этапа приводит к отложению теннантита и тетраэдрита вместе с галенитом, при этом они остаются слабосильными, менее сульфидными, по отношению к золоту этот этап низкопродуктивный. Предполагается, что появление самородного золота на следующем этапе Au-Pb-Bi при 200 °С происходит при реакционном взаимодействии растворов с ранее отложенными Au-содержащими ассоциациями, поскольку сами они не способны привести в область рудоотложения значимые количества золота (содержат около 10^{-9} моль/кг H₂O).

Ключевые слова:

Лугоканское месторождение, золото, термобарогеохимические параметры, физико-химическое моделирование, программный комплекс HCh.

Введение

По данным исследования флюидных включений в минералах золоторудных месторождений к настоящему времени опубликован обширный материал как о составе и параметрах минералообразующих флюидов [1, 2], так и по оценкам возраста рудообразующих процессов. Однако данных по конкретным месторождениям не только мира, но и России все же недостаточно. Конечно, здесь нельзя не назвать работы [3–6], в которых предлагаются физико-химические модели образования золоторудных месторождений. В работе [7] приведен сравнительный анализ состава флюида и степени окисленности его газовых компонентов $CO_2/(CO_2+CO+H_2+CH_4)$ при формировании золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород, родингитов и лиственитов в Карабашском массиве. Установлено, что мольная доля углекислоты во флюиде (X_{CO_2}) возрастает от экстремально низких значений при формировании родингитов с медистым золотом ($<0,007$) до высоких значений при лиственитизации (0,137).

Целью данной работы является построение физико-химической модели формирования продуктивных высокотемпературных ассоциаций зонального оруденения Лугоканского месторождения рудного золота. Для этого имеются данные, полученные методами термобарометрии (табл. 1), т. е. изучены флюидные включения в образцах кварца, ассоциирующих с минералами разных парагенезисов [8]. На основании этих данных рассчитаны Eh-pH высокотемпературных флюидов, концентрации золота и сопутствующих металлов. Решалась обратная задача – с помощью термодинамического моделирования восстановить параметры флюидов, приведших при эволюции к отложению золота.

Лугоканский рудный узел расположен в одном из старейших золоторудных районов Сибири – юго-восточном Забайкалье. Он включает в себя несколько месторождений (Лугоканское, Серебряное, Солонеченское) и ряд более мелких рудопроявлений. Лугоканское месторождение известно давно и длительное время изучалось многими исследователями [9, 10]. С учетом продолжающихся в Восточном Забайкалье поисково-разведочных работ в настоящее время востребованы современные данные по минералого-геохимическим особенностям руд, химическому составу самородного золота, сульфидных минералов, по их изотопному составу и физико-химическим условиям образования. Все эти обстоятельства определяют актуальность настоящего исследования.

Рудовмещающая толща Лугоканского рудного узла представлена быстринской свитой нижнего кембрия (преимущественно карбонатными породами, известняками, реже доломитами с прослоями и линзами углистых, слюдястых сланцев), прорвана верхнеюрскими интрузивными телами гранодиорит-порфиров шахтаминского комплекса (ильменитовая серия). Рудная минерализация на-

ложена главным образом на скарны (гранатовые, пироксен-гранатовые, флогопитовые), а также приурочена к зонам дробления и брекчирования в известняках. Породы, вмещающие коллизионные гранодиорит-порфировые массивы, служили наиболее благоприятным субстратом для рудопродуцирующих золотоносных флюидов [10]. Общая последовательность рудообразования включает в себя следующие минеральные ассоциации (от ранних к поздним): магнетитовую – кварц-шеелит-молибденитовую – золото-пирит-халькопирит-арсенипиритовую – золото-полиметаллическую – золото-висмутитовую – золото-серебряную – сурьмянортутную. Основными продуктивными ассоциациями являются золото-пирит-халькопирит-арсенипиритовая и золото-свинцово-висмутитовая (сульфосоли). Геохимический профиль (Au, Ag, Te, Bi, Pb, Cu, Sb), минеральный состав, условия локализации руд и температуры образования позволяют отнести последнюю минерализацию Лугоканского месторождения к эпitherмальному типу оруденения [11].

В табл. 1 приведены все минеральные парагенезисы, вплоть до отложения висмутитовых минералов (Au-Pb-Bi-Sb парагенезис), которые более подробно будут обсуждаться в следующих работах при согласовании соответствующих термодинамических данных. Ранее один из авторов уже принимал участие в создании модели формирования Au-Sb месторождений [4] с использованием другой известной программы Chiller [12, 13]. Чтобы количественно обозначить начальную стадию концентрирования золота во флюидах Лугоканского месторождения, мы рассчитали его содержание при 500 °C и 1000 бар, исходя из известного состава парагенезисов этой стадии.

Методы исследования

Минеральный состав, текстурные, структурные особенности, взаимоотношение минеральных индивидов изучались под оптическим микроскопом в отраженном и проходящем свете. Химический состав сульфидов и самородного золота анализировался в полированных шашках микрорентгеноспектральным методом на приборе JEOL JXA-8100, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе JSM-6510, снабженном энергодисперсионным спектрометром (EDS) фирмы OXFORD. Флюидные включения были изучены в прозрачно-полированных пластинках методами крио-термометрии и Рамановской спектроскопии. Крио-термометрические исследования выполнялись в микротермокамере THMSG-600 фирмы Linkam. Состав газовой фазы изучен методом Рамановской спектроскопии (спектрометр Ramanor U-1000 и детектор Horiba DU420E-OE-323 фирмы Jobin Yvon, лазер Millennia Pro фирмы Spectra-Physics; Confocal Raman Microscope alpha 300R фирмы WITec) [14].

С помощью пакета программ «NCh» [15, 16], алгоритм которого основан на принципе миними-

Таблица 1. Результаты термобарометрических исследований кварца Лугоканского месторождения и минеральные ассоциации
Table 1. Results of thermobarometric studies of quartz from the Lugokanskoe deposit and mineral associations

Параметры Parameters	Стадия, жильные минералы, газы Stages, vein minerals, gases	Минеральные парагенезисы Mineral parageneses
1. Существенно газовые флюидные включения (ФВ), P 900–1500 бар. Mainly gaseous fluid inclusions (FI), P 900–1500 bar. 2. Двухфазные ФВ, 3003–90 °C, 16–22,6 масс. % NaCl экв. Two-phase FI, 300–390 °C, 16–22,6 wt. % NaCl eqv. 3. Многофазные ФВ 290–380 °C, 38–44 масс. % NaCl экв. Multiphase FI, 290–380 °C, 38–44 wt. % NaCl eqv.	Au-As-Cu 1, 2. Кварц/Quartz, CO ₂ ±N ₂ 3. Кварц/Quartz, N ₂ ±CO ₂	Арсенопирит, халькопирит, пирит, реже пирротин, самородное золото Arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, less often pyrrhotite, native gold
1. Существенно газовые, P 650–750 бар. Mainly gaseous fluid inclusions, P 650–750 bar. 2. Двухфазные ФВ 225–290 °C, 11,7–21,5 масс. % NaCl экв. Two-phase FI, 225–290 °C, 11,7–21,5 wt. % NaCl eqv. 3. Многофазные ФВ 250–270 °C, 35–37 масс. % NaCl экв. Multiphase FI, 250–270 °C, 35–38 wt. % NaCl eqv.	Au-Pb-Zn 1, 2. Кварц Quartz, CO ₂ , H ₂ O 3. Кварц/Quartz, H ₂ O	Галенит, реже сфалерит, тетраэдрит, теннантит, самородное золото Galena, less often sphalerite, tetrahedrite, tennantite, native gold
1. Двухфазные ФВ 170–220 °C, 6,4–11,7 масс. % NaCl экв. Two-phase FI, 170–220 °C, 6,4–11,7 wt. % NaCl eqv.	Au-Pb-Bi-Sb 1. Кварц, H ₂ O Найден кальцит 1. Quartz, H ₂ O. Calcite was found	Гиссенит/Geissenite (Pb – 55 %, Bi – 21 %, Sb – 8 %, S – 15 %), козалиит/cozalite (Pb5Bi2S5), ашамальмит/ashamalmit (Pb – 52 %, Bi – 22 %, Sb – 10 %, Cu – 1 %, S – 15 %), наффилдит/naffildite (Pb – 39 %, Bi – 34 %, Sb – 8 %, Cu – 3 %, S – 16 %), висмутин/bismuthinite, тетрадимит/tetradimite Bi2Te2S, самородное золото/native gold

заций свободной энергии Гиббса системы, было проведено термодинамическое моделирование устойчивости рудных ассоциаций при экспериментально определенных параметрах, выяснены возможные концентрации металлов и серы в рудогенерирующем флюиде, а также формы переноса элементов (комплексы) при эволюции системы со снижением температуры и солёности флюидов. Использовалась термодинамическая база данных UNITHERM, дополненная для ряда минералов. В частности, это теннантит и тетраэдрит по данным [17]. Их формулы выглядят следующим образом: Fe-тетраэдрит Cu₁₀Fe₂Sb₄S₁₃, Zn-тетраэдрит Cu₁₀Zn₂Sb₄S₁₃; Fe-теннантит Cu₁₀Fe₂As₄S₁₃ и Zn-теннантит Cu₁₀Zn₂As₄S₁₃. Рассчитывались равновесия в многокомпонентной гетерогенной системе H-O-Au-Ag-Na-Cl-Fe-Cu-Zn-Pb-S-As-Sb-Te-Bi. По формам переноса золота и серебра опубликована монография, в которой дан исчерпывающий обзор современных данных [18]. Для системы Au-Pb-Bi-Te-S данные взяты из монографии И.Я. Некрасова [19], причем только для одной из температур, для которой велся расчет (200 °C). По этой причине результаты расчетов мы считаем только прикидочными (отсутствует полный набор необходимых параметров для точного расчета функциональной зависимости свободной энергии образования от P-T в каждой точке). Это касается свободных энергий образования козалиита Pb₅Bi₂S₅ и гиссенита Pb₈Bi₆S₁₇; висмутин Bi₂S₃ в базе данных UNITHERM присутствовал, как и формы нахождения висмута в растворе. Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля в третьем приближении, а для высокоминерализованных растворов по уравнению (1) из [20]:

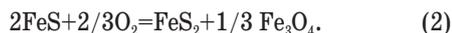
$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba_i^0\sqrt{I}} - \lg(1 + 0,018m^*) + [(\omega_i b_{\text{NaCl}} + b_{\text{Na}^+\text{Cl}^-} - 0,19(|z_i| - 1))I], \quad (1)$$

где γ_i – моляльный коэффициент активности, m^* – сумма моляльных концентраций $\sum mi$, ω_i – параметр Борна, b_{NaCl} – параметр сольватации, для NaCl равный 0,064. Первый терм уравнения (1) включает параметры Дебая-Хюккеля A, B, α , заряд частицы z, ионную силу I.

Результаты

Содержание золота в модельном флюиде 20 масс. % NaCl, равновесном с молибденитом MoS₂, шеелитом CaMoO₄ и кварцем при 500 °C и 1000 атм., составляет 4·10⁻⁵ моль/кг H₂O в виде комплексов AuOH⁰ и AuCl₃²⁻ (pH-6). На основании этих цифр мы судили о том, сколько может выщелочить магматогенный флюид, генерированный на стадии позднеюрского этапа коллизионного орогенеза [10].

Этап Au-As-Cu. Расчеты равновесий показали, что при температуре 400 °C, давлении 1000 атм и солевом составе 20 масс. % NaCl флюиды были слабокислыми (pH 5,2–5,5), восстановленными (Eh –0,67±0,01В), что соответствует концентрации водорода в растворе logH_{2p-p} –2,6±0,1 моль/кг H₂O. Небольшие вариации Eh-pH (табл. 2) обусловлены появлением, дополнительно к арсенопириту и халькопириту, пирита и пирротина, согласно минералогическим данным (табл. 1). Для понимания ситуации в целом можно сказать, что окислительно-восстановительные условия (logH_{2p-p}) близко соответствуют буферу пирит-пирротин-магнетит (2):



Согласно [21], граница между средне- и высокосульфидными ассоциациями определяется в частности реакцией (3). В рассматриваемых Лугоканских рудах на ранних стадиях также присутствуют халькопирит, борнит и пирит (табл. 1):



поэтому они могут быть отнесены к системам подобного типа. Появление пирротина позволяет нам судить о режиме серы в рассматриваемых условиях, согласно реакции (4):



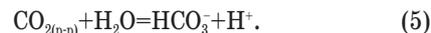
Таблица 2. Параметры модельных флюидов, равновесные ассоциации, общие концентрации элементов и главные формы переноса при 400 °C и 1000 атм

Table 2. Parameters of model fluids, equilibrium associations, total element concentrations and their principal species in solution at 400 °C and 1000 atm

NaCl конц., Газовая фаза wt. % NaCl eqv., Gas phase	Eh _{расч.} , рН _{расч.} , Eh _{калс.} , рН _{калс.}	Ассоциация Association	Концентрации, моль/кг H ₂ O Concentration mol/kg H ₂ O	Главные формы переноса Main species in solution
20 масс. % (wt. %) NaCl eqv. N ₂ , CO ₂	-0,66 В 5,2	Au _{мет.} (native) FeAsS Cu ₅ FeS ₄ CuFeS ₂	Au 1,46E-07 (0,03 ppm) As 0,021 Fe 0,024 Cu 1,8E-3 S 0,03	AuHS, Au(HS) ₂ ⁻ H ₃ AsO ₃ и др. формы As(III) FeОНCl ₂ ⁻ , т. е./i. e. Fe(II) CuCl ₃ ⁻² , CuHS ⁰ H ₂ S
То же The same	-0,65 В 5,3	Au _{мет.} (native) FeAsS CuFeS ₂ ; FeS ₂	Au 6,85E-07; As 0,015 Fe 0,039; Cu 1,5E-4 S 0,06	То же The same
То же The same	-0,69 В 5,5	Au _{мет.} (native) FeAsS; CuFeS ₂ FeS ₂ ; FeS _{1-x} Fe ₃ O ₄	Au 6,2E-07 (0,1 ppm); As 0,009 Fe 0,048; Cu 8,7E-5 S 0,05	То же The same

Расчетная концентрация H₂S в присутствии пирротина в рудообразующих флюидах Лугоканского месторождения составляет 0,05–0,03 моль/кг H₂O. Такие высокие концентрации сероводорода обеспечивают перенос золота в виде комплексов AuHS⁰ и Au(HS)₂⁻ и осаждение его в случае, когда концентрации превышают значение 6,8·10⁻⁷ моль/кг H₂O (табл. 2). Надо сказать, что это вполне обычные концентрации золота в высокотемпературных хлоридных флюидах с высокой мольной долей CO₂, что подтверждено расчетами и экспериментами других авторов [6]. На рис. 1 отображены вариации концентраций золота в растворе при смене состава высокотемпературных сульфидных ассоциаций. В равновесии с арсенопирит-содержащими парагенезисами (продуктивная стадия) флюид, в котором наблюдается равновесие CO_{2(газ)} CO_{2(р-р)},

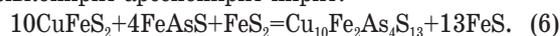
имеет более низкий рН в силу протекающей реакции (5):



Как оказалось, именно в этих растворах концентрации золота меньше 10⁻⁶ моль/кг H₂O, главной формой его миграции являются комплексы AuHS⁰ и Au(HS)₂⁻. Верхняя линия на рис. 1 – это концентрация в растворах серы общей, она практически не изменяется. При этом можно видеть, как при гипотетическом повышении рН растет концентрация диссоциированной формы H₂S (H₂S=HS⁻+H⁺) и вслед за ней увеличивается активность золота в растворе. В модельных расчетах предполагалось, что возможными причинами роста рН могут быть декомпрессия и улетучивание CO_{2(газ)} (Ро-Ру-Mt) или даже равновесие флюида с CaCO₃ (самые правые точки на графике). В этом случае содержания золота достигали бы 1,7·10⁻⁵ моль/кг H₂O (3,2 ppm).

Обращают на себя внимание высокие концентрации мышьяка и железа, причем в степенях окисления (III) и (II) соответственно. Основным комплексом железа во флюидах с CO_{2(газ)} является FeОНCl₂⁻, активность которого может резко падать при повышении рН, несмотря на некоторый рост гидроксо- и гидросульфидных комплексов Fe(II). Модельные расчеты показали, что сброс давления при 400 °C до 600 атм. приводит к улетучиванию газообразного азота, остается либо только CO_{2(газ)}, либо в случае присутствия пирротина, маркирующего самые восстановительные условия, в газовой фазе появляется CH_{4(газ)}. При сбросе давления до 500 атм. этот процесс продолжается в указанной тенденции, за счет снижения рН становятся неустойчивыми арсенопирит и пирит (растут концентрации As, Fe и Au). Поэтому полагаем, что первой стадии действительно соответствуют параметры, определенные по ГЖВ, т. е. 400 °C и давление около 1000 атм. Растворы, содержащие высокие концентрации As, Fe, Cu при снижении температуры должны приводить к образованию сульфосолей.

Этап Au-Pb-Zn типичный для гидротермальных месторождений, однако очень сложный этап существования многокомпонентных флюидов, предполагающих образование теннантита и тетраэдрита. Обобщенная формула этих минералов может быть записана следующим образом (Cu,Ag)₁₀(Fe,Zn)₂(Sb,As)₄S₁₃, что сразу указывает на значительные трудности в получении термодинамических данных этих фаз (твердых растворов) и, следовательно, интерпретацию условий их образования. В рассматриваемой системе при снижении температуры возможно протекание следующей характерной реакции образования теннантита (6) вместо высокотемпературной ассоциации халькопирит-арсенопирит-пирит:



По данным [17] это инвариантная изобарическая точка. В случае присутствия CO₂, возможно протекание реакции (7) с образованием теннантита и сидерита, константа которой зависит от летучестей трех газов:

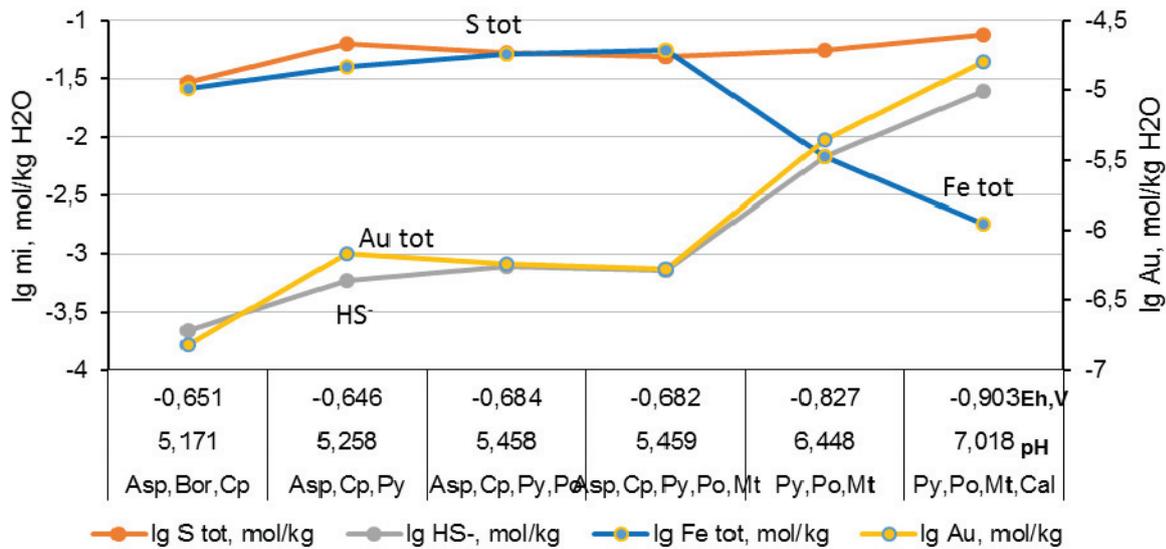
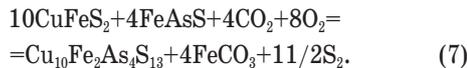


Рис. 1. Вариации концентраций золота (правая шкала) и других элементов в гетерогенном флюиде, содержащем в газовой фазе $CO_{2(gas)}$ и $N_{2(gas)}$ при $400\text{ }^{\circ}C$ и давлении 1000 атм . Обозначения: Asp – арсенопирит, Bor – борнит, Cp – халькопирит, Py – пирит, Po – пирротин, Mt – магнетит, Cal – кальцит. Две правые ассоциации модельные, т. е. в гомогенном флюиде нет $CO_{2(gas)}$

Fig. 1. Variation of gold concentrations (right scale) and other elements in a heterogeneous fluid containing $CO_{2(gas)}$ and $N_{2(gas)}$ at $400\text{ }^{\circ}C$ and pressure of 1000 атм . Abbreviation: Asp – arsenopyrite, Bor – bornite, Cp – chalcopyrite, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Mt – magnetite, Cal – calcite. Two right associations are model, i. e. there is no $CO_{2(gas)}$ in a homogeneous fluid



Поэтому мы рассмотрели равновесия без сидерита и с сидеритом, с учетом того, что рудная минерализация приурочена к зонам дробления и брекчирования в известняках. Протеканию реакции (7) должно способствовать понижение парциального давления серы, т. е. f_{S_2} , атм., по сравнению с халькопирит-арсенопиритовым парагенезисом.

Расчеты равновесий показали, что при температуре $300\text{ }^{\circ}C$, давлении 600 атм и солевом составе $15\text{ масс. \% NaCl экв.}$ флюиды оставались слабокислыми (pH $4,9-5,1$), восстановленными ($Eh -0,5\text{ В}$), что соответствует концентрации водорода в растворе $\log H_{2(p-p)} -3,9$ моль/кг H_2O . Очевидно, что концентрация водорода во флюиде, определяющем равновесие ассоциации галенита, сульфоселей и других минералов из табл. 3, оказалась на $1,5$ порядка ниже, а концентрация серы ниже более чем на порядок по сравнению с высокотемпературной ассоциацией. При этом концентрация золота остается на прежнем уровне $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O , поскольку даже этого количества сульфидной серы достаточно, чтобы обеспечить его перенос в виде гидросульфидных комплексов и отложение в виде самородного металла. Отметим, что вариант расчетов, включающий присутствие сидерита при одних и тех же P-T параметрах ($300\text{ }^{\circ}C$, 600 атм), практически ничего кардинально не меняет, но понижение моляльности H_2S ($\log H_2S -2,14$ и $-2,71$ соответственно) приводит к незначительному понижению концентраций золота с $1,4 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-8}$ моль/кг H_2O . Как сказано выше, эта вторая

стадия не относится к основными продуктивным, что и подтверждают равные концентрации золота в растворе.

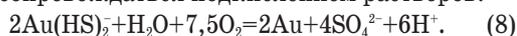
Таблица 3. Параметры модельных флюидов, равновесные ассоциации, общие концентрации элементов и главные формы их переноса при $300\text{ }^{\circ}C$ и 600 атм

Table 3. Parameters of model fluids, equilibrium associations, total element concentrations and their principal species in solution at $300\text{ }^{\circ}C$ and 600 атм

T °C; P, атм, NaCl экв. %, Газовая фаза wt. % NaCl eqv., Gas phase	$Eh_{расч.}$, pH _{расч.} (calculated)	Ассоциация Association	Концентрации, моль/кг H ₂ O Concentration mol/kg H ₂ O	Главные формы переноса Main species in solution
15 масс. % CO ₂ 15 wt. % NaCl eqv., Gas phase CO ₂	-0,48 В 4,88	Au _{мет.} , FeS ₂ , PbS, ZnS, Cu ₁₀ Zn ₂ Sb ₄ S ₁₃ , Cu ₁₀ Zn ₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₁₀ Fe ₂ As ₄ S ₁₃	Au 1,39E-07; Ag 9,9E-5; As 8,4E-14; Sb 8,3E-8; Fe 0,0036; Cu 2,1E-7; Pb 6,39E-5; Zn 4,5E-3; S 0,007	AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ²⁻ , AlCl ₄ ³⁻ AuHS, Au(HS) ₂ ⁻ , FeOHCl ₂ ⁻ , т. е./i. e. Fe(II) CuCl ₃ ²⁻ , CuHS PbCl ₃ ⁻ , PbCl ₄ ²⁻ ; H ₂ S; HSB ₂ S ₄ ²⁻
То же The same	-0,50 В 5,10	Au _{мет.} , FeCO ₃ , PbS, ZnS, Cu ₁₀ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃ , Cu ₁₀ Zn ₂ Sb ₄ S ₁₃ , Cu ₁₀ Fe ₂ As ₄ S ₁₃	Au 3,0E-08; Ag 1,1E-4; As 7,2E-13; Sb 6 E-8; Fe 0,009; Cu 1,5E-7; Pb 6,39E-5; Zn 4,5E-3; S 0,002	AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ²⁻ , AlCl ₄ ³⁻ AuHS, Au(HS) ₂ ⁻ , FeOHCl ₂ ⁻ , т. е. Fe(II) CuCl ₂ ⁻ , CuCl ₃ ²⁻ , CuHS PbCl ₃ ⁻ , PbCl ₄ ²⁻ ; ZnCl ₂ ⁰ , ZnCl ₂ ⁺ ; H ₂ S; HSB ₂ S ₄ ²⁻

Относительно других металлов нужно сказать, что во флюидах, равновесных с теннантитом и тетраэдритом, присутствуют низкие концентрации As, Sb и даже Cu ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O) и умеренные Pb ($6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O). При солености 15 масс. % NaCl экв. Ag, Cu, Pb находятся в виде хлорокомплексов, золото – в виде гидросульфидных комплексов, а сурьма как $HSb_2S_4^{2-}$. При этом рудогенные флюиды отличаются высокими концентрациями Zn и Fe ($\geq 10^{-3}$ моль/кг H_2O). Для Fe(II) определяющим является гидроксохлоридный комплекс $FeOHCl_2^-$.

Решающую роль на этом этапе для объяснения поведения золота могло бы играть окисление серы до SO_4^{2-} и разрушение гидросульфидных комплексов Au. Реакция (8) может быть записана следующим образом, причем очевидно, что этот процесс будет сопровождаться подкислением растворов:



Нами рассчитаны окислительно-восстановительные условия, соответствующие устойчивости буфера пирит-гемаит (9):



Действительно, pH раствора стал равен 3,8, в растворе преобладает SO_4^{2-} , но содержание золота во флюиде осталось таким же, просто теперь преобладает комплекс $AuCl_3^{2-}$ вместо $Au(HS)_2$.

Этап Au-Pb-Bi-Sb, соответствующий условиям равновесия висмутовых минералов (висмутин, гиссенит, козалит и др.) и $Au_{мет}$ при 200 °C, давления насыщенного пара воды и солевого составе 5 масс. % NaCl, предполагает содержание золота в растворе от $5,7 \cdot 10^{-10}$ до $1,7 \cdot 10^{-9}$ моль/кг H_2O . Эти два значения соответствуют ассоциациям без/в присутствии кальцита, согласно данным табл. 1. При этом pH изменяется от 5,4 до 7,4, концентрация водорода в растворе соответствует значениям $\log H_{2(p-p)} -6,0$ и $-5,3$ моль/кг H_2O . Репером окислительно-восстановительных свойств флюида может стать равновесие H_2S/SO_4^{2-} , т. е. они уже слабо восстановленные. В слабокислых растворах золото находится в основном в виде $AuOH^0$, а при pH 7,4 в виде $Au(HS)_2$. Флюиды этого этапа характеризуются низкими концентрациями всех металлов – Pb, Ag, Bi, причем первые два могут быть найдены в ассоциациях и в виде самородных согласно термодинамическим расчетам. Резкое падение концентраций золота во флюиде позволяет подтвердить, что эта стадия не без основания относится к одной из продуктивных. На рис. 2 показаны интересные взаимоотношения минералов этой стадии с видимым золотом. Нельзя забывать, что руды Лугоканского рудного узла образованы вследствие многостадийного поступления рудообразующих растворов с выделением разновременных минеральных парагенезисов. Различия в интенсивности проявления разных минеральных ассоциаций на месторождениях пока проинтерпретированы недостаточно.

На рис. 3 продемонстрированы изменения содержания золота во флюидах на разных стадиях

его осаждения и рассчитано количество, которое способно отложиться из каждой тонны. При условии, что при 500 °C флюид был в равновесии с малосульфидной ассоциацией молибденит-шеелит (\pm магнетит), при снижении температуры возможно осаждение 8 г золота из каждой тонны флюида, значительно меньше осаждается в условиях, соответствующих устойчивости галенита и сульфосолей (0,1 г/т). При понижении температуры до 200 °C флюиды сбрасывают золото вместе с висмутосодержащими минералам. Однако рудогенерирующий потенциал этой стадии не так высок, поскольку при отсутствии дополнительных источников золота (смешение флюидов, выщелачивание из вмещающих пород и ранних Au-содержащих минералов) основное золото ушло на этапе, который выше обозначен как Au-As-Cu. Глядя на изменение формы кривых, отображающих вариации концентраций Au, H_2 и S в растворе по мере снижения температуры (сплошные линии), нужно сказать, что они когерентны, при том что pH раствора влияет на $Au_{(p-p)}$ не так выражено. Тем не менее роль карбонатов должна быть рассмотрена в дальнейшем более детально (сидерита на ранних стадиях и кальцита на поздних), поскольку их присутствие изменяет ситуацию в системе вода/порода, как было показано выше.

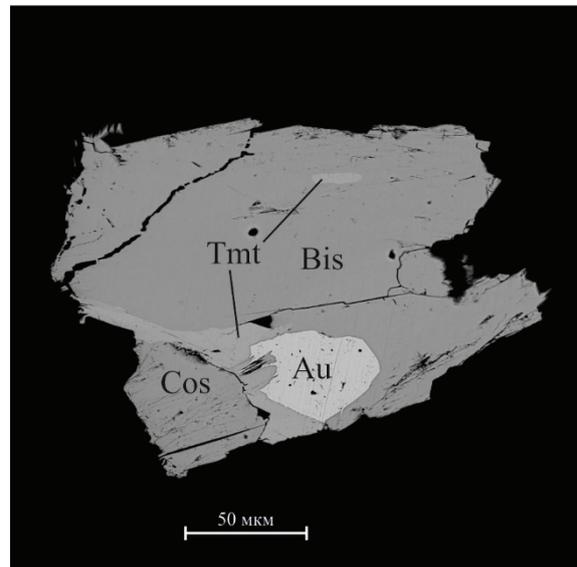


Рис. 2. Характерное взаимоотношение висмут-содержащих минералов в рудах низкотемпературного этапа (снято в отраженных электронах). Обозначения: Au – самородное золото; Bis – висмутин; Cos – козалит; Tmt – тетрадимит

Fig. 2. Characteristic relationship between bismuth-containing minerals in the low temperature stage ores (captured in reflected electrons). Abbreviation: Au – native gold; Bis – Bismuthinite; Cos – cozalite; Tmt – tetradimite

Выводы

Результаты исследований состава газово-жидких включений в кварце руд Лугоканского месторождения золота и термодинамическое моделиро-

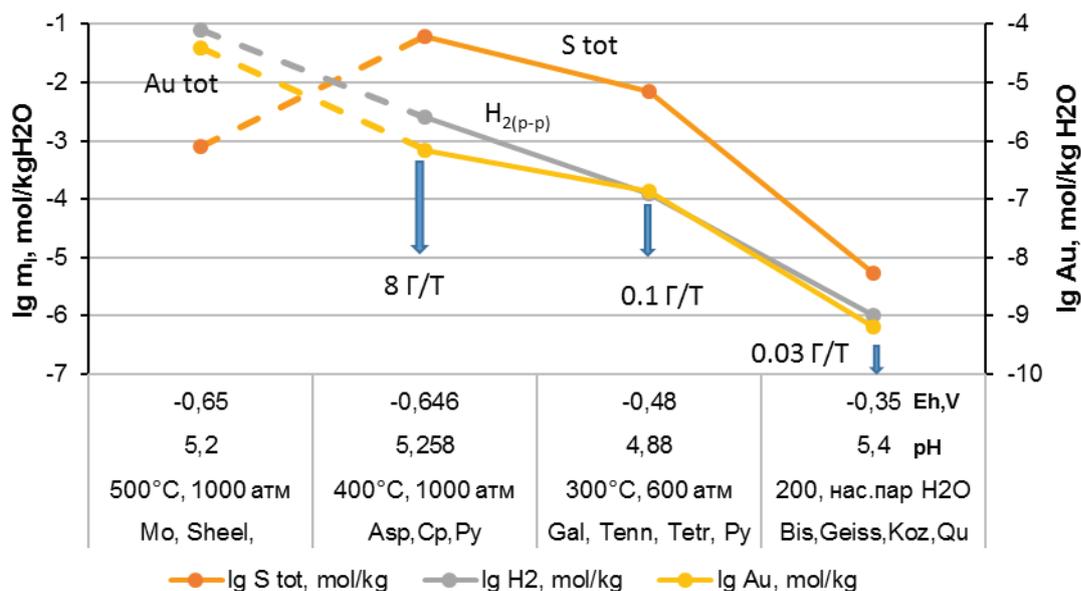


Рис. 3. Вариации концентраций золота (правая шкала), серы и $H_{2(p-p)}$ при снижении температуры и смене парагенезисов сульфидных минералов. Обозначения: Mo – молибденит, Sheel – шеелит, Gal – галенит, Tenn – теннантит, Tetr – тетраэдрит, Bis – висмутин, Geiss – гиссенит, Coz – козалит. Остальные минералы расшифрованы в подписи к рис. 1

Fig. 3. Variation of gold concentrations (right scale), sulfur and $H_{2(aq)}$ via decreasing in temperature and changing of sulphide minerals paragenesis. Abbreviations: Mo -molibdenite, Sheel – sheelite, Gal – galena, Tenn – tennantite, Tetr – tetrahedrite, Bis – bis-muthinite; Geiss – geissenite, Coz – cozalite. The remaining minerals are deciphered in Fig. 1

вание процесса рудообразования позволяют сделать следующие выводы:

1. Равновесный с ассоциацией молибденит, шеелит и кварц модельный флюид с соленостью 20 масс. % NaCl, насыщенный H_2 и CO_2 при 500 °C, может содержать $4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O золота (до 8 г/т флюида). Такие условия определяют потенциальную золотонность «предрудного» флюида, золото присутствует в виде комплексов $AuOH^0$ и $AuCl_3^-$ (pH ~6).
2. Флюиды главного продуктивного этапа Au-As-Cu являются слабокислыми за счет равновесия $CO_{2(газ)} \leftrightarrow CO_{2(p-p)}$, восстановленными и высокосульфидными. Характерно присутствие S, Fe, As и Cu в низших степенях окисления, что является неперенным условием их высокой миграционной способности. Содержание золота в растворе в виде гидросульфидных комплексов находится на уровне лишь 10^{-6} моль/кг H_2O . Предполагается дополнительный источник сероводорода в растворе.
3. Охлаждение флюидов первого этапа приводит к отложению теннантита и тетраэдрита вместе с галенитом, при этом они остаются слабокислыми, но менее сульфидными (концентрация серы пада-

ет на порядок). Во флюидах Au-Pb-Zn этапа содержание золота уменьшается лишь на 0,7 лог. ед. (в молях), что позволяет оценить его продуктивность как 0,1 г Au из каждой тонны раствора. Во флюидах второго этапа контрастно низкие содержания As, Cu, а вот Pb, Zn и S довольно высокие: $6,4 \cdot 10^{-5}$, $4,5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг соответственно, что определяет их геохимическую специфику.

4. Концентрации золота на этапе Au-Pb-Bi-Sb очень низкие, т. е. около 10^{-9} моль/кг H_2O , основное золото израсходовано ранее. Как сказано выше, необходимо рассмотреть альтернативу дополнительного источника золота, а не только путь охлаждения исходного флюида, чтобы отнести эту стадию к основной продуктивной (реакционное взаимодействие поздних металлоносных, близнейтральных гидротермальных растворов с ранее отложенными рудами или вмещающими породами). Более того, требуется согласование термодинамических данных для системы с Bi-Pb-Te-Sb и выполнение следующего этапа моделирования.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГМ СО РАН, проект № 0330-2016-0001 (прогнозно-металлогенетические исследования) и при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00253.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. II. Месторождения золота, серебра, свинца и цинка // Геохимия. – 2014. – № 6. – С. 483–506.
2. Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1069–1087.
3. Physicochemical models of formation of gold silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) / T.V. Zhuravina

- vkova, G.A. Palyanova, K.V. Chudnenko, R.G. Kravtsova, I.R. Prokopyev, A.S. Makshakov, A.S. Borisenko // *Ore Geology Review*. – 2017. – V. 91. – P. 1–20.
4. Компьютерное термодинамическое моделирование переноса и отложения сурьмы и золота при формировании Au-Sb месторождений / А.А. Оболенский, Л.В. Гуцина, А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, П.А. Неволько // *Геология и геофизика*. – 2009. – Т. 50. – № 11. – С. 1227–1245.
 5. Шварцев С.Л., Дутова Е.М. Гидрогеохимия и мобилизация золота в зоне гипергенеза (Кузнецкий Алатау, Россия) // *Геология рудных месторождений*. – 2001. – Т. 43. – № 3. – С. 252–261.
 6. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Кузьмина Т.В. Золото и флюидный режим лиственитизации // *Литосфера*. – 2009. – № 5. – С. 85–90.
 7. Мурзин В.В., Шанина С.Н. Физико-химические условия формирования золотосодержащих магнетит-хлорит-карбонатных пород в Карабашском массиве гипербазитов (Южный Урал) // *Литосфера*. – 2017. – Т. 17. – № 6. – С. 110–117.
 8. Редин Ю.О. Золоторудная минерализация Лугоканского рудного узла (Восточное Забайкалье): Минеральные ассоциации, возраст, эндогенная зональность: дис. канд. ... наук. – Новосибирск, 2015. – 124 с.
 9. Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2006. – 291 с.
 10. Минеральные ассоциации и зональность определения Лугоканского рудного узла (Восточное Забайкалье) / Ю.О. Редин, Ю.А. Калинин, П.А. Неволько, М.В. Кириллов, В.В. Колпаков // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 83–93.
 11. Редин Ю.О., Редина А.А. Первые данные об условиях формирования золотого оруденения Лугоканского месторождения (Восточное Забайкалье) // *Материалы XVII всероссийской конференции по термобарогеохимии*. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 126–128.
 12. Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1982. – V. 46. – P. 513–528.
 13. Reed M.H. Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. *Techniques in hydrothermal ore deposits geology* // *Econ. Geol.* – 1998. – V. 10. – P. 109–124.
 14. Redin Yu.O., Dultsev V.F., Nevolko P.A. Gold-bismuth mineralization of the Lugokan ore field (Eastern Transbaikalia): Age, mineral composition and relationship with magmatism // *Ore Geology Reviews*. – 2015. – V. 70. – P. 228–240.
 15. Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия*. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
 16. Shvarov Y.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Appl. Geochem.* – 2015. – V. 55. – № 4. – P. 17–27.
 17. Seal R.R., Essene E.J., Kelly W.C. Tetrahedrite and tennantite; evaluation of thermodynamic data and phase equilibria // *Canadian Mineralogist*. – 1990. – V. 28. – P. 725–738.
 18. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling / G.S. Pokrovski, N.N. Akinfiev, A.Y. Borisova, A.V. Zotov, K. Kouzmanov. – London: Geological Society, 2014. – Special Publications. – V. 402. – P. 9–70. DOI: 10.1144/SP402.4
 19. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений / отв. ред. Н.П. Лаверов. – М.: Наука, 1991. – 302 с.
 20. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // *American Journal of Science*. – 1981. – V. 281 (10). – P. 1249–1516.
 21. Einaudi M.T., Hedenquist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems transitions from porphyry to epithermal environments. – Court Boulder, Colorado: Society of Economic Geologists, 2003. – Special Publication 10. – P. 285–313.

Поступила 30.05.2018 г.

Информация об авторах

Гаськова О.Л., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; профессор кафедры геологии рудных месторождений Национального исследовательского Новосибирского государственного университета.

Редин Ю.О., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

Неволько П.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; доцент кафедры геологии рудных месторождений Национального исследовательского Новосибирского государственного университета.

Колпакова М.Н., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; доцент отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Наймушина О.С., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

UDK 550.426:553.2

PHYSICO-CHEMICAL MODELING OF HIGH-TEMPERATURE STAGES OF GOLD DEPOSITION AT THE LUGOKANSKOE DEPOSIT (EASTERN TRANSBAIKALIA)

Olga L. Gaskova^{1,2},
gaskova@igm.nsc.ru

Yury O. Redin¹,
redin@igm.nsc.ru

Peter A. Nevolko^{1,2},
nevolko@igm.nsc.ru

Marina N. Kolpakova^{1,3},
Marina.kolpakova@gmail.com

Olga S. Naymushina¹,
olgnaim@mail.ru

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, academician Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk State University,
2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

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

The relevance of the study is caused by the need in up-to-date data on mineralogical and geochemical features of ores, chemical composition of native gold, sulfide minerals and physicochemical conditions of the Lugokanskoe gold deposit formation. It is possible to get this information due to the ongoing exploration work in Eastern Transbaikalia region.

The main aim of the research is to develop thermodynamic model that simulates the formation conditions of three types of ore-forming stages of the Lugokanskoe gold deposit. The P-T-X-parameters of these ore-forming stages were determined using fluid inclusion thermobarometry. Based on these data we carried out the calculations.

Methods. The calculations were carried out using the «HCh» software within a complex geochemical multicomponent system. Several scenarios of formation of gold-mineralization were considered and the possible concentrations of metals and sulfur in the ore-generating fluid, as well as the species of elements (complexes) during the evolution of the system with a decrease in the temperature and salinity of the fluids are elucidated. The thermodynamic database UNITHERM was used, supplemented for a number of reference data for minerals.

Results. The fluids under consideration are complex reduced multicomponent systems transporting a wide range of siderophile (Fe, Au, Mo), chalcophile (S, As, Cu, Pb, Zn) and lithophile elements (Na, Cl, Al, Si, etc.). High-temperature fluids at 500 °C, low-sulfide on the assumption of equilibrium with molybdenite, scheelite and quartz, are able to concentrate up to $4 \cdot 10^{-5}$ mol/kg H₂O of gold (8 g/ton of fluid). This determines deposition of a significant amount of gold at the Au-As-Cu stage at 400 °C with a decrease in temperature and H₂S increase. This productive stage is characterized by weakly acidic, reduced and highly sulfide solutions. Model calculations indicate high concentrations of Fe, As, and Cu in them, that results in its turn in formation of mid-temperature galena, tennantite-tetrahedrite (300 °C) associations. At 200 °C, when the oxidative potential was increased, the fluids were discharged with gold together with bismuth-containing minerals. The next stage of the model improvement is required after the thermodynamic data adjustment for the Bi, Te, Pb, and Sb minerals.

Key words:

Lugokanskoe deposit, gold, thermobarogeochemical parameters, physicochemical modeling, HCh code.

The work was carried out within the framework of the state assignment of IGM SB RAS, project No. 0330-2016-0001 and under the financial support of RFBR (grant 16-35-00253).

REFERENCES

1. Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. Physicochemical formation parameters of hydrothermal mineral deposits: evidence from fluid inclusions. II. Gold, silver, lead, and zinc deposits. *Geochem. Int.*, 2014, vol. 52 (6), pp. 433–455. In Rus.
2. Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Precambrian gold deposits. *Geochem. Int.*, 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1047–1065. In Rus.
3. Zhuravkova T.V., Palyanova G. A., Chudnenko K.V. Kravtsova R.G., Prokopyev I.R. Makshakov A.S., Borisenko A.S. Physicochemical models of formation of gold silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia). *Ore Geology Review*, 2017, vol. 91, pp. 1–20.
4. Obolensky A.A., Gushchina L.V., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Nevolko P.A. Computer thermodynamic modeling of the transport and deposition of Sb and Au during the formation of Au-Sb deposits. *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, no. 11, pp. 950–965. In Rus.

5. Shvartsev S.L., Dutova, E.M. Hydrochemistry and Mobilization of Gold in the Hypergenesis Zone (Kuznetsk Alatau, Russia). *Geology of Ore Deposits*, 2001. vol. 43 (3), pp. 224–233.
6. Plusnina L.P., Likhoidov G.G., Kuzmina T.V. Gold and Fluid Regime of Listvenitization. *Lithosphere Russian*, 2009, no. 5, pp. 85–90. In Rus.
7. Murzin V.V., Shanina S.N. Physic-chemical conditions of gold-bearing magnetitechloritecarbonate rock formation of the Karabash ultramafic massif (the Southern Urals). *Lithosphere Russian*, 2017, vol. 17, no 6, pp. 110–117. In Rus.
8. Redin Yu.O. *Zolotorudnaya mineralizatsiya Lugokanskogo rudnogo uzla (Vostochnoe Zabaykalye): Mineralnye assotsiatsii, vozrast, endogennaya zonalnost*. Dis. Kand. nauk [Gold mineralization of the Lugokanski ore cluster (Eastern Transbaikalia): Mineral associations, age, endogenous zoning. Cand. Diss.]. Novosibirsk, 2015. 124 p.
9. Spiridonov A.M., Zorina L.D., Kitaev N.A. *Zolotonosnye rudno-magmaticheskie sistemy Zabaykalya* [Gold-bearing ore-magmatic systems of Transbaikalia]. Novosibirsk, GEO Academic Publ. House, 2006. 291 p.
10. Redin Yu.O., Kalinin Yu.A., Nevolko P.A., Kirillov M.V., Kolpakov V.V. Mineral assemblages and zonation of the Lugokanski ore cluster mineralization (Eastern Transbaikalia). *Geology and mineral resources of Siberia*, 2014, vol. 18, no 2, pp. 83–93. In Rus.
11. Redin Yu.O., Redina A.A. Pervye dannye ob usloviyakh formirovaniya zolotogo orudneniya Lugokanskogo mestorozhdeniya (Vostochnoye Zabaykalye) [The first data on the conditions for formation of gold mineralization of the Lugokanskoe deposit (Eastern Transbaikalia)]. *Materialy XVII vserossiyskoy konferentsii po termobarogekhimii* [Proceedings of the XVII Russian Conference on Thermobarogeochemistry]. Ulan-Ude, BSC SB RAS Publ. house, 2016. pp. 126–128.
12. Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, pp. 513–528.
13. Reed M.H. Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. Techniques in hydrothermal ore deposits geology. *Econ. Geol.*, 1998, vol. 10, pp. 109–124.
14. Redin Yu.O., Dultsev V.F., Nevolko P.A. Gold-bismuth mineralization of the Lugokan ore field (Eastern Transbaikalia): Age, mineral composition and relationship with magmatism. *Ore Geology Review*, 2015, vol. 70, pp. 228–240.
15. Shvarov Yu.V. HCh: New Potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. Int.*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834–839.
16. Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.*, 2015, vol. 55, pp. 17–27.
17. Seal R.R., Essene E.J., Kelly W.C. Tetrahedrite and tennantite; evaluation of thermodynamic data and phase equilibria. *Canadian Mineralogist*, 1990, vol. 28, pp. 725–738.
18. Pokrovski G.S., Akinfiyev N.N., Borisova A.Y., Zotov A.V., Kouzmanov K. *Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling*. London, Geological Society, 2014. Special Publications, vol. 402, pp. 9–70. DOI: 10.1144/SP402.4.
19. Nekrasov I.Ya. *Geochemistry, mineralogy and genesis of gold deposits*. Ed. by M. Majithia. Rotterdam, Balkema, 1991. 333 p.
20. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *American Journal of Science*, 1981, vol. 281 (10), pp. 1249–1516.
21. Einaudi M.T., Hedenquist J.W., Inan E.E. *Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems transitions from porphyry to epithermal environments*. – Court Boulder, Colorado, Society of Economic Geologists, 2003. Special Publication, vol. 10, pp. 285–313.

Received: 3 May 2018.

Information about the authors

Olga L. Gaskova, Dr.Sc, leading staff scientist, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science; professor, Novosibirsk State University.

Yuri O. Redin, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science.

Petr A. Nevolko, Cand. Sc., head of the laboratory, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science, associate professor, Novosibirsk State University.

Marina N. Kolpakova, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Olga S. Naymushina, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science.

УДК 519.688: 622.276

МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ АДАПТИВНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОМБИНИРОВАННЫХ ГАЗОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СКВАЖИН

Сергеев Виктор Леонидович¹,

SergeevVL@ignd.tpu.ru

Нгуен Тхак Хоай Фьонг,

nguyenphuongtpu1512@gmail.com

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

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания моделей и алгоритмов обработки результатов газогидродинамических исследований интеллектуальных скважин, оснащенных стационарными информационно-измерительными системами, позволяющими определять параметры пластов и скважин в процессе проведения испытаний в режиме реального времени.

Цель исследования: повышение эффективности и качества интегрированных систем моделей (дебитов, забойных давлений, дополнительных априорных данных и экспертных оценок параметров газовых пластов) и алгоритмов адаптивной идентификации и интерпретации результатов комбинированных газогидродинамических исследований скважин на стационарных, по индикаторной кривой, и нестационарных, по кривой восстановления давления, режимах испытаний.

Методы. Используются теоретические и практические разработки в области газогидродинамических исследований скважин, системного анализа, идентификации систем, оптимизации функций и линейной алгебры. Для анализа точности и устойчивости моделей и алгоритмов идентификации и интерпретации использовались промышленные данные газодинамических исследований скважин месторождения Тюменской области по индикаторной кривой и кривой восстановления давления, экспертные оценки пластового давления и фильтрационных параметров пласта.

Результаты. Проведен анализ эффективности и качества моделей и алгоритмов идентификации и интерпретации на примерах обработки результатов испытаний нефтяных и газовых скважин по индикаторной кривой и кривой восстановления давления. Показано, что интегрированные системы моделей и алгоритмы адаптивной идентификации и интерпретации позволяют: определять фильтрационные параметры и энергетическое состояние пластов и скважин, число режимов и время завершения исследований в процессе их проведения в режиме реального времени; обеспечить устойчивость и повысить точность оценок проницаемости, пьезопроводности пласта, пластового давления, скин-фактора скважины за счет использования и корректировки дополнительных априорных данных и экспертных оценок пластового давления и фильтрационных параметров пластов; обрабатывать короткие недовосстановленные кривые забойного давления скважины после ее остановки.

Ключевые слова:

Системный анализ, идентификация, интерпретация, газогидродинамические исследования скважин, индикаторная кривая, кривая восстановления давления, интегрированные системы моделей, априорная информация, газоконденсатные месторождения.

Введение

Проведение газогидродинамических исследований скважин (ГДИС) по индикаторной кривой (ИК) и кривой восстановления давления (КВД), а также комбинированных многоциклических ГДИС (ИК-КВД) является необходимым и обязательным мероприятием, поскольку позволяет получить наиболее достоверную информацию о фильтрационных параметрах и энергетическом состоянии пластовых систем, необходимую для создания постоянно действующих моделей, эффективного управления процессами нефтегазодобычи и принятия решений.

В настоящее время в нефтяных и газовых компаниях России преобладают преимущественно традиционные графоаналитические методы и технологии ГДИС, особенностью которых являются [1]:

1. Число режимов исследования по ИК и время завершения исследований на неустановившихся режимах фильтрации по КВД планируется заранее, что часто приводит к большим материальным затратам, связанным с простоями скважин.

2. Процесс интерпретации результатов ГДИС по графоаналитическому методу не позволяет получить параметры пластовых систем в режиме реального времени.

3. Процедура определения режимов течения в процессе проведения гидродинамических исследований путем анализа производной КВД вызывает значительные трудности при интерпретации коротких недовосстановленных КВД, особенно в условиях отсутствия радиального и псевдоразрадиального режимов течения.

Следует отметить, что с целью сокращения времени исследований были предложены разные модификации традиционных ГДИС, включая широко известные методы монотонно-ступенчатого изменения дебита, такие как изохронный метод, ускоренно-изохронный метод и др. [1–9].

Однако применение традиционных графоаналитических методов и их модификаций при обработке результатов газогидродинамических исследований интеллектуальных скважин, оснащенных стационарными информационно-измерительными системами в режиме реального времени, вызывает значительные трудности, связанные с отме-

ченными выше проблемами. Здесь необходимы новые технологии, примером которых является метод адаптивной интерпретации ГДИС, модели и алгоритмы идентификации и оптимизации, на основе современных достижений теории систем, системного анализа, идентификации и принятия решений в условиях неопределенности [10–13].

Данная работа является развитием технологии адаптивной идентификации и интерпретации. В ней проводится анализ эффективности и качества интегрированных систем моделей гидродинамических параметров с учетом и корректировкой дополнительных априорных данных, а также рекуррентных и не рекуррентных алгоритмов адаптивной интерпретации результатов комбинированных ГДИС (ИК-КВД).

Интегрированные системы моделей комбинированных ГДИС

Анализ эффективности и качества алгоритмов адаптивной идентификации и интерпретации комбинированных ГДИС проведем на примерах интегрированной системы моделей (ИСМ) индикаторной кривой Форхгеймера [14, 15] с учетом дополнительной информации о пластовом давлении $\bar{p}_{пл,n}$ и коэффициентах фильтрационного сопротивления \bar{a}_n, \bar{b}_n [10]

$$\begin{cases} (p_{31,n}^*)^2 = p_{пл,n}^2 - a_n q_n - b_n q_n^2 + \xi_n, \\ h_{к1,n} \cdot \bar{p}_{пл,n}^{-2} = p_{пл,n}^2 + \eta_n, h_{к2,n} \cdot \bar{a}_n = \\ = a_n + v_n, h_{к3,n} \cdot \bar{b}_n = b_n + \varepsilon_n, n = \overline{1, n_k} \end{cases} \quad (1)$$

и интегрированной системы моделей КВД с учетом дополнительной информации о пластовом давлении $\bar{p}_{пл,n}$ и параметрах $\bar{\alpha}_{1,n}, \bar{\alpha}_{2,n}$ [12]

$$\begin{cases} (p_{32,n}^*)^2 = \alpha_{1,n} + \alpha_{2,n} \lg(t_n) + \xi_n, \\ h_{к1,n} \cdot \bar{\alpha}_{1,n} = \alpha_{1,n} + v_n, h_{к2,n} \cdot \bar{\alpha}_{2,n} = \\ = \alpha_{2,n} + \varepsilon_n, h_{к3,n} \cdot \bar{p}_{пл,n}^{-2} = \\ = \alpha_{1,n} + \alpha_{2,n} \lg(t_r) + \eta_n, n = \overline{1, n_k} \end{cases} \quad (2)$$

где $p_{31,n}^*$ – фактические значения забойного давления, полученные на разных режимах работы скважины n ; $p_{32,n}^*$ – фактические значения забойного давления, полученные в моменты времени t_n после остановки скважины; n_k – число режимов исследования по индикаторной кривой; n_{tk} – объем данных забойного давления; t_r – экспертная оценка времени восстановления забойного давления до пластового; $\xi_n, \eta_n, v_n, \varepsilon_n$ – случайные величины, представляющие погрешности измерений дебита и забойных давлений скважины, ошибки дополнительных априорных сведений и экспертных оценок.

Отметим, что в моделях (1), (2) число режимов n_k и время завершения исследований t_k по КВД являются неизвестными параметрами и определяют наряду с неизвестными параметрами $p_{пл,n}^2, a_n, b_n$ ИСМ ИК (1) и параметрами $\alpha_{1,n}, \alpha_{2,n}$ ИСМ КВД (2) в

процессе их проведения. Введение поправочных коэффициентов $h_{kj,n}, j=1,3$ позволяет организовать процесс корректировки дополнительных данных и экспертных оценок $\bar{p}_{пл,n}^2, \bar{a}_n, \bar{b}_n$ (1) и экспертных оценок $\bar{\alpha}_{1,n}, \bar{\alpha}_{2,n}$ (2) в процессе проведения газогидродинамических исследований и соответственно организовать процесс обучения экспертов.

Алгоритмы адаптивной идентификации и интерпретации ГДИС

Решение задачи идентификации комбинированных ГДИС с использованием ИСМ (1), (2) рассмотрим на примере ИСМ КВД (2), представленной в унифицированном матричном виде

$$\begin{cases} \mathbf{y}_n^* = F_{0,n} \boldsymbol{\alpha}_n + \boldsymbol{\xi}_n, \\ H_{к,n} \bar{\mathbf{z}}_n = F_a \boldsymbol{\alpha}_n + \boldsymbol{\eta}_n, n = \overline{1, n_{tk}}, \end{cases} \quad (3)$$

где $\mathbf{y}_n^* = ((p_{32,n}^*)^2, n = \overline{1, n_{tk}})$ – вектор столбец фактических значений квадратов забойных давлений в моменты времени t_n ; $F_{0,n} = (\varphi_n = (1, \lg(t_n)), n = \overline{1, n_{tk}})$ – матрица модели КВД; $F_a = \begin{bmatrix} 1, & 0 \\ 0, & 1 \\ 1, & \lg(t_r) \end{bmatrix}$ – матрица моде-

ли дополнительных априорных данных $\bar{\mathbf{z}}_n = (\bar{\alpha}_{1,n}, \bar{\alpha}_{2,n}, \bar{p}_{пл,n}^2)$ – вектор дополнительных априорных данных; $\boldsymbol{\alpha}_n = (\alpha_{1,n}, \alpha_{2,n})$ – вектор столбец неизвестных параметров модели КВД; $H_{к,n} = \text{diag}(h_{к1,n}, h_{к2,n}, h_{к3,n})$ – диагональная матрица параметров корректировки дополнительных данных $\bar{\mathbf{z}}_n$; $\boldsymbol{\xi}_n, \boldsymbol{\eta}_n$ – векторы случайных величин.

Процедура адаптивной идентификации ИСМ (3) заключается в решении двух оптимизационных задач по определению параметров модели КВД $\boldsymbol{\alpha}_n^* = (\alpha_{1,n}^*(\boldsymbol{\omega}_n), \alpha_{2,n}^*(\boldsymbol{\omega}_n))$ и управляющих параметров $\boldsymbol{\omega}_n^* = (h_{3,n}^*, h_{p,n}^*, h_{к,n}^*)$ [12, 13]:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_n^*(\boldsymbol{\omega}_n) &= \arg \min_{\boldsymbol{\alpha}_n} (\Phi(\boldsymbol{\alpha}_n, \boldsymbol{\omega}_n) = \\ &= J_0(\boldsymbol{\alpha}_n, h_{3,n}^*) + J_a(\boldsymbol{\alpha}_n, h_{p,n}^*, h_{к,n}^*)), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\boldsymbol{\omega}_n^* = \arg \min_{\boldsymbol{\omega}_n} J_0(\boldsymbol{\alpha}_n^*(\boldsymbol{\omega}_n)), \quad (5)$$

где запись $\arg \min_x f(x)$ означает точку минимума

x^* функции $f(x)$ ($f(x^*) = \min_x f(x)$); $\Phi(\boldsymbol{\alpha}_n, \boldsymbol{\omega}_n)$ – ком-

бинированный показатель качества, составленный из частного показателей качества модели КВД $J_0(\boldsymbol{\alpha}_n, h_{3,n}^*)$ и частного показателя качества модели дополнительных априорных данных и экспертных оценок $J_a(\boldsymbol{\alpha}_n, h_{p,n}^*, h_{к,n}^*)$; $h_{3,n}^*, h_{p,n}^*, h_{к,n}^*$ – управляющие параметры забывания для организации процесса адаптивной интерпретации, регуляризации и корректировки дополнительных данных и экспертных оценок [12].

Аналогично (4), (5) формулируется задача оптимизации для ИСМ ИК (1), где

$$\boldsymbol{\alpha}_n^*(\boldsymbol{\omega}_n) = (\alpha_1^*(\boldsymbol{\omega}_n) = p_{пл,n}^*, \alpha_2^*(\boldsymbol{\omega}_n) = a_n^*, \alpha_3^*(\boldsymbol{\omega}_n) = b_n^*),$$

а $p_{пл,n}^*$, α_n^* , b_n^* – оптимальные оценки пластового давления и коэффициентов фильтрационного сопротивления.

Процесс адаптивной интерпретации комбинированных ГДИС, с использованием моделей (1), (2) и решением оптимизационных задач (4), (5) состоит из следующих основных этапов:

1. С использованием технологии адаптивной идентификации (4), (5) по КВД первого режима исследований (КВД 1, рис. 4) получаем данные о параметрах пласта, приведенные в табл. 2, которые далее используем в качестве дополнительных сведений.
2. Процесс идентификации ИСМ ИК (1) начинаем со второго режима гидродинамических исследований при $n=2$, где в результате решения задач (4), (5) получаем оценки коэффициентов фильтрационного сопротивления a и b .
3. После второго режима гидродинамических исследований по ИК и КВД принимается решение о их завершении на основе визуального анализа графика, зависимости оценок параметров пласта и скважины от номера режима исследований и времени (рис. 2, 3, 8) либо по критерию стабилизации оценок, где, например, за момент их завершения n_k принимается то значение n , при котором выполняется неравенство [11]

$$|\alpha_{j,n}^* - \alpha_{j,n-1}^*| / \alpha_{j,n}^* \leq \varepsilon_j, \quad j = \overline{1,m}, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

ε_j – заданная точность. В противном случае переходим к третьему, четвертому и т. д. режиму исследований до выполнения критерия стабилизации оценок.

Следует отметить, что приведенная выше схема интерпретации комбинированных ГДИС в отличие от традиционных схем дает возможность принимать решение о завершении исследований в процессе их проведения без участия квалифицированного интерпретатора.

Результаты идентификации и интерпретации ГДИС

Результаты идентификации и интерпретации комбинированных ГДИС газоконденсатного месторождения Тюменской области приведены на рис. 1–8 и в табл. 2.

Исходные данные для результатов интерпретации скважин № 1180, 1041, приведенные на рис. 5 (линия 1), рис. 7 (линия 1), и в табл. 1.

На рис. 1, 2 приведены оценки коэффициентов фильтрационного сопротивления ИСМ (1) $a_n^* = \alpha_2^*(\omega_n^*)$, $b_n^* = \alpha_3^*(\omega_n^*)$, полученные с использованием исходных данных дебитов и забойных давлений скважины № 1180 на трех режимах исследований (табл. 1). Для решения оптимизационной задачи (4) использован комбинированный показатель качества, состоящий из квадратичного показателя качества модели ИК и квадратичного показателя качества экспертной оценки $\bar{\alpha}_{1,n} = \bar{p}_{пл,n}^2$ квадрата пластового давления

$$\Phi(\alpha_n, h_{3,n}, h_{p,n}, h_{к,n}) = \|\mathbf{y}_n^* - F_{0,n} \alpha_n\|_{K(h_{3,n})}^2 + h_{p,n} (h_{к,n} \bar{\alpha}_{1,n} - \alpha_{1,n})^2. \quad (6)$$

Таблица 1. Исходные данные для скважин № 1180 и 1041

Table 1. Initial data of wells 1180 and 1041

Параметры пласта и скважины Reservoir and well parameters	Значение/Value	
	Скважина/Well	
	1180	1041
Пластовая температура Reservoir temperature $T_{пл}$, °K	297,85	353,9
Радиус скважины/Well radius r_c , м (m)	0,108	0,108
Атмосферное давление $p_{см}$, кгс/см ² Pressure at standard condition $p_{см}$, (kgf/cm ²)	1,033	1,033
Температура при нормальных условиях Standard condition temperature (+20 °C) $T_{см}$, °K	293	293
Коэффициент сжимаемости газа при пластовых условиях z Compressibility of gas under reservoir conditions z	0,963	0,879
Коэффициент общей сжимаемости газа Total compressibility c_t , см ² /кгс (cm ² /kgf)	0,0452	0,00387
Пористость/Porosity m , д. е	0,32	0,113
Эффективная мощность пласта Formation effective thickness h , м (m)	57,2	168,2
Динамическая вязкость Gas viscosity μ , сП (ср)	0,0117	0,02
Дебит скважины на режиме 1 Well flow rate at stage 1 $q_{0,1}$, тыс м ³ /сут (thousand m ³ /D)	143,89	280,56
Дебит скважины на режиме 2 Well flow rate at stage 2 $q_{0,2}$, тыс м ³ /сут (thousand m ³ /D)	71,08	153,56
Дебит скважины на режиме 3 Well flow rate at stage 3 $q_{0,3}$, тыс м ³ /сут (thousand m ³ /D)	104,41	209,39
Дебит скважины на режиме 4 Well flow rate at stage 4 $q_{0,4}$, тыс м ³ /сут (thousand m ³ /D)	126,06	250,13
Экспертная оценка времени восстановления забойного давления \bar{t}_r , ч Expert estimate of time for pressure build up curve fully recovers \bar{t}_r , hour	3	72
Экспертная оценка пластового давления Expert estimate of reservoir pressure $\bar{p}_{пл}$, кгс/см ² (kgf/cm ²)	23,8	262
Экспертная оценка проводимости пласта Expert estimate of reservoir conductivity $\bar{\sigma}$, Д.м/сП (D.m/cp)	2100	4,5

В данном случае оптимизационная задача (4), по аналогии с [13], сводится к решению систем линейных алгебраических уравнений (СЛУ) вида

$$(F_{0,n}^T K(h_{3,n}) F_{0,n} + h_{p,n} \mathbf{I}) \alpha_n = (F_{0,n}^T K(h_{3,n}) \mathbf{y}_n^* + h_{p,n} h_{к,n} \bar{\alpha}_{1,n}), \quad (7)$$

где запись $\|X\|_W^2$ означает квадратичную форму $X^T W X$; $\mathbf{y}_n^* = ((p_{3,1,n}^*)^2, n=1, n_k)^T$ – вектор столбец фактических значений квадратов забойного давления, полученных на разных режимах работы скважины; $F_{0,n} = (\phi_n = (1, q_n, q_n^2), n=1, n_k)$ – матрица ИСМ (1); $\alpha_n = (\alpha_{1,n} = \bar{p}_{пл,n}^2, \alpha_{2,n} = a_n, \alpha_{3,n} = b_n)^T$ – вектор неизвестных значений параметров модели (1); $p_{пл,n}$, $\bar{p}_{пл,n}$ – начальное пластовое давление и его экспертная оценка; $K(h_{3,n}) = \text{diag}(\exp((n-i)/h_{3,n}), n=1, n_k, i=1, n_k-1)$ – диагональная матрица значений весовой функции

$w(x/h_3)$ с параметром забывания $h_{3,n}$; \mathbf{I} – единичная матрица.

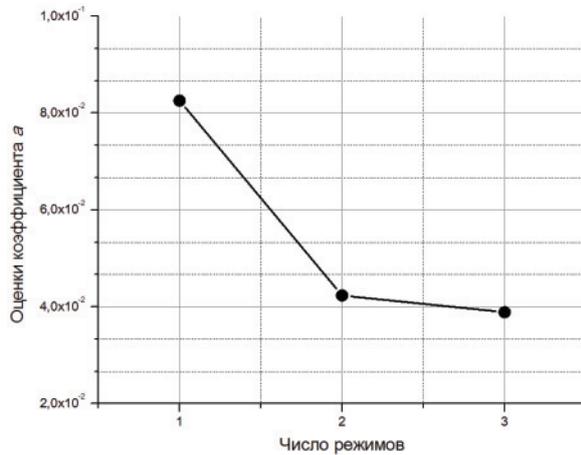


Рис. 1. Оценки коэффициента сопротивления a , (кгс/см²)²/ (тыс. м³/сут)

Fig. 1. Estimates of flow coefficient a , (kgf/cm²)²/(thousand m³/D)

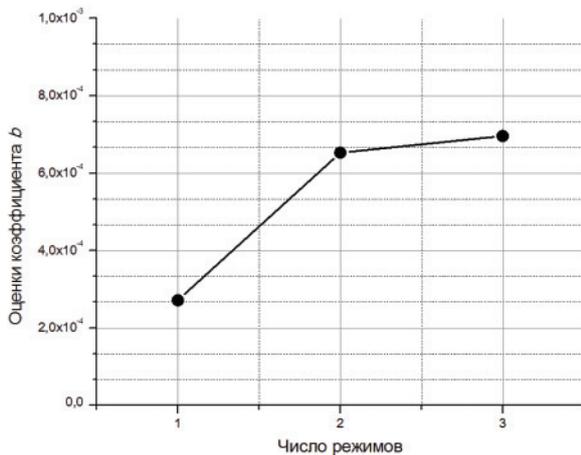


Рис. 2. Оценки коэффициента сопротивления b , (кгс/см²)²/ (тыс. м³/сут)²

Fig. 2. Estimates of flow coefficient b , (kgf/cm²)²/(thousand m³/D)²

На рис. 3 приведены оценки проводимости пласта скважины № 1180 по КВД четвертого режима исследований (рис. 5 КВД 4) без корректировки ($h_{к,n}=1$) экспертных оценок проводимости пласта $\bar{\sigma}_n=2100$ Д.м/сП и $\bar{\sigma}_n=1400$ Д.м/сП, заданных с ошибками $\pm 20\%$ (линии 3, 4) и с корректировкой экспертных оценок при $h_{к,n}=h_{к,n}^*$ (линии 1, 2):

$$\sigma_n^* = \frac{42,4 q_{0,4} T_{пл} p_{ст} z}{T_{ст} \alpha_{2,n}^*(\omega_n^*)}, \quad (8)$$

где значения $q_{0,4}$, $T_{пл}$, $p_{ст}$, $T_{ст}$ приведены в табл. 1. Оценки параметра $\alpha_{2,n}^*(\omega_n^*)$ (8) определялись по аналогии с (3), (6), (7) с использованием комбинированного показателя качества, состоящего из квадратичного показателя качества модели КВД и квадратичного показателя качества экспертной оценки проводимости пласта $\bar{\sigma}_n$

$$\Phi(\alpha_n^*, h_{3,n}, h_{p,n}, h_{к,n}) =$$

$$= \|\mathbf{y}_n^* - F_{0,n} \alpha_n\|_{K(h_{3,n})}^2 + h_{p,n} (h_{к,n} \bar{\sigma}_n - \sigma_n^*)^2, \quad (9)$$

путем решения СЛУ вида

$$\begin{aligned} & (F_{0,n}^T K(h_{3,n}) F_{0,n} + h_{p,n} \mathbf{I}) \alpha_n = \\ & = (F_{0,n}^T K(h_{3,n}) \mathbf{y}_n^* + h_{p,n} h_{к,n} \bar{\sigma}_n), \end{aligned} \quad (10)$$

где \mathbf{y}_n^* , $F_{0,n}$ определены в (3),

$$K(h_{3,n}) = \text{diag}(\exp((t_n - t_i) / h_{3,n}), n = \overline{1, n_k}, i = \overline{1, n_{ik} - 1})$$

– диагональная матрица весовых функций.

Решение оптимизационной задачи (5) для определения управляющих параметров $h_{3,n}$, $h_{к,n}$, $h_{p,n}$ в (6), (7), (9) (10), по аналогии с [13], сводилось к последовательному решению одномерных оптимизационных задач по определению параметра регуляризации $h_{p,n}^*$, параметра корректировки $h_{к,n}^*$ и параметра забывания $h_{3,n}^*$ с использованием метода дихотомии [16].

Следует отметить, что управляющие параметры $h_{3,n}$, $h_{к,n}$, $h_{p,n}$ в (7), (10) также могут определить методом деформированного многогранника [17].

В табл. 2 приведены оценки проводимости σ_n^* (8), преезопроводности χ_n^* , пластового давления $p_{п,n}^*$ и истинного скин-фактора S_0^*

$$\chi_n^* = \frac{\sigma_n^*}{h m c_t}, \quad p_{п,n}^* = \sqrt{\alpha_{1,n}^*(\omega_n^*) + \alpha_{2,n}^*(\omega_n^*) \lg(t_r)},$$

$$S_0^* = \ln \left(\frac{r_{ii}}{r_{п,n}^*} \right), \quad (11)$$

полученные по КВД трех газовых скважин на разных режимах их работы, где $\alpha_{1,n}^*(\omega_n^*)$, $\alpha_{2,n}^*(\omega_n^*)$ – оценки параметров модели КВД (2), (3), полученные путем решения СЛУ (10); h , m , c_t , r_c приведены в табл. 1. Приведенный радиус скважины $r_{п,n}^*$ в (11) определялся из уравнения

$$\alpha_{1,n}^*(\omega_n^*) = p_{a2,0}^2 + \alpha_{2,n}^*(\omega_n^*) \lg \left(\frac{2,25 \chi_n^*}{r_{п,n}^2} + b_n^* q_{0n}^2 \right),$$

следующего из модели КВД для однородно пористого пласта (2) [1]. Здесь $p_{a2,0}^2$ – квадрат пластового давления в момент остановки скважины t_0 ; $b_n^* = \alpha_3^*(\omega_n^*)$ – оценка коэффициента фильтрационного сопротивления, полученная из решения СЛУ (7).

Анализ результатов, приведенных на рис. 2, 3 и в табл. 2, показывает, что оценки фильтрационных параметров пласта, проводимости, преезопроводности, пластового давления и скин-фактора скважины, полученные методом адаптивной интерпретации (АИ), начиная со второго режима исследований, практически не уступают оценкам на последующих режимах, а также приближениям с использованием программы Saphir, что позволяет сократить время проведения комбинированных ГДИС и, следовательно, время простоя скважин.

Обработка большого объема данных о забойном давлении скважины с решением системы линейных уравнений вида (7), (10) затрудняет процесс

интерпретации комбинированных ГДИС в режиме реального времени. В этой связи на основе рекуррентных алгоритмов [18, 19], в работе предлагаются параметры модели ИСМ КВД (3) определять с использованием рекуррентного алгоритма без решения СЛУ и обращения матрицы [13].

$$\alpha_n^* = \alpha_{n-1}^* + \Gamma_n \varphi_n^T w_n(h_{3,n})(y_n^* - \varphi_n^* \alpha_{n-1}^*),$$

$$\Gamma_n = \Gamma_{n-1} - \frac{\Gamma_{n-1} \varphi_n^T \varphi_n \Gamma_{n-1}}{w_n^{-1}(h_{3,n}) + \varphi_n^T \Gamma_{n-1} \varphi_n}, n = 1, 2, 3, \dots, (12)$$

$\varphi_n = (1, \lg(t_n))$ – вектор строка; $\alpha_0^* = h_k \bar{z}_0$ – вектор начальных оценок параметров.

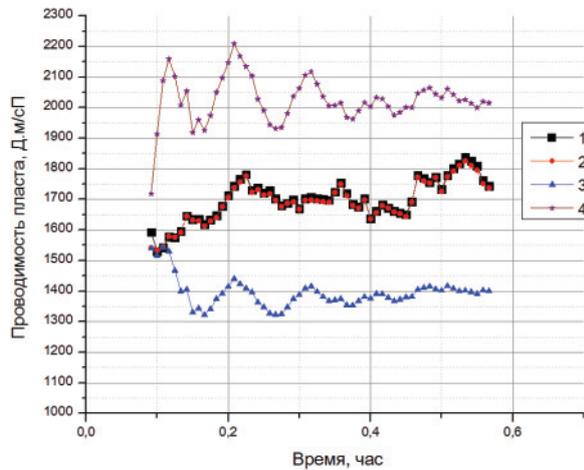


Рис. 3. Оценки проводимости пласта скважины № 1180 с корректировкой (линии 1, 2) и без корректировки экспертных оценок проводимости пласта (линии 3, 4)

Fig. 3. Estimates of reservoir conductivity of well 1180 with (line 1, 2) and without (line 3, 4) correction of expert estimates of reservoir conductivity

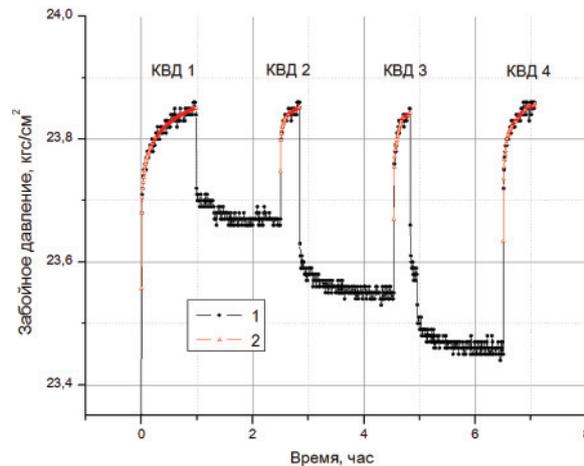


Рис. 4. Исходные (линия 1) и восстановленные (линия 2) значения забойного давления комбинированных ГДИС скважины № 1180 на трех режимах исследований

Fig. 4. Actual (curve 1) and matching (curve 2) data of bottomhole pressure of combined gas well test number 1180 with three test stages

Таблица 2. Оценки параметров пласта и скважины

Table 2. Estimates parameters of reservoir and well

Скв. Well	Метод Method	Номер КВД PBU number	Длительность КВД (ч) PBU duration (h)	Оценка параметров пласта и скважины Estimates of reservoir and well parameters			
				Проводимость (Д.м/сП) Conductivity (D.m/cp)	Пьезопроводность (см²/с) Diffusivity (cm²/s)	Пластовое давление (кгс/см²) Initial reservoir pressure (kgf/cm²)	Истинный скин True skin factor
1124	АИ AI	1	1,35	315,7	478	23,69	-1,38
		2	0,48	292,4	443	23,59	-1,61
		3	0,78	331,3	506	23,64	-1,36
		4	1,36	354,6	537	23,69	-1,31
	Saphir			335,2	508	23,65	-1,22
1125	АИ AI	1	1,04	565,1	564	22,41	-1,88
		2	0,48	547,8	551	22,23	-1,41
		3	0,50	559,3	560	22,39	-1,32
		4	0,58	604,2	609	22,51	-1,34
	Saphir			604,3	613	22,51	-1,26
1180	АИ AI	1	0,98	1682,4	2033	23,99	-3,08
		2	0,34	1806,6	2183	23,94	-1,72
		3	0,29	1692,3	2045	23,97	-2,59
		4	0,57	1745,8	2109	23,99	-2,61
	Saphir			1712,1	2069	23,98	-3,01

Определение оптимальных значений управляющих параметров забывания, регуляризации и корректировки ввиду большого объема вычислений предлагается, по аналогии с [13], определять не на всем диапазоне забойных давлений, а в определенные моменты времени $t_{n(k)}$, $k=1,2,3,\dots$, на соответствующих участках, например через 3–5 часов газогидродинамических исследований.

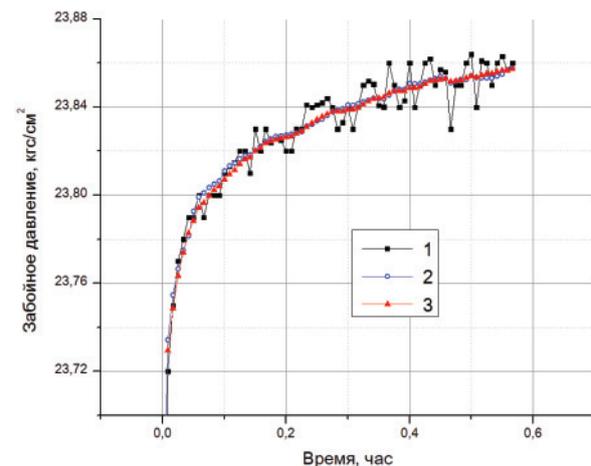


Рис. 5. Исходные (линия 1) и восстановленные (линии 2, 3) значения КВД скважины № 1180

Fig. 5. Actual (curve 1) and matching (curve 2, 3) data of bottomhole pressure well 1180

На рис. 5 приведены исходные (линия 1) и восстановленные значения КВД четвертого режима ис-

следований (рис. 4 КВД-4), где оценки параметров проводимости (8) определялись путем решения СЛУ (10) (линия 2) и по рекуррентным алгоритмам (12) (линия 3) при $\alpha = \bar{z}_0 = (0, \alpha_{z,0} = 2100 \text{ Д} \cdot \text{м} / \text{сП})$.

На рис. 6 приведены оценки проводимости пласта, полученные путем решения СЛУ (10) (линия 1), и с использованием рекуррентных алгоритмов (12) (линия 2). Линией 3 изображены оценки проводимости пласта, полученные традиционным методом наилучшего совмещения, который следует из (10) при $h_{p,n} = 0$.

Рекуррентные оценки проводимости пласта не уступают по точности нерекуррентным оценкам, что подтверждает целесообразность их практического использования (рис. 5, 6).

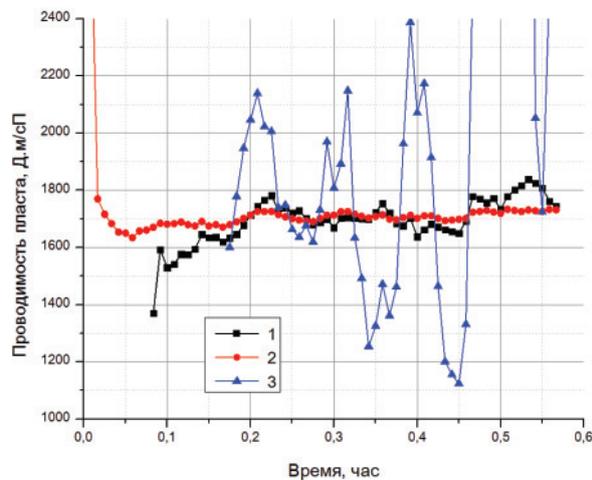


Рис. 6. Оценки проводимости пласта скважины № 1180

Fig. 6. Estimates of reservoir conductivity of well 1180

На рис. 7 приведены исходные (линия 1) и восстановленные значения КВД скважины 1041, где оценки параметров проводимости (8) определялись адаптивным методом интерпретации путем решения СЛУ (10) (линия 2).

На рис. 8 приведены оценки проводимости пласта скважины № 1041, полученные адаптивным методом интерпретации путем решения СЛУ (10) (линия 1), адаптивным методом наилучшего совмещения при $h_{p,n} = 0$ (линия 2) и адаптивным методом наилучшего совмещения с регуляризацией при $h_{p,n} = h_{p,n}^*$ (линия 3) [20].

Стабилизация оценок проводимости пласта, полученных методом адаптивной интерпретации с учетом и корректировкой априорной информации (рис. 8, линия 1), наступает в пределах 3–5 часов, что значительно раньше по сравнению с оценками, полученными адаптивным методом наилучшего совмещения с регуляризацией (рис. 8 линия 3), газогидродинамических исследований.

Результаты интерпретации, приведенные на рис. 6, 8 (линия 1), отражают устойчивость оценок проводимости пласта, полученных методом адаптивной интерпретации с учетом и корректировкой априорной информации, и их достаточно быструю сходимость.

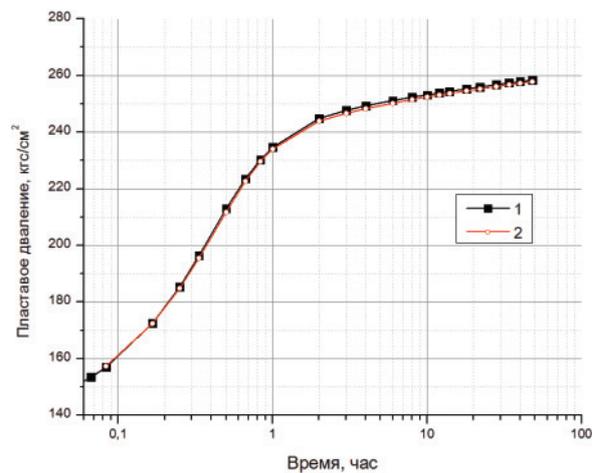


Рис. 7. Исходные (линия 1) и восстановленные (линия 2) значения КВД скважины № 1041

Fig. 7. Actual (curve 1) and matching (curve 2) data of bottomhole pressure well 1041

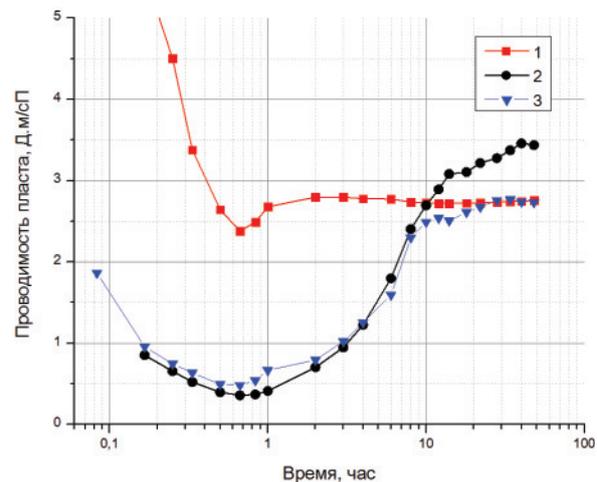


Рис. 8. Оценки проводимости пласта скважины № 1041

Fig. 8. Estimates of reservoir conductivity of well 1041

Выводы

Проведен анализ эффективности и качества моделей и алгоритмов идентификации и интерпретации результатов газогидродинамических исследований интеллектуальных скважин, позволяющих определять фильтрационные параметры и энергетическое состояние пластов, число режимов и время завершения исследований в процессе их проведения.

Приведенные модели и алгоритмы интерпретации комбинированных газодинамических исследований четырех газовых скважин, оснащенных стационарными информационно измерительными системами, показывают, что разработанные модели и алгоритмы адаптивной идентификации и интерпретации с учетом и корректировкой дополнительных априорных данных и экспертных оценок параметров пластов позволяют:

- 1) обеспечить устойчивость и повысить точность оценок проницаемости, пьезопроводности пласта, пластового давления, скин-фактора скважины;
- 2) сократить число режимов исследований по индикаторной кривой до трех циклов и время проведения комбинированных газогидродинамических исследований;
- 3) обрабатывать короткие недовосстановленные кривые восстановления давления.
Показана целесообразность использования рекуррентных алгоритмов адаптивной идентификации с учетом априорной информации, что позволяет обрабатывать большие объемы данных забойного давления, сократить вычислительные затраты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев З.С., Зотова Г.А. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. – М.: Недра, 1980. – 301 с.
2. Давлетбаев А.Я., Исламов Р.Р., Иващенко Д.С. Особенности построения индикаторных диаграмм при газодинамических исследованиях скважин, проведенных ускоренными методами // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 11. – С. 36–40.
3. Rawlins E.L., Schellhardt M.A. Back pressure Data on Natural Gas Wells and their Application to Production Practices. Monograph Series, vol. 7. USBM, 1936.
4. Cullender M.H. The isochronal performance method of determining the flow characteristics of gas well // Trans. AIME. – 1955. – V. 204. – P. 137–142.
5. Katz D.L. et al. Handbook of Natural gas Engineering. – New York City: McGraw Hill Book Co., Inc., 1959. – 705 p.
6. Horne R.N. Modern well test analysis. A computer-aided approach. – Palo Alto, California: Petroway, inc., 2000. – 257 p.
7. A new method of deliverability prediction by steady point in gas wells / A. Mu, Q. Liu, H. Tao, Zh. Du, K. Li, K. Xiao // Petroleum. – 2016. – V. 2. – P. 183–188.
8. Mahnaz H., Shahab G. A new fast approach for well production prediction in gas-condensate reservoirs // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 160. – P. 47–59.
9. Integrated study of gas condensate reservoir characterization through pressure transient analysis / J. Li, G. Zhao, X. Jia, W. Yuan // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2017. – V. 46. – P. 160–171.
10. Нгуен Т.Х.Ф., Сергеев В.Л. Метод идентификации индикаторной кривой при интерпретации результатов газодинамических исследований скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 12. – С. 54–59.
11. Nguyen T.H.P., Sergeev V.L., Strelnikova A.B. Adaptive interpretation of gas well deliverability tests // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 43. – № 1. URL: <http://iopscience.iop.org/1755-1315/43/1/012015> (дата обращения 11.10.2016).
12. Сергеев В.Л., Бу К.Д. К оптимизации адаптивных алгоритмов идентификации и интерпретации гидродинамических исследований с учетом влияния ствола скважины // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2016. – Т. 19. – № 3. – С. 98–102.
13. Sergeev V.L., Kalayda V.T., Polishchuk V.I. Models and Algorithms of Non-Stationary Signal Identification in Conditions of Uncertainty // International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON Proceedings, 2016. URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7491708/> (дата обращения 16.06.2016).
14. Houpert A. On the Flow of Gases in Porous Media // Revue de L'Institut Francais du Petrole. – 1959. – V. 11. – № 14. – P. 1468–1684.
15. Al-Hussainy R., Ramey Jr H.J., Crawford P.B. The Flow of Real Gases through Porous Media // J Pet Technol. – 1966. – V. 5. – № 18. – P. 624–636
16. Пантелеев А.В., Летова Т.А. Методы оптимизации в примерах и задачах. – М.: Высшая школа, 2002. – 544 с.
17. Koshel R.J. Enhancement of the downhill simplex method of optimization // International Optical Design Conference. – 2002. – V. 4832. – P. 270–282.
18. Vau B., Bourles H. Generalized convergence conditions of the parameter adaptation algorithm in discrete-time recursive identification and adaptive control // Automatica. – 2018. – V. 92. – P. 109–114.
19. Li J., Zheng Y., Lin Zh. Recursive identification of time-varying systems: Self-tuning and matrix RLS algorithms // Systems & Control Letters. – 2014. – V. 66. – P. 104–110.
20. Tikhonov A., Arsenin V. Solutions of Ill-Posed Problems. – New York: Wiley, 1977. – 258 p.

Поступила 01.03.2018 г.

Информация об авторах

Сергеев В.Л., доктор технических наук, профессор отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Нгуен Т.Х.Ф., аспирант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 519.688: 622.276

MODELS AND ALGORITHMS FOR ADAPTIVE INTERPRETATION OF COMBINED WELL TEST DATA OF INTELLIGENT WELLS

Viktor L. Sergeev¹,
SergeevVL@ignd.tpu.ru

Phuong T.H. Nguyen¹,
nguyenphuongtpu1512@gmail.com

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

The urgency of the discussed issue is caused by the need to develop models and adaptive algorithms to analyze combined well test data of intelligent wells equipped with permanent downhole gauges which allow determining the parameters of reservoirs and wells when testing in real time.

The main aim of the study is to increase the efficiency and quality of integrated systems of models (rates, bottomhole pressures, additional a priori data and expert estimates of gas reservoir parameters) with variable time-dependent parameters and algorithms for adaptive identification and interpretation of combined well test data at steady and unsteady state of well test by indicator diagram and pressure building up curve.

The methods used in the study are the theoretical and practical developments in well testing, system analysis, system identification, optimization of functions and linear algebra. For analyzing the accuracy and stability of models and algorithms of identification and interpretation the authors used the field data of well test by indicator diagram and pressure building up curve, expert estimates of reservoir pressure and filtration parameters.

Results. The analysis of the efficiency and quality of models and algorithms of identification and interpretation on the examples of processing oil and gas well test data by indicator diagram and pressure building up curve has shown that integrated systems of models and algorithms of adaptive identification and interpretation allow: determining filtration parameters and the energy state of reservoirs and wells, the number of test stages and the completion time of the test within data input process in real time; providing stability and improving accuracy of estimates of permeability, reservoir conductivity, reservoir pressure, well skin factor due to the use and correction of additional a priori data and expert reservoir pressure and reservoir filtration parameters; analyzing short poorly reconstructed bottomhole pressure building up curves after well shut in.

Key words:

System analysis, identification, interpretation, well test, indicator diagram, pressure building up curve, integrated systems of model, a priori information, gas condensate fields.

REFERENCES

1. Aliev Z.S., Zotov G.A. *Instruktsia po kompleksnomu issledovaniyu gazovykh i gazokondensatnykh plastov i skvazhin* [Instruction of complex well test of gas and gas-condensate fields]. Moscow, Nedra publ., 1980. 301 p.
2. Davletbaev A.Ya., Islamov R.R., Ivashchenko D.C. Features of IPR curves in case of modified gas well test. *Neftyanoe khozaystvo*, 2015, no. 11, pp. 36–40. In Rus.
3. Rawlins E.L., Schellhardt M.A. *Back pressure Data on Natural Gas Wells and Their Application to Production Practices*. Monograph Series, vol. 7. USBM, 1936
4. Cullender M.H. The isochronal performance method of determining the flow characteristics of gas well. *Trans. AIME*, 1955, vol. 204, pp. 137–142.
5. Katz D.L. *Handbook of Natural Gas Engineering*. New York City, McGraw Hill Book Co., Inc., 1959. 705 p.
6. Horne R.N. *Modern well test analysis. A computer-aided approach*. Palo Alto, California, Petroway, inc., 2000. 257 p.
7. Mu A., Liu Q., Tao H., Du Zh., Li K., Xiao K. A new method of deliverability prediction by steady point in gas wells. *Petroleum*, 2016, vol. 2, pp. 183–188.
8. Mahnaz H., Shahab G. A new fast approach for well production prediction in gas-condensate reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, vol. 160, pp. 47–59.
9. Li J., Zhao G., Jia X., Yuan W. Integrated study of gas condensate reservoir characterization through pressure transient analysis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, vol. 46, pp. 160–171.
10. Nguyen T.H.P., Sergeev V.L. Identification method of indicator diagram by interpreting the measured results of gas-dynamic well testing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 12, pp. 54–59. In Rus.
11. Nguyen T.H.P., Sergeev V.L., Strelnikova A.B. Adaptive interpretation of gas well deliverability tests. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, no. 1. Available at: <http://iopscience.iop.org/1755-1315/43/1/012015> (accessed 11 October 2016).
12. Sergeev V.L., Vu Q.D. Optimization of adaptive algorithms for identification and interpretation of hydrodynamics research considering wellbore storage. *Doklady Tomskovo gosudarsvennoy universiteta system upravleniya i radioelektroniki*, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 98–102. In Rus.
13. Sergeev V.L., Kalayda V.T., Polishchuk V.I. Models and Algorithms of Non-Stationary Signal Identification in Conditions of Uncertainty. *International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON Proceedings*, 2016. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7491708/> (accessed 16 June 2016).
14. Houper A. On the Flow of Gases in Porous Media. *Revue de L'Institut Francais du Petrole*, 1959, vol. 11, no. 14, pp. 1468–1684.
15. Al-Hussainy R., Ramey Jr H.J., Crawford P.B. The Flow of Real Gases through Porous Media. *J Pet Technol*, 1966, vol. 5, no. 18, pp. 624–636.
16. Pantelev A.V., Letova T.A. *Metody optimizatsii v primerakh i zadachakh* [Optimization methods in examples and problems]. Moscow, Vyshaya shkola Publ., 2002. 544 p.

17. Koshel R.J. Enhancement of the downhill simplex method of optimization. *International Optical Design Conference*, 2002, vol. 4832, pp. 270–282.
18. Vau B., Bourles H. Generalized convergence conditions of the parameter adaptation algorithm in discrete-time recursive identification and adaptive control. *Automatica*, 2018, vol. 92, pp. 109–114.
19. Li J., Zheng Y., Lin Zh. Recursive identification of time-varying systems: Self-tuning and matrix RLS algorithms. *Systems & Control Letters*, 2014, vol. 66, pp. 104–110.
20. Tikhonov A., Arsenin V. *Solutions of Ill-Posed Problems*. Wiley, New York, 1977. 258 p.

Received 01 March 2018

Information about the authors

Viktor L. Sergeev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Phuong T.H. Nguyen, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 621.643.001:536.2

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЗОНАХ РАЗМЕЩЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ТЕПЛОПРОВОДОВ НА ИХ ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ И ТЕПЛОВЫЕ ПОТЕРИ

Половников Вячеслав Юрьевич,
polov@tpu.ru

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых подходов к анализу тепловых режимов и тепловых потерь подземных трубопроводов и подтверждается основными положениями Энергетической стратегии России на период до 2030 г. Подземные трубопроводы широко используются при транспортировке жидкостей в различных областях, например, таких как водоснабжение и теплоснабжение, нефтепроводы и газопроводы, технологические трубопроводы промышленных предприятий. При проектировании систем такого рода необходимо учитывать нестационарность теплообмена между грунтом и подземным трубопроводом, что во многих случаях оказывает существенное влияние на экономичность транспортировки энергоносителей.

Цель: численный анализ нестационарных тепловых режимов и тепловых потерь подземных теплопроводов и исследование температурных полей и закономерностей нестационарного теплопереноса в зонах размещения подземных бесканальных трубопроводов.

Объекты: типичные для систем транспортировки энергоносителей подземные двухтрубные бесканальные трубопроводы. Трубопроводы изолированы пенополиуретаном и защитным покровным гидроизоляционным слоем из полиэтилена. Температуры на внутренней поверхности труб равны среднегодовым температурам энергоносителей в подающих и обратных трубопроводах водяных тепловых сетей при их работе по температурному графику 95/70 °С. Сезонное изменение температуры окружающей среды вычислялось по закону простого гармонического колебания. Исследования проводились для климатических условий г. Томск. Средний коэффициент теплоотдачи на поверхности раздела «грунт – окружающая среда» составлял 5 Вт/(м²·К).

Методы: численное решение задач теплопереноса методом конечных элементов с использованием аппроксимации Галеркина, неравномерной конечно-элементной сетки, количество элементов которой выбирается из условий сходимости решения, гущение сетки проводится методом Делоне.

Результаты. Установлены масштабы тепловых потерь и закономерности нестационарного теплопереноса в зонах размещения подземных бесканальных трубопроводов. Показана необходимость учета нестационарности теплопереноса в зоне размещения подземных теплопроводов при прогностическом моделировании их тепловых режимов и тепловых потерь. Нестационарность теплопереноса в зоне размещения подземных тепловых сетей может оказать заметное влияние, например, в тех случаях, когда в зоне теплового влияния подземных трубопроводов расположены смежные коммуникации или инженерные сооружения.

Ключевые слова:

Системы транспортировки тепловой энергии, подземные трубопроводы, тепловые потери, математическое моделирование, нестационарный теплоперенос.

Введение

Современные системы централизованного теплоснабжения объединяют передовые технологии оперативного регулирования тепловых режимов и минимизации эксплуатационных затрат [1]. Основные преимущества современных сетей централизованного теплоснабжения заключаются в их высокой энергоэффективности [2] и низких выбросах парниковых газов [3]. Повсеместный рост потребности энергии, необходимость повышения энергобезопасности, высокая стоимость энергии и ряд экологических факторов стали причинами того, что в последние годы заметно выросло количество сетей централизованного теплоснабжения во всем мире [2].

Развитие систем централизованного теплоснабжения неразрывно связано с исследованиями тепловых режимов и тепловых потерь тепловых сетей. Исследования большой группы авторов [4–10] показывают, что высокая степень детализации анализа основных физических процессов даже для таких относительно простых систем, как теплопроводы (и процессы тепло- и массопереноса в

них), может создать объективные предпосылки для повышения энергоэффективности работы технологических устройств и систем, предназначенных для производства, транспорта, распределения и использования теплоты. Учет комплекса взаимосвязанных факторов и процессов, оказывающих существенное влияние на уровень тепловых потерь [4–10], позволяет на стадии проектирования или реконструкции тепловых сетей минимизировать потери тепловой энергии и продолжительности переходных процессов, и, следовательно, заметно повысить энергоэффективность транспортировки теплоносителей.

Известно, что численные методы решения задач тепло- и массопереноса в конструкциях и зонах размещения тепловых сетей обеспечивают достаточно точное прогнозирование тепловых режимов и тепловых потерь рассматриваемых систем [4, 11]. При этом можно использовать как коммерческие программные комплексы [5, 6, 8], так и оригинальные программные коды, написанные на высокоуровневых языках программирования [7, 9, 10].

Стационарные модели теплового состояния тепловой сети широко используются при прогностическом моделировании [12–14] и оптимизации работы сетей теплоснабжения [15, 16]. Однако такие модели [9, 12–16] не описывают переходные процессы, которые при определенных условиях [10, 17–20] могут оказывать существенное влияние на интенсификацию тепловых потерь рассматриваемых объектов.

Целью данной работы является численный анализ влияния нестационарности процессов теплопереноса в зонах размещения подземных теплопроводов на их тепловые режимы и тепловые потери.

Постановка задачи

Рассматривается типичная бесканальная прокладка тепловой сети – трубопроводы, изолированные пенополиуретаном и защитным покровным гидроизоляционным слоем из полиэтилена [9]. Схематическое изображение области решения приведено на рис. 1 и соответствует области решения для задачи, описанной в [9]. Для рассматриваемой области (рис. 1) решается двумерная нестационарная задача теплопереноса в системе «подземный бесканальный теплопровод – окружающая среда».

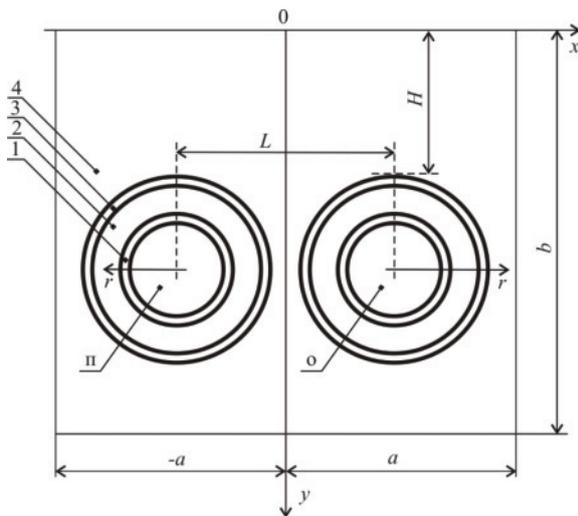


Рис. 1. Схема области решения: 1 – металлическая стенка трубы; 2 – теплоизоляционный слой; 3 – слой гидроизоляции; 4 – грунт; п, о – подающий и обратный теплопроводы; H – расстояние от поверхности грунта до верхних точек слоев гидроизоляции; L – расстояние между осями трубопроводов; a, b – размеры области решения

Fig. 1. Scheme of solution region: 1 is the pipe metal wall; 2 is the heat-insulating layer; 3 is the waterproofing layer; 4 is the soil; п, о are the supply and return heat pipes; H is the distance from the soil surface to the upper points of the waterproofing layers; L is the distance between the axes of the pipes; a, b are the sizes of the solution region

Математическая модель

Математическая постановка задачи для рассматриваемой области решения (рис. 1) будет описываться нестационарными уравнениями теплопровод-

ности в цилиндрической системе координат для стенок труб, теплоизоляционных и гидроизоляционных слоев подающего и обратного трубопроводов:

$$C_i \rho_i \frac{\partial T_{i,n}}{\partial \tau} = \lambda_i \left(\frac{\partial^2 T_{i,n}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{i,n}}{\partial r} \right), \quad i = 1-3, \quad (1)$$

$$C_i \rho_i \frac{\partial T_{i,o}}{\partial \tau} = \lambda_i \left(\frac{\partial^2 T_{i,o}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{i,o}}{\partial r} \right), \quad i = 1-3; \quad (2)$$

в грунте нестационарным уравнением теплопроводности в декартовой системе координат:

$$C_4 \rho_4 \frac{\partial T_4}{\partial \tau} = \lambda_4 \left(\frac{\partial^2 T_4}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_4}{\partial y^2} \right). \quad (3)$$

В начальный момент времени температура в рассматриваемой области решения являлась постоянной и известной величиной:

$$T_i = T_n = \text{const}, \quad i=1-4, \quad \tau=0. \quad (4)$$

При постановке задачи принималось, что во время отопительного периода на внутренних поверхностях труб подающего и обратного трубопроводов поддерживается постоянная температура, равная температуре теплоносителя в трубе:

$$T_{1,n,o} = T_{n,o} = \text{const}, \quad 0 < \tau \leq \tau_{oc}, \quad (5)$$

а в межотопительный период на внутренней поверхности труб тепловой поток был равен нулю:

$$\frac{\partial T_{1,n,o}}{\partial r} = 0, \quad \tau_{oc} < \tau \leq \tau_0. \quad (6)$$

На границах между цилиндрическими слоями реализуются условия идеального теплового контакта:

$$\lambda_i \frac{\partial T_{i,n,o}}{\partial r} = \lambda_j \frac{\partial T_{j,n,o}}{\partial r}, \quad T_{i,n,o} = T_{j,n,o}, \quad i, j=1-3; \quad i \neq j; \quad \tau > 0. \quad (7)$$

Граничные условия для грунта в местах закладки подающего и обратного теплопроводов имеют следующий вид:

$$\lambda_3 \frac{\partial T_{3,n,o}}{\partial r} = \lambda_4 \frac{\partial T_{4,n,o}}{\partial r}, \quad T_{3,n,o} = T_{4,n,o}; \quad (8)$$

при условии, что $\tau > 0$

$$\frac{L}{2} - R_3 \leq x \leq \frac{L}{2} + R_3; \quad H \leq y \leq H + 2R_3;$$

$$R_3^2 = \left(\frac{L}{2} + R_3 - x \right)^2 + (y - H)^2.$$

На левой и правой границах рассматриваемой системы (рис. 1) градиенты температур в грунте равны нулю:

$$\frac{\partial T_4}{\partial x} = 0, \quad \text{при } \tau > 0. \quad (9)$$

На поверхности раздела «грунт – окружающая среда» реализуются условия конвективного теплообмена:

$$-\lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial y} = \alpha (T_{4,b} - T_5(\tau)), \quad \text{при } y=0, \quad \tau > 0. \quad (10)$$

На нижней поверхности градиент температуры равен нулю:

$$\frac{\partial T_4}{\partial y} = 0, \text{ при } y=b, \tau > 0. \quad (11)$$

Обозначения: T – температура, К; x, y, r – координаты, м; τ – время, с; τ_{oc} – длительность отопительного периода, с; τ_0 – время расчета, с; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); C – теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность кг/м³; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); R_3 – внешняя поверхность теплопровода; 1–4 – номера областей расчета (рис. 1); 5 – окружающая среда; п, о – подающий и обратный трубопроводы; н – начальный момент времени; в – верхняя граница.

Метод решения и исходные данные

Задача (1)–(11) по аналогии с [9] решена методом конечных элементов с использованием аппроксимации Галеркина [21]. Исследования проводились на неравномерной конечно-элементной сетке. Их количество выбиралось из условий сходимости решения; сгущение сетки проводилось методом Делоне [21].

Основное отличие задачи (1)–(11) от задачи, описанной в [9], заключается в учете начального распределения температур, периодической работы теплопроводов и зависимости температуры окружающей среды T_5 от времени. Сезонное изменение температуры окружающей среды вычислялось по закону простого гармонического колебания [10]:

$$T_5(\tau) = A \sin\left(\frac{\pi\tau}{\tau_0}\right),$$

где A – амплитуда колебания температуры наружного воздуха, К [22, 23].

Предполагалось, что регулирование тепловой нагрузки в сети осуществляется количественным способом, а температуры внутренних поверхностей трубопроводов в отопительном периоде равны $T_n=338$ К и $T_o=323$ К (температурный график 95/70 °С [22]). Амплитуда колебания температуры наружного воздуха при исследовании нестационарных тепловых режимов подземных теплопроводов принималась как разница между наивысшей и самой низкой температурами за год [23], а при решении стационарной задачи температура окружающей среды принималась равной средней температуре воздуха за отопительный период – 264,2 К [22]. Исследования проводились для климатических условий г. Томск (табл. 1). Условно предполагалось, что отопительный период начинается в сентябре и заканчивается в апреле (табл. 1). Начальное распределение температур в рассматриваемой области решения (рис. 1) принималось равным $T_n=282,2$ К и соответствовало значению температуры окружающей среды в начале отопительного периода. Средний коэффициент теплоотдачи на поверхности раздела «грунт – окружающая среда» составлял 5 Вт/(м²·К).

Таблица 1. Среднемесячная температура воздуха для г. Томск [23]

Table 1. Average monthly air temperature for Tomsk [23]

Месяц Month	Сентябрь/September	Октябрь/October	Ноябрь/November	Декабрь/December	Январь/January	Февраль/February	Март/March	Апрель/April	Май/May	Июнь/June	Июль/July	Август/August
Температура воздуха, К Air temperature, K	282,2	274,0	262,6	255,5	253,8	256,3	262,9	272,9	281,6	288,3	291,3	288,1

При проведении численного моделирования в соответствии с [9] использовалась расчетная область размерами $b=-6$ м в глубину и $a=\pm 5$ м в стороны от оси симметрии (рис. 1). Исследования проводились для трубопроводов, конфигурация которых полностью соответствует описанной в [9]: диаметр условного прохода трубопроводов 600 мм, изготовлены из стали 10 (толщина стенки 8 мм), тепловая изоляция – пенополиуретан (толщина 40 мм), покровный слой – полиэтилен (2 мм). Расстояние от поверхности грунта до верхних точек слоев гидроизоляции принималось равным $H=2$ м, а между осями трубопроводов составляло $L=1,3$ м (рис. 1).

В табл. 2 приведены значения [24] теплопроводности (λ), теплоемкости (C) и плотности (ρ) грунта, стенки трубы, тепловой и гидроизоляции, использовавшиеся при проведении численных исследований.

Таблица 2. Теплофизические характеристики [24]

Table 2. Thermophysical characteristics [24]

Материал Material	Покровный слой Cover layer	Тепловая изоляция Thermal insulation	Стенка трубы Pipe wall	Грунт Soil
λ , Вт/(м·К) W/(m·K)	0,33	0,033	50,2	1,3
C , Дж/(кг·К) J/(kg·K)	2200	1470	462	959
ρ , кг/м ³ kg/m ³	920	50	7700	1700

Результаты численного моделирования

Основные результаты численного анализа нестационарных тепловых режимов и тепловых потерь подземных бесканальных трубопроводов приведены на рис. 2–4.

Обоснованность и достоверность результатов исследований следует из проведенных проверок используемых методов на сходимость и устойчивость решений на множестве сеток, выполнения условий баланса энергии на границах области расчета, а также подтверждается хорошим качественным согласованием полученных результатов с известными данными других авторов, например

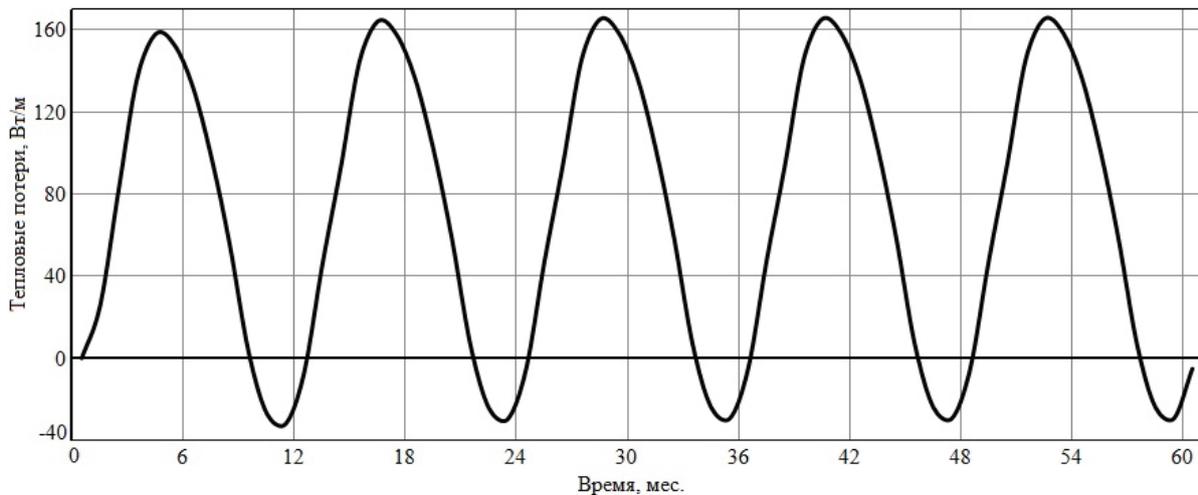


Рис. 2. Изменение тепловых потерь подземного бесканального теплопровода во времени

Fig. 2. Change in thermal losses of an underground non-channel heat pipe in time

[4–8, 10]. Относительная погрешность расчетов во всех вариантах численного анализа не превышала 0,2 %, что является приемлемым при анализе тепловых режимов и тепловых потерь подземных трубопроводов.

На рис. 2 приведена характерная зависимость тепловых потерь от времени для подземного теплопровода рассматриваемой конфигурации (рис. 1). Исследования проводились для промежутка времени, равного пяти годам эксплуатации тепловой сети. Первое распределение температур в рассматриваемой области решения соответствовало условию (4), а в начале каждого последующего отопительного периода за начальное распределение температур принималось температурное поле в грунте и изоляционных конструкциях теплопроводов в конце предшествующего межотопительного сезона.

Результаты численного моделирования потерь тепловой энергии подземных бесканальных трубопроводов с учетом изменения температуры окружающей среды во времени, приведенные на рис. 2, свидетельствуют об ожидаемом циклическом изменении тепловых потерь в зависимости от значений температур наружного воздуха (табл. 1) при фиксированных температурах теплоносителей в трубах (количественное регулирование тепловой нагрузки).

Максимальный диапазон изменения тепловых потерь рассматриваемой системы (рис. 1) составляет 197,71 Вт/м от 165,54 Вт/м в декабре и до минус 32,17 Вт/м в июле. При решении стационарной задачи теплопереноса для теплопровода с аналогичной конфигурацией и условиями эксплуатации тепловые потери составили 105,4 Вт/м, что хорошо согласуется с результатами исследования [9].

«Отрицательные» тепловые потери (теплоприток) наблюдаются в летний период и объясняются отсутствием теплового потока от трубопроводов в межотопительный период и нагревом грунта от

внешней среды. По результатам численного моделирования было установлено, что средняя температура грунта в рассматриваемой области решения в конце межотопительного периода пятого года эксплуатации составляет: на поверхности 288 К, на глубине 1 м – 287,5 К, а на глубине 6 м – 285,5 К. Такое распределение температур объясняется не только наличием теплового потока от внешней среды, но и в большей степени влиянием тепловой инерции грунта, в котором в отопительный период находились «разогретые» трубопроводы системы теплоснабжения.

Анализ результатов численного моделирования (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что начальные условия эксплуатации подземных бесканальных трубопроводов оказывают влияние на тепловые потери только в первый год работы тепловой сети и могут быть исключены из рассмотрения при прогностическом моделировании длительных периодов эксплуатации подземных трубопроводов.

На рис. 3–5, в качестве примеров, приведены типичные температурные поля в зоне прокладки бесканальных теплопроводов в первый, второй и третий годы эксплуатации для последнего дня работы в январе месяце.

Распределения температур в рассматриваемой области решения свидетельствуют о том, что изотермические линии (рис. 3–5) сгущаются непосредственно над подземными трубопроводами и более разрежены при удалении от них, что соответствует представлениям о процессах теплопроводности и качественно согласуется с результатами предыдущих исследований [9]. Рис. 3–5 наглядно демонстрируют существенное изменение температурного поля во времени в первые два года эксплуатации тепловой сети (рис. 3, 4). Начиная с третьего года работы подземных теплопроводов (рис. 5) изменение поля температур в рассматриваемой области решения в фиксированные моменты времени является незначительным. Необходимо от-

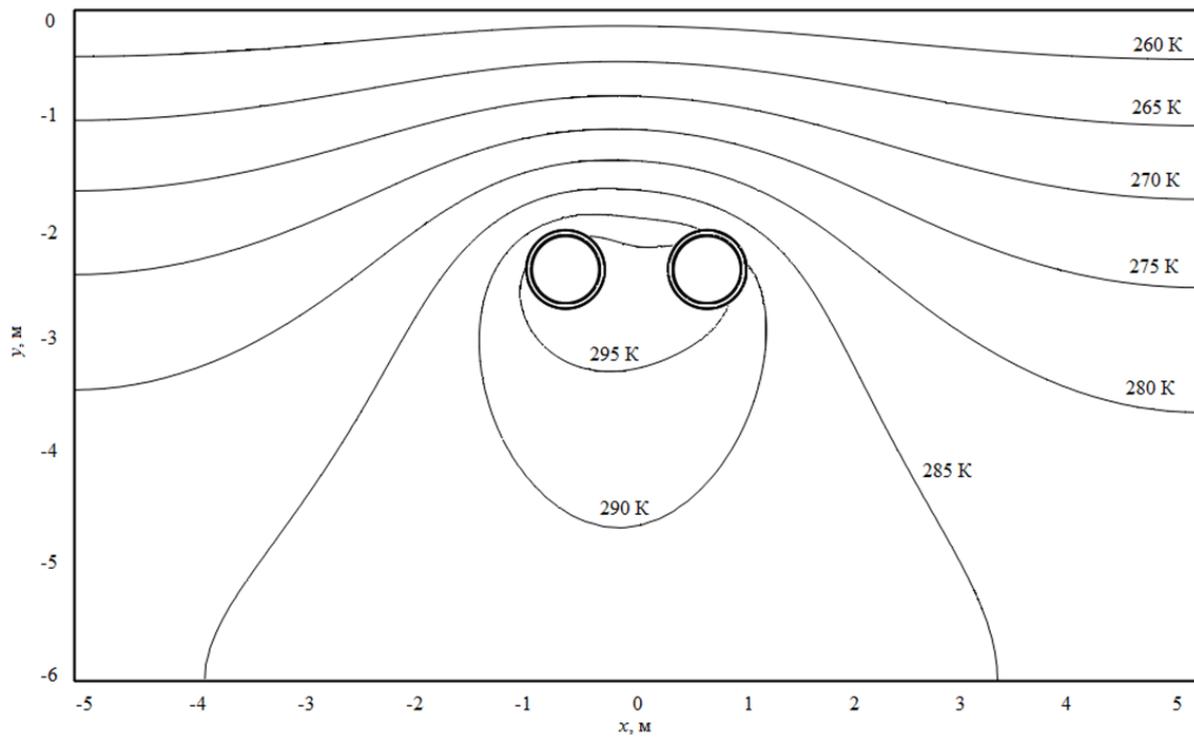


Рис. 3. Типичное температурное поле в зоне прокладки подземных трубопроводов (первый год эксплуатации)

Fig. 3. Typical temperature field in the zone of laying underground pipelines (the first year of operation)

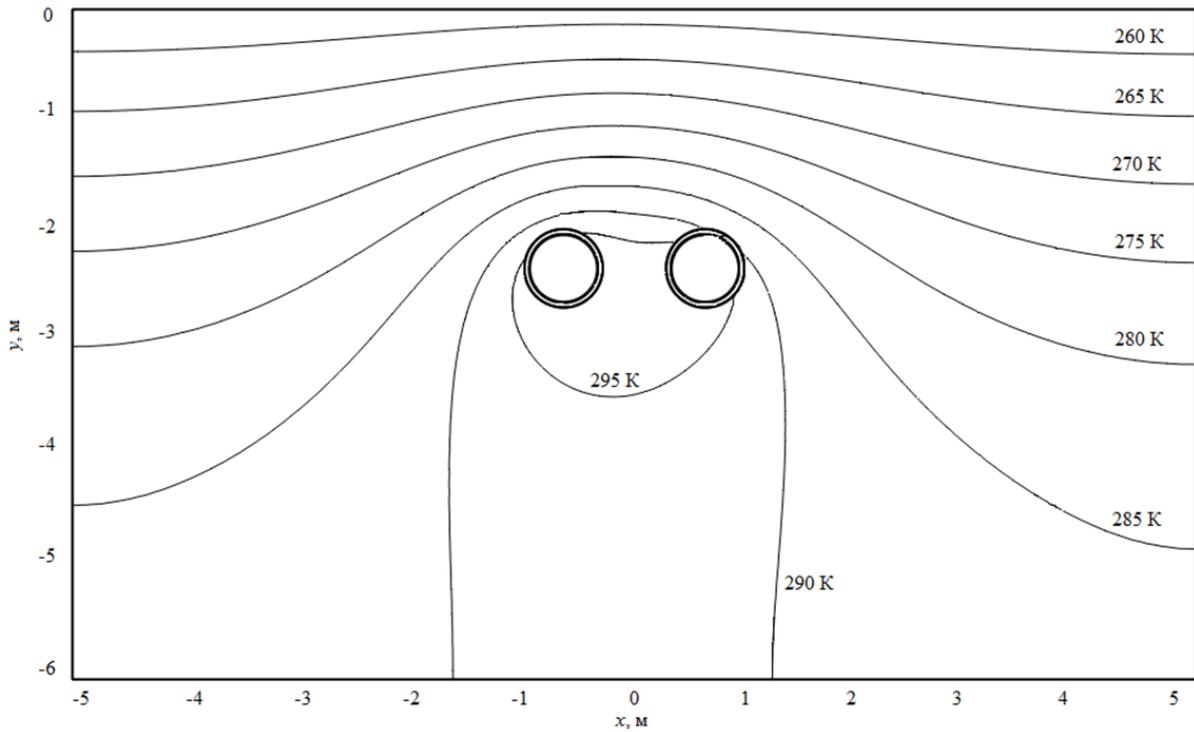


Рис. 4. Типичное температурное поле в зоне прокладки подземных трубопроводов (второй год эксплуатации)

Fig. 4. Typical temperature field in the zone of laying underground pipelines (the second year of operation)

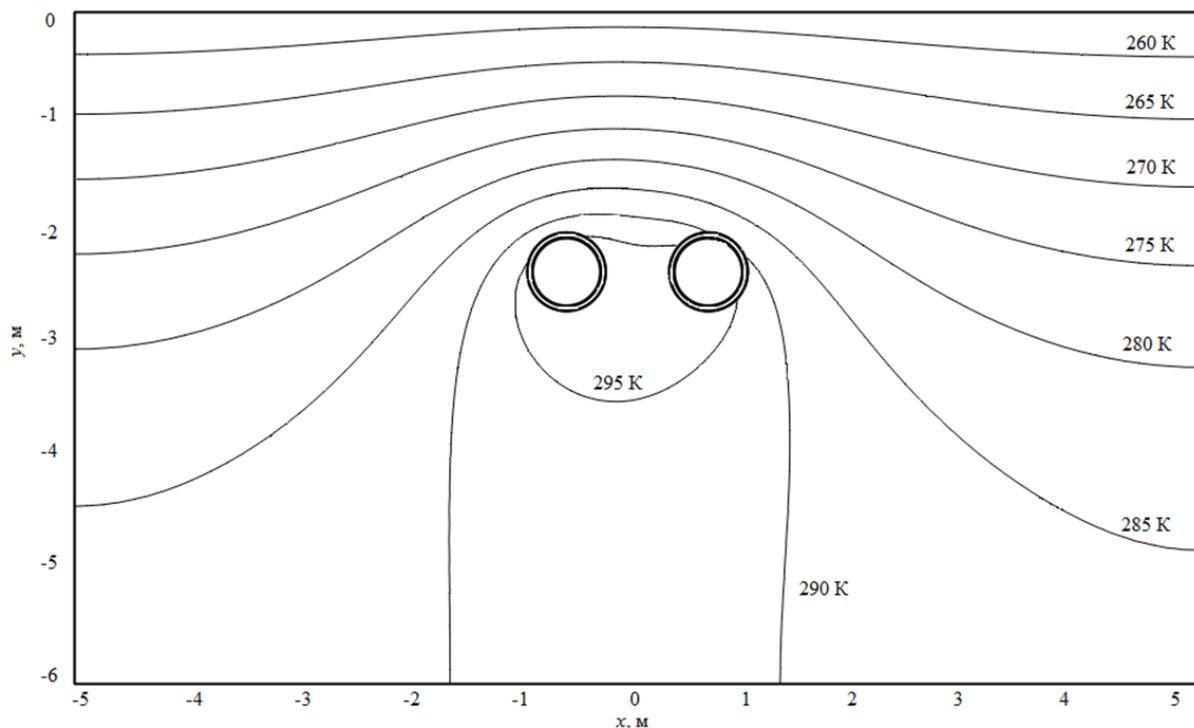


Рис. 5. Типичное температурное поле в зоне прокладки подземных трубопроводов (третий год эксплуатации)

Fig. 5. Typical temperature field in the zone of laying underground pipelines (the third year of operation)

метить, что в течение отопительного сезона из-за влияния переменной во времени температуры окружающей среды наблюдаются заметные изменения температурного поля грунта в месте прокладки подземных трубопроводов. Годовое смещение одноименных изотермических линий составляет от полуметра и более и увеличивается с уменьшением глубины.

Таким образом, тепловые режимы подземных трубопроводов являются существенно нестационарными и должны учитываться при прогностическом моделировании работы теплопроводов. Нестационарность теплопереноса в зоне размещения подземных тепловых сетей может оказать заметное влияние, например, в тех случаях, когда в зоне

теплового влияния подземных трубопроводов расположены смежные коммуникации или инженерные сооружения.

Заключение

Установлены масштабы тепловых потерь и закономерности нестационарного теплопереноса в зонах размещения подземных бесканальных трубопроводов.

Показана необходимость учета нестационарности теплопереноса в зоне размещения подземных теплопроводов при прогностическом моделировании их тепловых режимов и тепловых потерь.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00229-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Optimization modeling for smart operation of multi-source district heating with distributed variable-speed pumps / H. Wang, H. Wang, Zh. Haijian, T. Zhu // *Energy*. – 2017. – V. 138. – P. 1247–1262.
2. Duquette J., Rowe A., Wild P. Thermal performance of a steady state physical pipe model for simulating district heating grids with variable flow // *Applied Energy*. – 2016. – V. 178. – P. 383–393.
3. Rezaie B., Rosen M. District heating and cooling: review of technology and potential enhancements // *Applied Energy*. – 2012. – V. 93. – P. 2–10.
4. Thermal transient prediction of district heating pipeline: Optimal selection of the time and spatial steps for fast and accurate calculation / Y. Wang, S. Youa, H., Zhanga X. Zhenga, W. Zhenga, Q. Miao, G. Luc // *Applied Energy*. – 2017. – V. 206. – P. 900–910.
5. Soil thermal conductivity prediction for district heating pre-insulated pipeline in operation / M. Perpar, Z. Rek, S. Bajric, I. Zun // *Energy*. – 2012. – V. 44. – P. 197–210.
6. Three-dimensional numerical model of heat losses from district heating network pre-insulated pipes buried in the ground / J. Danielewicz, B. Sniechowska, M.A. Sayegh, N. Fidorow, H. Jouhara // *Energy*. – 2016. – V. 108. – P. 172–184.
7. Ertürk M. Optimum insulation thicknesses of pipes with respect to different insulation materials, fuels and climate zones in Turkey // *Energy*. – 2016. – V. 113. – P. 991–1003.
8. Gabrielaitiene I., Böhm B., Sunden B. Evaluation of Approaches for Modeling Temperature Wave Propagation in District Heating Pipelines // *Heat Transfer Engineering*. – 2008. – V. 29. – № 1. – P. 45–56.

9. Половников В.Ю. Тепловые режимы и тепловые потери подземных трубопроводов с учетом реальных условий теплообмена на внешнем контуре взаимодействия // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 124–131.
10. Акимов М.П., Мордовской С.Д., Старостин Н.П. Определение толщины теплоизоляции и заглубления подземного трубопровода теплоснабжения в многолетнемерзлых грунтах // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 2 (46). – С. 14–23.
11. Benonysson A., Bøhm B., Ravn H.F. Operational optimization in a district heating system // Energy Conversion and Management. – 1995. – V. 36. – № 5. – P. 297–314.
12. Liu X., Wu J., Jenkins N., Bagdanavicius A. Combined analysis of electricity and heat networks // Applied Energy. – 2016. – V. 162. – P. 1238–1250.
13. Pan Z., Guo Q., Sun H. Interactions of district electricity and heating systems considering time-scale characteristics based on quasi-steady multi-energy flow // Applied Energy. – 2016. – V. 167. – P. 230–243.
14. Dalla R.A., Li H., Svendsen S. Method for optimal design of pipes for low energy district heating, with focus on heat losses // Energy. – 2011. – V. 36. – № 5. – P. 2407–2418.
15. Sartor K., Quoilin S., Dewallef P. Simulation and optimization of a CHP biomass plant and district heating network // Applied Energy. – 2014. – V. 130. – P. 474–483.
16. Fang T., Lahdelma R. Genetic optimization of multi-plant heat production in district heating networks // Applied Energy. – 2015. – V. 159. – P. 610–619.
17. Bøhm B. Experimental determination of heat losses from buried district heating pipes in normal operation // Heat Transfer Engineering. – 2001. – V. 22. – № 3. – P. 41–51.
18. Janssen H., Carmeliet J., Hens H. The influence of soil moisture transfer on building heat loss via the ground // Building and Environment. – 2004. – V. 39. – № 7. – P. 825–836.
19. Bøhm B. On transient heat losses from buried district heating pipes // International Journal of Energy Research. – 2000. – V. 24. – № 15. – P. 1311–1334.
20. Verda V., Colella F. Primary energy savings through thermal storage in district heating networks // Energy. – 2011. – V. 36. – № 7. – P. 4278–4286.
21. Garcia A.L. Numerical methods for physics. – San Jose CA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. – 432 с.
22. Соколов Е.Я. Теплофикация и тепловые сети. – М.: Изд-во МЭИ, 2001. – 472 с.
23. СНиП 2.01.01–82. Строительная климатология и геофизика. – М.: Стройиздат, 1983. – 57 с.
24. Гува А.Я. Краткий теплофизический справочник. – Новосибирск: Сибвузиздат, 2002. – 300 с.

Поступила 7.03.2018 г.

Информация об авторах

Половников В.Ю., кандидат технических наук, доцент Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDK 621.643.001:536.2

NUMERICAL ANALYSIS OF NONSTATIONARY HEAT TRANSFER INFLUENCE IN THE ZONES OF UNDERGROUND THERMAL PIPELINES ON THEIR THERMAL REGIMES AND HEAT LOSSES

Viacheslav Yu. Polovnikov,

polov@tpu.ru

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

The relevance of the research is caused by the need to develop new approaches to the study of thermal regimes and thermal losses of underground pipelines and it is confirmed by the main provisions of the Energy Strategy of Russia for the period up to 2030. Underground pipelines are widely used for liquid transportation in various areas, for example, water supply and heat supply, oil pipelines and gas pipelines, technological pipelines of industrial enterprises. When designing an underground piping system, it is necessary to take into account nonstationary heat exchange between the ground and the underground pipeline. In many cases this impacts significantly the economics of transportation of energy carriers.

The main aim of the research is a numerical analysis of nonstationary thermal conditions and heat losses of underground channel-free pipelines and investigation of temperature fields and patterns of nonstationary heat transfer in the areas of placement of underground non-channel pipelines.

Objects of the research are the typical for energy transportation system underground two-pipe ductless pipelines. Pipelines are insulated with polyurethane foam and protective covering waterproofing layer made of polyethylene. Temperature of energy carriers is equal to the average annual temperature of the energy carriers in the supply and return pipelines of the water heating networks during their operation according to the temperature schedule 95/70 °C. The seasonal change in the ambient temperature was calculated according to the law of a simple harmonic oscillation. The investigations were carried out for the climatic conditions of Tomsk. The average heat transfer coefficient at the ground-to-environment interface was 5 W/(m²·K).

Methods: numerical solution of heat transfer problems by the finite element method using the Galerkin approximation, non-uniform finite element mesh, the number of elements of mesh is chosen from the conditions of convergence of the solution; the grid is thickened by the Delaunay method.

Results. Scales of heat losses and regularities of nonstationary heat transfer in the zones of underground non-channel pipelines were established. The paper demonstrates the need to take into account the nonstationarity of heat transfer in the zone of underground heat pipes with predictive modeling of their thermal regimes and heat losses. Nonstationary heat transfer in the zone of underground heating networks can have a significant effect, for example, in cases where adjacent communications or engineering facilities are located in the zone of thermal influence of underground pipelines.

Key words:

Thermal energy transportation system, underground pipelines, heat losses, mathematical modeling, nonstationary heat transfer.

The research was financially supported by the RFBR within the scientific project no. 16–08–00229-a.

REFERENCES

1. Wang H., Wang H., Haijian Zh., Zhu T. Optimization modeling for smart operation of multi-source district heating with distributed variable-speed pumps. *Energy*, 2017, vol. 138, pp. 1247–1262.
2. Duquette J., Rowe A., Wild P. Thermal performance of a steady state physical pipe model for simulating district heating grids with variable flow. *Applied Energy*, 2016, vol. 178, pp. 383–393.
3. Rezaie B., Rosen M. District heating and cooling: review of technology and potential enhancements. *Applied Energy*, 2012, vol. 93, pp. 2–10.
4. Wang Y., You S., Zhanga H., Zhenga X., Zhenga W., Miaoa Q., Luc G. Thermal transient prediction of district heating pipeline: Optimal selection of the time and spatial steps for fast and accurate calculation. *Applied Energy*, 2017, vol. 206, pp. 900–910.
5. Perpar M., Rek Z., Bajric S., Zun I. Soil thermal conductivity prediction for district heating pre-insulated pipeline in operation. *Energy*, 2012, vol. 44, pp. 197–210.
6. Danielewicz J., Sniechowska B., Sayegh M.A., Fidorow N., Jouhara H. Three-dimensional numerical model of heat losses from district heating network pre-insulated pipes buried in the ground. *Energy*, 2016, vol. 108, pp. 172–184.
7. Ertürk M. Optimum insulation thicknesses of pipes with respect to different insulation materials, fuels and climate zones in Turkey. *Energy*, 2016, vol. 113, pp. 991–1003.
8. Gabrielaitiene I., Bøhm B., Sunden B. Evaluation of Approaches for Modeling Temperature Wave Propagation in District Heating Pipelines. *Heat Transfer Engineering*, 2008, vol. 29, no. 1, pp. 45–56.
9. Polovnikov V.Yu. Thermal regimes and thermal losses of underground pipelines in real heat exchange on the outer interaction boundary. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 124–131. In Rus.
10. Akimov M.P., Mordovskoy S.D., Starostin N.P. Calculating thermal insulation thickness and embedment depth of underground heat supply pipeline for permafrost soils. *Magazine of Civil Engineering*, 2014, vol. 46, no. 2, pp. 14–23. In Rus.
11. Benonysson A., Bøhm B., Ravn H.F. Operational optimization in a district heating system. *Energy Conversion and Management*, 1995, vol. 36, no. 5, pp. 297–314.
12. Liu X., Wu J., Jenkins N., Bagdanavicius A. Combined analysis of electricity and heat networks. *Applied Energy*, 2016, vol. 162, pp. 1238–1250.
13. Pan Z., Guo Q., Sun H. Interactions of district electricity and heating systems considering time-scale characteristics based on quasi-steady multi-energy flow. *Applied Energy*, 2016, vol. 167, pp. 230–243.
14. Dalla R.A., Li H., Svendsen S. Method for optimal design of pipes for low energy district heating, with focus on heat losses. *Energy*, 2011, vol. 36, no. 5, pp. 2407–2418.

15. Sartor K, Quoilin S, Dewalle P. Simulation and optimization of a CHP biomass plant and district heating network. *Applied Energy*, 2014, vol. 130, pp. 474–483.
16. Fang T., Lahdelma R. Genetic optimization of multi-plant heat production in district heating networks. *Applied Energy*, 2015, vol. 159, pp. 610–619.
17. Bøhm B. Experimental determination of heat losses from buried district heating pipes in normal operation. *Heat Transfer Engineering*, 2001, vol. 22, no. 3, pp. 41–51.
18. Janssen H., Carmeliet J., Hens H. The influence of soil moisture transfer on building heat loss via the ground. *Building and Environment*, 2004, vol. 39, no. 7, pp. 825–836.
19. Bøhm B. On transient heat losses from buried district heating pipes. *International Journal of Energy Research*, 2000, vol. 24, no. 15, pp. 1311–1334.
20. Verda V., Colella F. Primary energy savings through thermal storage in district heating networks. *Energy*, 2011, vol. 36, no. 7, pp. 4278–4286.
21. Garcia A.L. *Numerical methods for physics*. San Jose CA, CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. 432 p.
22. Sokolov E.Ya. *Teplofikatsiya i teplovye seti* [District heating and heat networks]. Moscow, MEI Publ., 2001. 472 p.
23. *SNiP 2.01.01–82. Stroitel'naya klimatologiya i geofizika* [Building regulations 2.01.01–82. Building Climatology and Geophysics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1983. 57 p.
24. Guva A.Ya. *Kratkiy teplofizicheskiy spravochnik* [Brief thermophysical reference book]. Novosibirsk, Sibvuzizdat Publ., 2002. 300 p.

Received: 7 March 2018.

Information about the authors

Viacheslav Yu. Polovnikov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 553.04:553.314:553:611

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ БАКЧАРСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ, РОССИЯ)

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович¹,
akm@tpu.ru

Рева Игорь Витальевич¹,
igor_1993@mail.ru

Стеблецов Максим Дмитриевич¹,
boss.stblecov@mail.ru

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

Актуальность исследования. Приводится анализ и оценка комплексных ресурсов Бакчарского месторождения, которое до настоящего времени считалось исключительно железорудным месторождением морских оолитовых железняков. Изученные второстепенные минеральные продукты могут быть предметом добычи для первоочередной окупаемости объекта.

Основная цель работы заключалась в качественной и количественной оценке потенциальных попутных минеральных компонентов Бакчарского месторождения.

Использовались следующие аналитические методы: оптическая микроскопия и петрографический анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ.

В результате проведенных исследований получены следующие основные выводы. Ресурсы глауконита на месторождении составляют около 800 млн т. В пределах западного детально разведанного участка площадью 5 км² ресурсы глауконита оцениваются в 34 млн т при среднем содержании 27,8 %, из которых 4,6 млн т составляют глауконитолиты, 18,1 млн т – глауконитовые песчаники и 11,3 млн т – глауконит-шамозит-гетитовые ооидовые железняки. Туронские песчаные алевролиты ипатовской свиты обогащены магнетитом и ильменитом при их суммарном среднем содержании в породе 15,2 %. Наличие этих минералов обеспечивает высокий магнитный сигнал (магнитная восприимчивость) отложений: 113,4...295,7·10⁻⁵ ед. Си. (первый и второй кварталы, соответственно). Ресурсы магнетита и ильменита по 13 пересечениям в пределах западного участка месторождения составляют около 2,75 млн т. Из этих ресурсов на долю TiO₂ приходится около 815 тыс. т (при среднем содержании TiO₂ 29,6 %), а на долю Fe₂O₃ – 934,9 тыс. т (при среднем содержании Fe₂O₃ 34 %). Тектурные особенности описанных пород (слабая цементация) позволяют рекомендовать скважинную гидродобычу как метод первоочередной разработки как глауконитовых залежей, так и магнетит-ильменитового пласта.

Ключевые слова:

Попутные компоненты, Бакчарское месторождение, глауконит, магнетит, ильменит, ресурсы, Западная Сибирь.

Введение

Бакчарское месторождение железа было открыто в 1957 г. поисковой партией Западно-Сибирского управления [1] и уже более 60-ти лет является предметом научных исследований и геологических споров. Среди них особое внимание заслуживают работы А.А. Бабина, И.В. Николаевой, Н.Х. Белоус, А.Н. Кондакова, М.П. Нагорского, Ю.П. Казанского [1, 2]. В глобальной повестке Бакчарское месторождение – это эталонный объект одного из самых распространенных типов железных руд – осадочных морских месторождений. К этому же типу относятся такие известные объекты, как Лотарингский бассейн (Франция, Германия, Бельгия и Люксембург), вабановские толщи в Ньюфаундленде (Канада), силурийская Клинтонская группа Центральных и Южных Аппалачей (США), Аятское месторождение (Казахстан), Керченский бассейн (Россия) и пр. Природа колоссального количества железа в осадочных морских месторождениях до сих пор остается предметом научных дискуссий

[3–14]. Отличительными особенностями этих месторождений является приуроченность руд к шельфовым фациям эпиконтинентальных морей, оолитовая или ооидовая структура, гетит-шамозит-сидеритовый минеральный состав [15] и высокие общие запасы железа.

Ресурсы железа на Бакчарском месторождении оцениваются в 28 млрд т [1, 16]. Хотя это только часть гигантского Западно-Сибирского железорудного бассейна, ресурсы которого по оценке ведущих экспертов составляют около 400 млрд т [1]. Однако, несмотря на такие впечатляющие цифры, разработка Бакчарского месторождения является в большей степени мифом, нежели долгосрочной перспективой. Последнее связано со следующими основными проблемами: (1) сложные инженерно-геологические условия за счет высокой обводненности вмещающих и вскрышных пород при низкой стоимости товарной руды, (2) относительно низкие технологические показатели, связанные с невысоким содержанием железа и повышенным содержа-

нием фосфора как вредной примеси, (3) отсутствие рентабельной технологии обогащения руды.

В данной работе приводится доказательство того, что Бакчарское месторождение является в определенной степени комплексным объектом и включает в себе перспективные попутные компоненты, которые могут быть предметом первоочередной добычи. Этот тезис распространяется как на другие объекты Западно-Сибирского бассейна (Колпашевское, Парабельское, Ласкинское, Елогуйское, Нижне-Байховское, Туруханское рудопроявления), так и на месторождения-аналоги других бассейнов. Цель работы заключалась в качественной и количественной оценке потенциальных попутных минеральных компонентов Бакчарского месторождения.

Объект исследования

Бакчарское месторождение железа находится в юго-восточной части Западной Сибири ($52^{\circ}01'45''\text{С}$; $82^{\circ}07'20''\text{В}$) в 200 км от г. Томск на северо-запад (рис. 1, а). Это наиболее изученный объект Западно-Сибирского железорудного бассейна, который представляет собой широкую полосу (шириной около 150 км) осадочных образований верхнемелового и палеогенового возраста, протягивающуюся почти на 2000 км вдоль восточного и юго-восточного обрамления Западно-Сибирской плиты.

Железные руды месторождения залегают на глубине от 157 до 230 м среди пород верхнемелового и палеогенового возраста [1, 2, 17–21]. Рудоносная толща Бакчарского месторождения представляет собой трансгрессивный комплекс морских прибрежных и мелководных отложений

мощностью около 80 м (рис. 2, а), локализованный в платформенном чехле Западно-Сибирской плиты. Месторождение приурочено к северной оконечности куполообразной структуры мезозоя, называемой Бакчарским погребенным валом [1]. К северо-западу и востоку от оси водораздела рек Галка и Бакчар прослеживается пологое погружение рудных горизонтов. В западной части месторождения кровля верхнего (бакчарского) рудного горизонта залегает на глубине 157...160 м от дневной поверхности, тогда как в восточной части на глубине 170...175 м от дневной поверхности.

Оолитовые железные руды месторождения концентрируются в трех основных рудоносных горизонтах (рис. 1, б): нарымском, колпашевском и бакчарском [1, 2]. Нарымский горизонт приурочен к кровле ипатовской свиты (коньяк, верхний мел), которая перекрывает морские глины и мелкозернистые песчаники кузнецовской свиты (сеноман, верхний мел). Ипатовская свита представляет собой мелкозернистые песчаники, серовато-зеленые алевролиты с прослоями глин, которые переходят вверх по разрезу в оолитовые железняки. Колпашевский горизонт залегает среди славгородской (сантон-кампан, верхний мел) и ганькинской (маастрихт, верхний мел) свит, которые сложены глауконитовыми песчаниками, алевролитами и алевролитистыми глинами. Бакчарский горизонт локализован в подошве люлинворской свиты (ранний палеоген). Нижняя часть люлинворской свиты представлена среднезернистыми песками и песчаниками с толщей оолитовых железняков, которые перекрываются серыми параллельно слоистыми глинами в верхней части свиты.

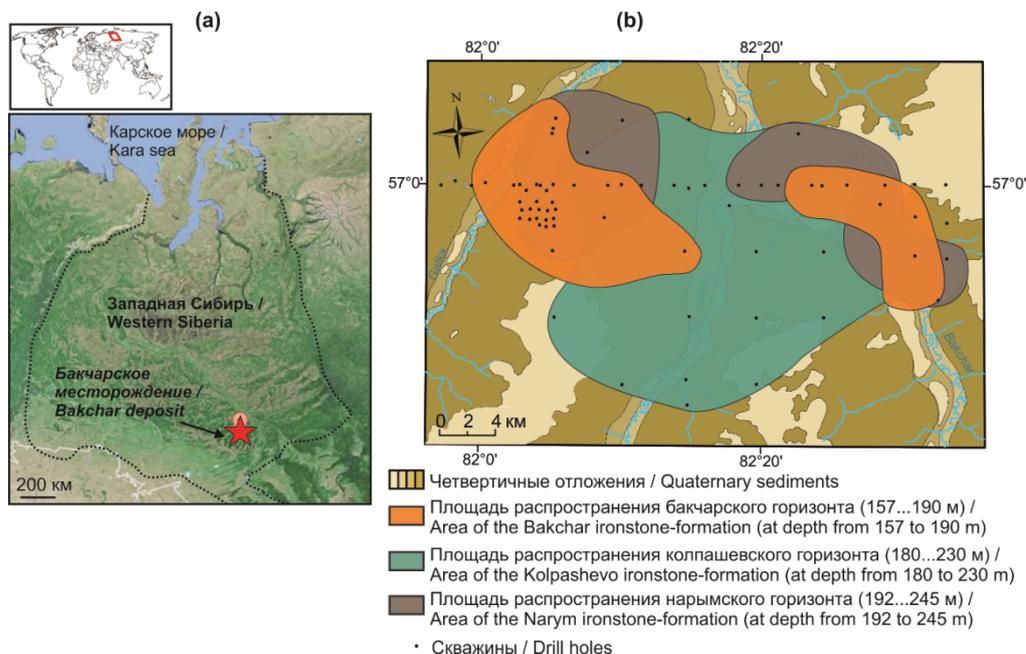


Рис. 1. Обзорная карта (Google Earth) расположения Бакчарского месторождения (а) и схематическая геологическая карта с проекцией железорудных горизонтов на дневную поверхность (б)

Fig. 1. Location map (Google Earth image) of Bakchar deposit (a) and simplified geological map of the Bakchar deposit with distribution of three main ironstone-formations (b)

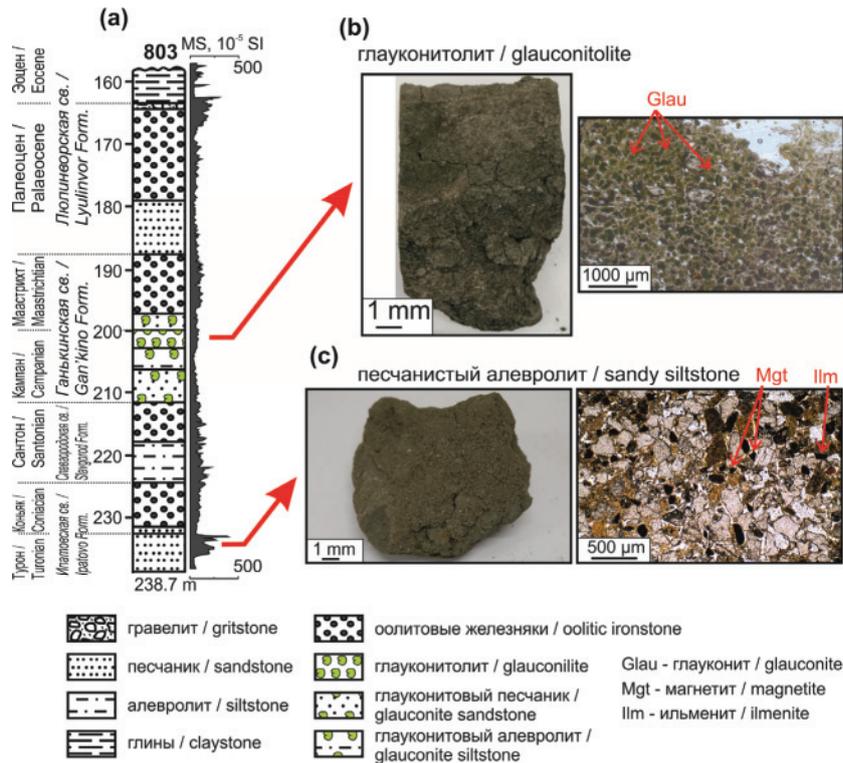


Рис. 2. Схематическая стратиграфическая колонка Бакчарского месторождения с вертикальным профилем магнитной восприимчивости (а), фотографии изучаемых пород со снимками в проходящем свете: глауконитолита (b) и туронских песчаных алевролитов (c)

Fig. 2. Stratigraphic columns of Bakchar deposit with magnetic susceptibility profile (a), photos of studied rocks with images of petrographic thin sections (transmitted light): glauconitilite (b) and turonian sandy siltstone (c)

Материал и методика исследования

Для лабораторных исследований использовались 53 репрезентативные пробы, отобранные из керна скважин Бакчарского месторождения. Пробы соответствовали двум основным типам изучаемых пород: 40 проб глауконитсодержащих пород и 13 проб туронских песчаных алевролитов.

Минералогический анализ выполнялся по следующей методике: первичное описание на оптическом микроскопе, дробление исходной породы, отмучивание в дистиллированной воде, гранулометрическое просеивание мокрым способом, электромагнитная сепарация (ЭВС 10/5), дочистка и выделение мономинеральных фракций под бинокляром. Петрографические исследования полированных шлифов осуществлялись на микроскопе (ZEISS Axio Imager.A2m). Рентгенодифракционный анализ (РДА) производился на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с CuK_α излучением. Истертые до размера менее $10 \mu\text{m}$ препараты сканировались в интервале углов $2\theta 3...70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, скоростью сканирования 1 с, при параметрах измерения 40 кВ и 40 мА. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) как метод реализации силикатного анализа выполнялся с использованием микроанализатора HORIBA X-Ray Analytical Microscope XGT 7200, оснащенного энергодисперсионным детектором с пределом обнаружения химических элементов до 0,01 %. Анализ производился

на подготовленных препаратах (таблетках) при параметрах: напряжение 50 кВ, сила тока 0,5 мА, время сканирования 100 с, площадь сканирующего луча 1,2 мм. Таблетки изготавливались следующим образом: истертая проба спрессовывалась под гидравлическим прессом, после чего спекалась в муфельной печи в течение 9 часов при температуре 900°C . Потери при прокаливании (ППК) определялись как разница между исходным весом и весом после прокалывания пробы в муфельной печи при 900°C . Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного приставкой для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором. Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа было 20 кВ с интенсивностью тока зонда в пределах 4...12,2 нА. Для изучения морфологии минеральные зерна прикреплялись на предметное стекло при помощи двухстороннего углеродного скотча и исследовались в режиме низкого вакуума с применением LVSTD (Low Vacuum Secondary Tescan Detector) детектора. Рентгеноспектральный анализ производился на полированных шапках, представляющих собой скопление минеральных зёрен в оксидной смоле и покрытых тонким слоем углерода (30 нм). Оценка ресурсов выполнялась методом среднего арифметического с использованием ПО Micromine. Ин-

терполяция содержания полезного компонента в контуре рудных тел осуществлялась методом обратных расстояний.

Результаты

Глауконитовые породы

Глауконит широко распространён среди верхнемеловой осадочной последовательности Бакчарского месторождения [22], и в отложениях ганькинской и славгородской свит его содержания достигают 60 % [23, 24]. В предыдущих работах авторами были опубликованы данные с детальной структурно-вещественной характеристикой этих пород [23–26], а также результаты практического их использования. Глауконит – это глинистый минерал из группы диоктаэдрических слюд типа 2:1 (Т: О: Т) с дефицитом межслоя, который характеризуется высоким содержанием калия (до 8 %) и отличается зеленой окраской и глобулярной формой [27–31]. Минерал, как правило, формируется в прибрежно-морских фациях [27–30, 32, 33], что объясняет его преобладание в разрезе месторождения. Глауконит обладает рядом полезных свойств, что делает его предметом разнопланового практического использования [34–39], однако наибольший интерес к нему проявляется как к нетрадиционному типу минерального удобрения [40–44].

Глауконитсодержащие породы Бакчарского месторождения подразделяются на глауконитолиты (рис. 2, б), глауконитовые песчаники/алевролиты, глауконит-шамозит гетитовые ооидовые железняки (последние слагают колпашевский рудный горизонт) [23]. Авторами было выявлено, что глауконит Бакчарского месторождения можно использовать как: (i) собственно калийное минеральное удобрение [23, 25], (ii) источник калийной соли при использовании технологии обжига и выщелачивания [45], (iii) сорбционный материал для извлечения тяжелых металлов из водных растворов [46].

Общие ресурсы глауконита Бакчарского месторождения из славгородской и ганькинской свит оцениваются почти в 800 млн т при средней мощно-

сти 4 м, среднем содержании глауконита 24,3 % и среднем объемном весе пород 2,3 т/м³. При этом в пределах западного участка Бакчарского месторождения площадью 5 км² ресурсы глауконита оцениваются в 34 млн т при среднем содержании 27,8 % (рис. 3). Из них 4,6 млн т составляют глауконитолиты, 18,1 млн т – глауконитовые песчаники и 11,3 млн т – глауконит-шамозит-гетитовые ооидовые железняки. Пласт глауконитолитов имеет мощность до 8 м при среднем содержании глауконита 59 % и залегает на глубинах 198...210 м. Пласт глауконитовых песчаников характеризуется мощностью до 12 м, средним содержанием глауконита 33,3 % и глубиной залегания 205...225 м. Пласт глауконит-шамозит-гетитовых железняков прослеживается на глубинах 180...190 м и имеет среднее содержание глауконита 18,6 %.

При таких ресурсах месторождения можно считать крупнейшей сырьевой базой для производства калийных минеральных удобрений на основе глауконита, а также материалов для создания других инновационных продуктов. Использование этих пород может способствовать обеспечению сельскохозяйственных потребителей сибирских регионов экологически безопасным и эффективным калийным удобрением местного производства. Глауконитолиты – это наиболее богатые по содержанию глобулярного глауконита породы, что позволяет использовать их в качестве минеральной добавки в сельскохозяйственные почвы без предварительного обогащения. Применение же простейших методов отмучивания и электромагнитной сепарации позволяет выделять из этих пород чистейший глауконитовый концентрат с содержанием глауконита до 97 % [23]. Глауконитовые песчаники/алевролиты и глауконит-шамозит-гетитовые ооидовые железняки могут быть использованы для получения глауконитового концентрата с содержанием глауконита до 70 % по схеме «мокрое» просеивание и электромагнитная сепарация [23]. Глауконитовые концентраты являются продуктом разнопланового практического использования.

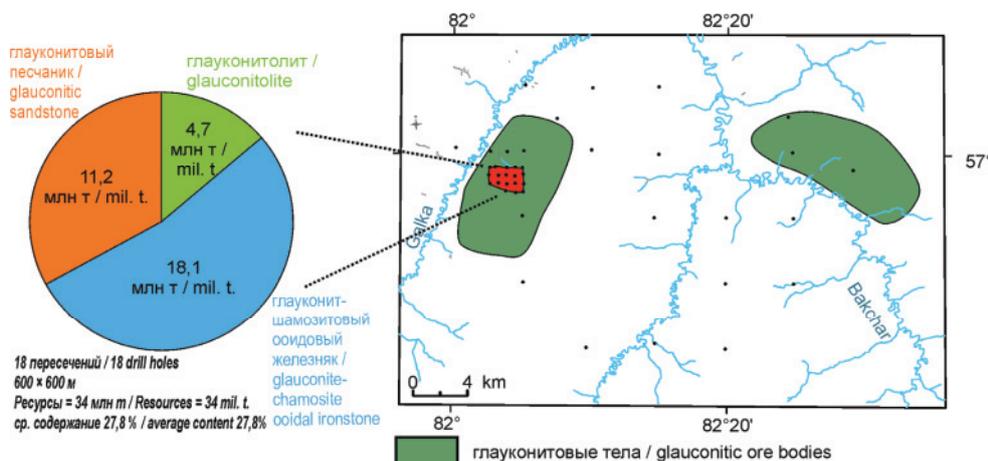


Рис. 3. Схема распространения глауконитовых залежей Бакчарского месторождения

Fig. 3. Scheme of distribution of glauconitic ore bodies within the Bakchar deposit

В агрохозяйстве их можно использовать как самостоятельное минеральное удобрение и/или как источник калийных солей [45]. Глауконитовые концентраты возможно использовать как материал для разработки водоочистных фильтров [47–51] или защитные минеральные покрытия при рекультивации производственных площадок и захоронении бытовых отходов [52, 53].

Туронский магнетит-ильменитовые отложения

Песчанистые алевролиты туронского возраста приурочены к подошве ипатовской свиты и залегают ниже нарымского горизонта. Эти отложения отличаются в разрезе месторождения аномально высоким значением магнитной восприимчивости (рис. 2, а). Магнитная восприимчивость (MS) этих пород изменяется в пределах $113,4...295,7 \cdot 10^{-5}$ ед. Си. (первый и второй квартиль, соответственно), что выделяет эти породы из разреза месторождения, MS которого изменяется в пределах $35,9...85,5 \cdot 10^{-5}$ ед. Си. (первый и второй квартиль, соответственно). Это темно-серые, иногда со слабым зеленоватым оттенком слабосцементированные песчанистые алевролиты. Среднее процентное содержание фракции $(-0,5+0,16)$ мм в них составляет 18,2 %, фракции $(-0,16+0,04)$ мм – 50,1 %, $(-0,04)$ мм – 14,8 %. Песчаники состоят из обломков кварца, полевых шпатов, древесных органических остатков и тяжелых аксессуарных минералов. Среди аксессуарных минералов преобладают следующие: ильменит, магнетит (рис. 4, а), гематит, а также отмечается циркон, монацит. Среднее содержание магнитных минералов в изучаемых породах составляет 15,2 %. По данным рентгенодифракционного анализа магнитной фракции пород содержание магнетита составляет 40,3 %, ильменита – 37,6 %.

Магнетит в туронских породах месторождения присутствует в виде кристаллов октаэдрической формы либо в виде обломков неправильной формы. Октаэдрические кристаллы имеют гладкие грани с ровными ребрами, иногда отмечается ступенчатая структура (рис. 4, b, c). Размер кристаллов относительно выдержан и составляет менее 100 мкм в диаметре. Размеры обломков магнетита, как правило, изменяются в более широких пределах – от десятков до 400 мкм. Относительно крупные обломки иногда имеют субоктаэдрическую форму с округлыми очертаниями (рис. 4, d). На поверхности зёрен часто наблюдаются следы коррозии в виде ямочек и каверн, как произвольной формы, так и по направлениям кристаллографических плоскостей (рис. 4, c). Размеры обломков неправильной формы изменяются от 200 до 400 мкм. Редко встречаются сростания кристаллов магнетита с кварцем, еще реже с монацитом. Ильменит встречается в виде небольших табличатых кристаллов и обломков неправильной формы, размеры которых не превышают 200 мкм. Неправильная форма зёрен, окатанность и следы коррозии свидетельствуют о терригенной природе магнетита и ильменита в туронских отложениях.

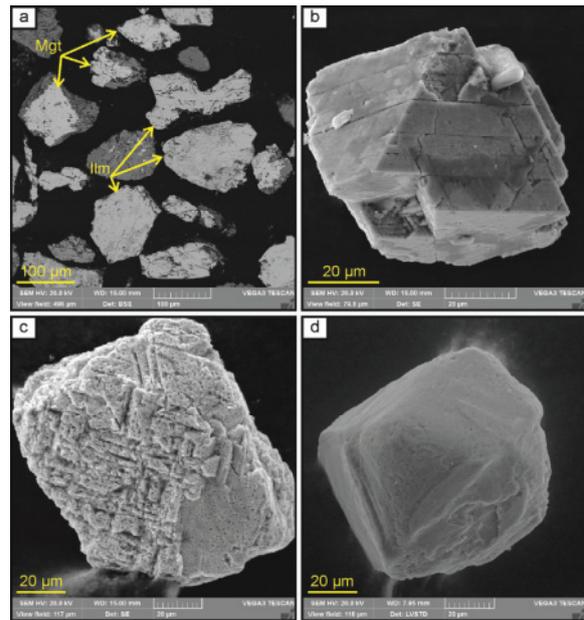


Рис. 4. (а) Магнетит (Mgt) и ильменит (Ilm) в полированном аншлифе, (b) магнетит октаэдрического габитуса с кристаллическими зонами роста, (c) следы коррозии на поверхности зерна магнетита, (d) зерно магнетита субоктаэдрического габитуса

Fig. 4. (a) Magnetite (Mgt) and ilmenite (Ilm) in a polished thin section, (b) magnetite of the octahedral habit with crystalline growth zones, (c) traces of corrosion on the surface of the magnetite grains, (d) magnetite grains of suboctahedral form

Химический состав магнетита по данным рентгеноспектрального анализа характеризуется содержанием Fe_2O_3 (общ) от 90 до 98 %, TiO_2 0,3...5,3 %; V_2O_5 0,3...0,4 %. Состав ильменита описывается содержанием TiO_2 46...58 % и Fe_2O_3 (общ) 37...48 %, с примесью MnO до 5 %.

Ресурсы магнетита и ильменита по 13 пересечениям в пределах западного участка месторождения около с. Бакчар (площадь 3 км²) составляют около 2,75 млн т при среднем содержании магнитных минералов в пределах пласта 15,2 %, средней мощности 4,5 м и объемной массе породы 2,3 т/м³. При этом на долю TiO_2 приходится около 815 тыс. т (при среднем содержании TiO_2 – 29,6 %), а на долю Fe_2O_3 (общ) – 934,9 тыс. т (при среднем содержании Fe_2O_3 (общ) – 34 %). Слабая цементация пород позволяют рассматривать скважинную гидродобычу как приемлемый метод разработки магнетит-ильменитового пласта.

Выводы

В результате проведенных комплексных исследований вмещающих пород Бакчарского месторождения были получены следующие основные выводы.

1. Ресурсы глауконита на месторождении составляют около 800 млн т. В пределах западного детально разведанного участка площадью 5 км² ресурсы глауконита оцениваются в 34 млн т при среднем содержании 27,8 %, из

которых 4,6 млн т составляют глауконитоли-
ты, 18,1 млн т – глауконитовые песчаники и
11,3 млн т – глауконит-шамозит-гетитовые оо-
идовые железняки.

2. Туронские песчанитые алевролиты ипатовской свиты обогащены магнетитом и ильменитом при их среднем содержании в породе 15,2 %. Наличие этих минералов обеспечивает высокий магнитных сигнал (магнитная восприимчивость) отложений: 113,4...295,7·10⁻⁵ ед. Си. (первый и второй квартиль, соответственно). Ресурсы магнетита и ильменита по 13 пересечениям в пределах западного участка месторождения составляют около 2,75 млн т. Из этих ресурсов

на долю TiO₂ приходится около 815 тыс. т (при среднем содержании TiO₂ – 29,6 %), а на долю Fe₂O_{3(общ)} – 934,9 тыс. т (при среднем содержании Fe₂O_{3(общ)} – 34 %).

3. Текстурные особенности описанных пород (слабая цементация) позволяют рекомендовать скважинную гидродобычу как метод первоочередной разработки как глауконитовых залежей, так и магнетит-ильменитового пласта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области (грант 16-45-700090) и гранта РФФИ (18-35-00022). Обработка материала осуществлялась при поддержке Правительства РФ (контракт № 14.Z50.31.0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Западно-Сибирский железорудный бассейн. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1964. – 448 с.
2. Николаева И.В. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд / под ред. А.Л. Яншина. – Новосибирск: Наука, 1967. – 134 с.
3. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Египт // *Ore Geology Reviews*. – 2018. – V. 96. – P. 247–261.
4. Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic Oolitic Ironstones – Geologic Record and Facies Model // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 1982. – V. 10 (1). – P. 441–457.
5. Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? // *Terra Nova*. – 1994. – V. 6 (2). – P. 116–132.
6. Sturesson U. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective // *Sedimentary Geology*. – 2003. – V. 159 (3–4). – P. 241–256.
7. Petranek J., Van Houten F.B. Phanerozoic oolitic ironstones // *Czech Geological Survey Special Papers*. – 1997. – V. 7. – P. 4–71.
8. Maynard J.B. Geochemistry of oolitic iron ores, an electron microprobe study // *Economic Geology*. – 1986. – V. 81 (6). – P. 1473–1483.
9. Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // *Geological Society Special Publication*. – 1989. – V. 46. – P. 9–25.
10. Kholodov V.N., Nedumov R.I., Golubovskaya E.V. Facies types of sedimentary iron ore deposits and their geochemical features: Communication 2. Problems of the geochemistry of phanerozoic iron ores // *Lithology and Mineral Resources*. – 2013. – V. 48 (1). – P. 14–47.
11. Conjunction of ore- and oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits / D.I. Pavlov, D.I. Gorzhevskiy, G.A. Goleva, M.K. Kalinko, A.A. Kartsev, A.V. Lipayeva // *International Geology Review*. – 1991. – V. 33 (8). – P. 822–829.
12. Mücke A. Part II. Postdiagenetic Ferruginization of Phanerozoic (oolitic) Ironstones: a Contribution to their Geneses // *Developments in Sedimentology*. – 1994. – V. 51. – P. 396–423.
13. Pavlov D.I. Relationship of sedimentary iron and manganese deposits with petroleum and gas-bearing basins // *Geology of Ore Deposits*. – 1989. – V. 31. – P. 80–91.
14. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations // *Ore Geology Reviews*. – 1989. – V. 5 (1–2). – P. 13–145.
15. Rudmin M.A., Mazurov A.K. Oolitic ores in the Bakchar iron-ore cluster (Tomsk Oblast) // *Doklady Earth Sciences*. – 2016. – V. 471 (2). – P. 1238–1241.
16. Мазуров А.К., Боярко Г.Ю., Емешев В.Г., Комаров А.В. Перспективы освоения Бакчарского железорудного месторождения, Томская область // *Руды и металлы*. – 2006. – V. 2. – P. 64–70.
17. Podobina V.M., Kseneva T.G. Upper Cretaceous zonal stratigraphy of the West Siberian Plain based on foraminifera // *Cretaceous Research*. – 2005. – V. 26 (1). – P. 133–143.
18. Podobina V.M. Substantiation of the Paleocene-Eocene boundary in western Siberia by foraminifers // *Stratigraphy and Geological Correlation*. – 1998. – V. 6 (2). – P. 142–149.
19. Stratigraphy of Upper Cretaceous and Cenozoic deposits of the Bakchar iron ore deposit (southwestern Siberia): New data / N.K. Lebedeva, O.B. Kuzmina, E.S. Sobolev, I.V. Khazina // *Stratigraphy and Geological Correlation*. – 2017. – V. 25 (1). – P. 76–98.
20. Paleontological and magnetostratigraphic data on Upper Cretaceous deposits from borehole no. 8 (Russkaya Polyana District, Southwestern Siberia) / N.K. Lebedeva, G.N. Aleksandrova, B.N. Shurygin, M.N. Ovechkin, Z.N. Gribidenko // *Stratigraphy and Geological Correlation*. – 2013. – V. 21 (1). – P. 48–78.
21. Gribidenko Z.N., Lebedeva N.K., Levicheva A.V. Magnetostratigraphy of the Campanian–Maastrichtian Bakchar Basin (southeastern West Siberia) // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015. – V. 56 (11). – P. 1652–1661.
22. Николаева И.В. Минералогия и геохимия глауконита. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1981. – 121 с.
23. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Mazurov, B. Makarov, D. Martemyanov // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 150. – P. 225–233.
24. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia // *Sedimentary Geology*. – 2017. – V. 355. – P. 20–30.
25. О возможности использования в сельском хозяйстве глауконита из пород Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) / М.А. Рудмин, А.К. Мазуров, Б.И. Макаров, А.В. Галиханов, М.Д. Стеблецов, К.К. Чепала // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – V. 327. – № 11. – P. 6–16.
26. Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рева И.В. Минеральные микровключения в глауконитах Бакчарского месторождения (Томская область) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – V. 327. – № 5. – P. 54–64.
27. Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine // *Sedimentology*. – 1981. – V. 28. – P. 611–641.
28. McRae S.G. Glauconite // *Earth-Science Reviews*. – 1972. – V. 8 (4). – P. 397–440.

29. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift) / V.A. Drits, T.A. Ivanovskaya, B.A. Sakharov, B.B. Zvyagina, A. Derkowski, N.V. Gor'kova, E.V. Pokrovskaya, A.T. Savichev, T.S. Zaitseva // *Lithology and Mineral Resources*. – 2010. – V. 45 (6). – P. 555–576.
30. Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research // *Sedimentary Geology*. – 1997. – V. 109 (1–2). – P. 135–153.
31. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association International pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 (Clays and Clay Minerals) / S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, H. Stanjek // *Clays and Clay Minerals*. – 2007. – V. 55 (6). – P. 761–772.
32. Banerjee S., Bansal U., Thorat A.V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // *Journal of Palaeogeography*. – 2016. – V. 5 (1). – P. 43–71.
33. Compositional variability of glauconites within the Upper Cretaceous Karai Shale Formation, Cauvery Basin, India: Implications for evaluation of stratigraphic condensation / S. Banerjee, U. Bansal, K. Pande, S.S. Meena // *Sedimentary Geology*. – 2016. – V. 331. – P. 12–29.
34. Alternative potassium source for the cultivation of ornamental sunflower / S.T.S. Torqueti, K.V.F. Boldrin, A.M.P. do Nascimento, P.D.O. Paiva, A.E. Furtini Neto, I.C.A. Luz // *Ciencia e Agrotecnologia*. – 2016. – V. 40 (3). – P. 257–264.
35. Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Esina, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – V. 20. – P. 180–186.
36. Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite / E.H. Smith, W. Lu, T. Vengris, R. Binkiene // *Water Research*. – 1996. – V. 30 (12). – P. 2883–2892.
37. Characterization and mineral beneficiation of Egyptian glauconite for possible industrial use / S.S. Ibrahim, A.M. El Kammar, A.M. Guda, T.R. Boulous, A. Saleh // *Particulate Science and Technology*. – 2018. – P. 1–10.
38. The economic potential of El-Gedida glauconite deposits, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt / G. El-Habaak, M. Askalany, M. Faraghal, M. Abdel-Hakeem // *Journal of African Earth Sciences*. – 2016. – V. 120. – P. 186–197.
39. The timing of oceanic anoxic events in the Cretaceous succession of Cauvery Basin: Constraints from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of glauconite in the Karai Shale Formation / U. Bansal, K. Pande, S. Banerjee, R. Nagendra, K.C. Jagadeesan // *Geological Journal*. – 2018. – P. 1–18.
40. Castro L., Tourn S. Direct Application of Phosphate Rocks and Glauconite as Alternative Sources of Fertilizer in Argentina // *Exploration and Mining Geology*. – 2003. – V. 12 (1–4). – P. 71–78.
41. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina // *Natural Resources Research*. – 2014. – V. 23 (3). – P. 311–320.
42. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants / E. Karimi, A. Abdolzadeh, H.R. Sadeghipour, A. Aminei // *Archives of Agronomy and Soil Science*. – 2012. – V. 58 (9). – P. 983–993.
43. Physico-chemical treatment of glauconitic sandstone to recover potash and magnetite / S. Shekhar, D. Mishra, A. Agrawal, K.K. Sahu // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 147. – P. 681–693.
44. Physical and chemical characterization and recovery of potash fertilizer from glauconitic clay for agricultural application / S. Shekhar, D. Mishra, A. Agrawal, K.K. Sahu // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 143. – P. 50–56.
45. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential / M. Rudmin, Y. Oskina, S. Banerjee, A. Mazurov, B. Soktoev, M. Shal'dybin // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 162. – P. 121–128.
46. Исследование сорбционных свойств образцов глауконита при извлечении ими ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} из водных сред / Д.В. Мартемьянов, М.А. Рудмин, Д.А. Кухарь, Ф.Е. Сапрыкин, А.М. Слепнёв, С.О. Казанцев, И.В. Мартемьянова // *Георетические и практические проблемы развития современной науки: сборник материалов 15-й международной научно-практической конференции*. – Махачкала: НИЦ Апробация, 2017. – P. 12–13.
47. The study of selectivity of caesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions / V.S. Semenishchev, V.G. Ryabukhina, A.V. Voronina, M.A. Mashkovtsev, A.F. Nikiforov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – V. 309 (2). – P. 583–588.
48. The removal of uranium and thorium from their aqueous solutions via glauconite / O. Ali, H.H. Osman, S.A. Sayed, M.E.H. Shalabi // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – V. 53 (3). – P. 760–767.
49. Spoljaric N., Crawford W.A. Glauconitic greensand: a possible filter of heavy metal cations from polluted waters // *Environmental Geology*. – 1978. – V. 2 (4). – P. 215–221.
50. Production and structural-sorption properties of aluminosilicates with a hard structural cell modified with polyelectrolyte / M.Y. Trifonova, Y.I. Tarasevich, S.V. Bondarenko, A.I. Zhukov, Z.G. Ivanova // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2009. – V. 31 (3). – P. 149–155.
51. Franus M., Bandura L. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by glauconite // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2014. – V. 23 (3A). – P. 825–839.
52. Returning land contaminated as a result of radiation accidents to farming use / A.V. Voronina, M.O. Blinova, V.S. Semenishchev, D.K. Gupta // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2015. – V. 144. – P. 103–112.
53. Expediency of the use of natural sorbents for mutagenicity removal from liquid fluorine-organic waste products of monomer FC-141 manufacture / O.M. Revega, H.M. Fitel, S. Bodnar, Y.B. Kozub // *Cytology and Genetics*. – 2005. – V. 39 (1). – P. 34–40.

Поступила 30.07.2018.

Информация об авторах

Рудмин М.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мазуров А.К., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рева И.В., аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Стеблецов М.Д., студент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 553.04:553.314:553:611

PROSPECTS OF INTEGRATED DEVELOPMENT OF BAKCHAR IRON DEPOSIT (WESTERN SIBERIA, RUSSIA)

Maxim A. Rudmin¹,

rudminma@tpu.ru

Aleksey K. Mazurov¹,

akm@tpu.ru

Igor V. Reva¹,

igor_1993@mail.ru

Maxim D. Stebletsov¹,

boss.steblecov@mail.ru

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

The relevance of the research. The authors have analyzed and estimated complex resources of the Bakchar deposit. Until now Bakchar deposit has been considered exclusively as a marine oolitic iron deposit. The studied rocks can be the subject of future mining for the first-priority payback of the facility.

The main aim of the work was the qualitative and quantitative evaluation of the potential associated mineral components of the Bakchar deposit.

The methods: optical microscopy, petrographic analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis.

Results. Due to the studies the authors have concluded that glauconite resources for the deposit are about 800 million tons. Resources are estimated at 34 million tons within western detail explored area (5 km²) of deposit with an average glauconite content of 27,8 % (glauconitite – 4,6 million tons, glauconitic sandstone – 18,1 million tons, glauconite-chamosite-goethite ooidal iron ore – 11,3 million tons). Turonian sandy siltstones of the Ipatovo Formation are enriched with magnetite and ilmenite with their total average content in the rock of 15,2 %. The presence of these minerals provides a high magnetic signal (magnetic susceptibility) of sediments of 113,4...295,7·10⁻³ SI (the first and second quartiles, respectively). The resources of magnetite and ilmenite are about 2,75 million tons within the western area of deposit according to 13 drill holes. TiO₂ amounts about 815 thousand tons (with an average TiO₂ content of 29,6 %), and Fe₂O₃ – 934,9 thousand tons (with an average Fe₂O₃ content of 34 %) of these resources. Textural features of the studied rocks (low cementation) allow us to recommend hydraulic borehole mining as a method of priority exploitation of both glauconite deposits and magnetite-ilmenite layer.

Key words:

Associated components, Bakchar deposit, glauconite, magnetite, ilmenite, resources, Western Siberia.

This study was supported by the Russian Foundation of Basic Research and Administration of Tomsk region (project 16–45–700090), grant RFBR 18-35-00022 and the Russian Government (no. 14.Z50.31.0012).

REFERENCES

- Zapadno-Sibirskiy zhelezorudny basseyin [West Siberian iron ore basin]. Ed. by F.N. Shakhova. Novosibirsk, SO RAN SSSR Publ., 1964. 448 p.
- Nikolaeva I.V. Bakcharskoe mestorozhdenie oolitovykh zheleznykh rud [Bakchar deposit of oolitic iron ore]. Novosibirsk, SO AN SSSR, 1967. 129 p.
- Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 96, pp. 247–261.
- Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic Oolitic Ironstones – Geologic Record and Facies Model. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1982, vol. 10 (1), pp. 441–457.
- Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova*, 1994, vol. 6 (2), pp. 116–132.
- Sturesson U. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective. *Sedimentary Geology*, 2003, vol. 159 (3–4), pp. 241–256.
- Petránek J., Van Houten F.B. Phanerozoic ooidal ironstones. *Czech Geological Survey Special Papers*, 1997, vol. 7, pp. 4–71.
- Maynard J.B. Geochemistry of oolitic iron ores, an electron microprobe study. *Economic Geology*, 1986, vol. 81 (6), pp. 1473–1483.
- Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geological Society Special Publication*, 1989, vol. 46, pp. 9–25.
- Kholodov V.N., Nedumov R.I., Golubovskaya E.V. Facies types of sedimentary iron ore deposits and their geochemical features: Communication 2. Problems of the geochemistry of phanerozoic iron ores. *Lithology and Mineral Resources*, 2013, vol. 48 (1), pp. 14–47.
- Pavlov D.I. Conjunction of ore- and oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits. *International Geology Review*, 1991, vol. 33 (8), pp. 822–829.
- Mücke A. Part II. Postdiagenetic Ferruginization of Phanerozoic (oolitic) Ironstones: a Contribution to their Geneses. *Developments in Sedimentology*, 1994, vol. 51, pp. 396–423.
- Pavlov D.I. Relationship of sedimentary iron and manganese deposits with petroleum and gas-bearing basins. *Geology of Ore Deposits*, 1989, vol. 31, pp. 80–91.
- Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations. *Ore Geology Reviews*, 1989, vol. 5 (1–2), pp. 13–145.
- Rudmin M.A., Mazurov A.K. Oolitic ores in the Bakchar iron-ore cluster (Tomsk Oblast). *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 471 (2), pp. 1238–1241.

16. Mazurov A.K. Perspektivy osvoeniya Bakcharskogo zhelezorudnogo mestorozhdeniya, Tomskaya oblast [Prospects for development of the Bakchar iron ore deposit, Tomsk region]. *Rudy i metallu*, 2006, vol. 2, pp. 64–70.
17. Podobina V.M., Kseneva T.G. Upper Cretaceous zonal stratigraphy of the West Siberian Plain based on foraminifera. *Cretaceous Research*, 2005, vol. 26 (1), pp. 133–143.
18. Podobina V.M. Substantiation of the Paleocene-Eocene boundary in western Siberia by foraminifera. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 1998, vol. 6 (2), pp. 142–149.
19. Lebedeva N.K. Stratigraphy of Upper Cretaceous and Cenozoic deposits of the Bakchar iron ore deposit (southwestern Siberia): New data. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2017, vol. 25 (1), pp. 76–98.
20. Lebedeva N.K. Paleontological and magnetostratigraphic data on Upper Cretaceous deposits from borehole no. 8 (Russkaya Polyana District, Southwestern Siberia). *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2013, vol. 21 (1), pp. 48–78.
21. Gnibidenko Z.N., Lebedeva N.K., Levicheva A.V. Magnetostratigraphy of the Campanian–Maastrichtian Bakchar Basin (southeastern West Siberia). *Russian Geology and Geophysics*, 2015, vol. 56 (11), pp. 1652–1661.
22. Nikolaeva I. *Mineralogiya i geokhimiya glaukonita* [Mineralogy and geochemistry of glauconite]. Novosibirsk, SO RAS USSR Press, 1981. 121 p.
23. Rudmin M. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 150, pp. 225–233.
24. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sedimentary Geology*, 2017, vol. 355, pp. 20–30.
25. Rudmin M.A. On possibility of using Glauconite from rocks of Bakchar deposit (Western Siberia) in agriculture. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 11, pp. 6–16. In Rus.
26. Rudmin M.A., Mazurov A.K., Reva I.V. Mineral microinclusions in glauconite of Bakchar deposit (Tomsk region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 5, pp. 54–64. In Rus.
27. Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 1981, vol. 28, pp. 611–641.
28. McRae S.G. Glauconite. *Earth-Science Reviews*, 1972, vol. 8 (4), pp. 397–440.
29. Drits V.A. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift). *Lithology and Mineral Resources*, 2010, vol. 45 (6), pp. 555–576.
30. Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, 1997, vol. 109 (1–2), pp. 135–153.
31. Guggenheim S. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association International pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 (Clays and Clay Minerals). *Clays and Clay Minerals*, 2007, vol. 55 (6), pp. 761–772.
32. Banerjee S., Bansal U., Thorat A.V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*, 2016, vol. 5 (1), pp. 43–71.
33. Banerjee S. Compositional variability of glauconites within the Upper Cretaceous Karai Shale Formation, Cauvery Basin, India: Implications for evaluation of stratigraphic condensation. *Sedimentary Geology*, 2016, vol. 331, pp. 12–29.
34. Torqueti S.T.S. Alternative potassium source for the cultivation of ornamental sunflower. *Ciencia e Agrotecnologia*, 2016, vol. 40 (3), pp. 257–264.
35. Vigdorovich V.I. Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, vol. 20, pp. 180–186.
36. Smith E.H. Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite. *Water Research*, 1996, vol. 30 (12), pp. 2883–2892.
37. Ibrahim S.S. Characterization and mineral beneficiation of Egyptian glauconite for possible industrial use. *Particulate Science and Technology*, 2018, pp. 1–10.
38. El-Habaak G. The economic potential of El-Gedida glauconite deposits, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, vol. 120, pp. 186–197.
39. Bansal U. The timing of oceanic anoxic events in the Cretaceous succession of Cauvery Basin: Constraints from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of glauconite in the Karai Shale Formation. *Geological Journal*, 2018, pp. 1–18.
40. Castro L., Tourn S. Direct Application of Phosphate Rocks and Glauconite as Alternative Sources of Fertilizer in Argentina. *Exploration and Mining Geology*, 2003, vol. 12 (1–4), pp. 71–78.
41. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina. *Natural Resources Research*, 2014, vol. 23 (3), pp. 311–320.
42. Karimi E. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2012, vol. 58 (9), pp. 983–993.
43. Shekhar S. Physico-chemical treatment of glauconitic sandstone to recover potash and magnetite. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 147, pp. 681–693.
44. Shekhar S. Physical and chemical characterization and recovery of potash fertilizer from glauconitic clay for agricultural application. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 143, pp. 50–56.
45. Rudmin M. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 162, pp. 121–128.
46. Martemyanov D.V. Issledovanie sorbtionnykh svoystv obraztsov glaukonita pri izvlechenii imi ionov Zn^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} iz vodnykh sred [Investigation of the sorption properties of glauconite samples when they extract Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions]. *Teoreticheskie i prakticheskie problemy razvitiya sovremennoy nauki: sbornik materialov 15 mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Theoretical and practical problems of the modern science development. Proc. of the 15th International scientific and practical conference]. Makhachkala, SIC Approbation, 2017. pp. 12–13.
47. Semenishchev V.S. The study of selectivity of caesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, vol. 309 (2), pp. 583–588.
48. Ali O. The removal of uranium and thorium from their aqueous solutions via glauconite. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 53 (3), pp. 760–767.
49. Spoljaric N., Crawford W.A. Glauconitic greensand: a possible filter of heavy metal cations from polluted waters. *Environmental Geology*, 1978, vol. 2 (4), pp. 215–221.
50. Trifonova M.Y. Production and structural-sorption properties of aluminosilicates with a hard structural cell modified with polyelectrolyte. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2009, vol. 31 (3), pp. 149–155.
51. Franus M., Bandura L. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by glauconite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2014, vol. 23 (3A), pp. 825–839.
52. Voronina A.V. Returning land contaminated as a result of radiation accidents to farming use. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, vol. 144, pp. 103–112.
53. Revega O.M. Expediency of the use of natural sorbents for mutagenicity removal from liquid fluorine-organic waste products of monomer FC-141 manufacture. *Cytology and Genetics*, 2005, vol. 39 (1), pp. 34–40.

Received: 30 July 2018.

Information about the authors

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksey K. Mazurov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor V. Reva, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Maxim D. Stebletsov, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 621.311.25: 621.311.29

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ И АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМ СЛЕЖЕНИЯ ЗА СОЛНЦЕМ

Обухов Сергей Геннадьевич¹,
serob99@mail.ru

Плотников Игорь Александрович¹,
igorplt@tpu.ru

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

Актуальность. Эффективным способом повышения производительности фотоэлектрических станций является применение систем слежения за положением Солнца. Ярко-выраженная зависимость величины солнечного излучения, поступающего на приемную поверхность солнечных батарей, от географического положения электростанции и климатических условий обуславливает значительные различия в характеристиках солнечной радиации для разных регионов России. Соответственно, существенно могут различаться и параметры следящих систем, обеспечивающих максимальную производительность солнечной электростанции. Опыт практического применения солнечных трекеров в России небольшой, и актуальной является задача выбора параметров следящей системы, обеспечивающих максимальную технико-экономическую эффективность фотоэлектрической станции в заданном районе ее эксплуатации.

Цель исследования: выбор параметров и оценка эффективности применения солнечных систем слежения в высоких северных широтах

Методы исследования: математическое и компьютерное моделирование с использованием программной среды MatLab/Simulink.

Результаты. Рассмотрена классификация и основные компоненты солнечных следящих систем, выполнен анализ их основных технических характеристик. Даны рекомендации по выбору параметров следящих систем для эксплуатации в высоких северных широтах. Разработана имитационная модель фотоэлектрической станции с системой слежения за положением Солнца, обеспечивающая моделирование ее энергетических характеристик с учетом реальных условий эксплуатации. Рассмотрен практический пример выбора параметров и оценки эффективности применения солнечных систем слежения для фотоэлектрической станции, территориально расположенной в г. Томске.

Ключевые слова:

Солнечная система слежения, солнечный трекер, солнечная радиация, имитационная модель, MatLab, Simulink.

Введение

Из всех известных способов производства электрической энергии наиболее востребованными и динамично развивающимися в настоящее время являются фотоэлектрические технологии, к конкурентным преимуществам которых относят большой срок службы основных энергетических компонентов, минимальные эксплуатационные затраты, возможность создания генерирующих установок на широкий диапазон мощностей с максимальным приближением к объектам электропотребления.

Однако, несмотря на очевидные достоинства, сдерживающими факторами внедрения фотоэлектрических станций (ФЭС) остается высокая стоимость оборудования и низкая эффективность преобразования энергии в сравнении с другими типами энергетических установок. Это заставляет разработчиков фотоэлектрических систем искать новые и совершенствовать известные технические решения, обеспечивающие повышение эффективности, производительности и снижения себестоимости генерируемой энергии. Одним из таких решений является применение систем слежения за положением Солнца – солнечных трекеров.

Опыт эксплуатации солнечных систем слежения (ССС) в разных странах мира показал, что их

применение обеспечивает повышение производительности ФЭС в среднем от 15 до 72 % в зависимости от типа трекера, географического положения электростанции, климатических условий и времени года [1, 2]. Положительный опыт применения СССР стимулирует развитие данной технологии солнечной энергетики. По данным исследований GTM Research, представленных в докладе «Global PV Tracker Landscape 2016», в текущем году в мире установлено 12,6 ГВт ФЭС, оборудованных солнечными трекерами, а к 2021 г. количество установок для трекеров вырастет до 37,7 ГВт, что составит почти половину всех наземных солнечных станций. По данным исследовательской компании Zion Research, в 2021 г. ожидается, что мировой рынок солнечных фотоэлектрических трекеров достигнет 3682,2 млн долл. США, ежегодно увеличиваясь на 18,6 % в период между 2016 и 2021 гг.

Необходимо отметить, что существует целый ряд технических и экономических ограничений в использовании СССР, которые должны быть тщательно проанализированы при проектировании ФЭС с целью определения оптимальной конфигурации солнечного трекера для каждого конкретного применения. К экономическим ограничениям следует отнести дополнительные капитальные затра-

ты на приобретение и монтаж ССС, более высокие затраты на техническое обслуживание электростанции из-за наличия движущихся механических частей, необходимость в дополнительной площади участка для размещения солнечных батарей в сравнении со станциями с жестко закрепленными солнечными панелями. Технические ограничения определяются сравнением заявленных производителем характеристик солнечного трекера с прогнозируемыми условиями его эксплуатации: рабочий диапазон углов слежения по азимуту и наклону, максимальная ветровая нагрузка, используемый метод и алгоритм слежения за положением Солнца, тип климатического исполнения и др.

Классификация и основные компоненты солнечных следящих систем

Современные солнечные трекерные системы весьма разнообразны и могут существенно различаться по стоимости, конструкции и используемым принципам управления. Основные требования к ССС определяет ГОСТ Р 57229–2016 [3] (подготовленный на основе международного стандарта IEC 62817–2014 [4]), в котором установлены основные характеристики систем слежения за положением Солнца, их классификационные признаки и методы испытаний.

По количеству и направлению осей вращения солнечные трекеры классифицируются на одноосевые (single axis trackers – SAT) и двухосевые (dual axis tracker – DAT) [3, 4].

В сравнении с двухосевыми системами одноосевые солнечные трекеры имеют более простую конструкцию, а соответственно и низкую стоимость, благодаря чему они получили наибольшее распространение. В зависимости от конструктивного исполнения одноосевые трекеры подразделяются на трекеры с горизонтальной (HSAT), вертикальной (VSAT), наклонной (TSAT) и с полярно-ориентированной (PSAT) осями вращения [5]. Каждая из конструкций имеет свои достоинства и недостатки, и преимущественную область применения. Для высоких широт, характеризующихся значительными изменениями продолжительности светового дня и небольшими углами высоты Солнца, целесообразно использовать трекеры с вертикальной или наклонной осями вращения, для районов вблизи экватора более эффективны трекеры с горизонтальной осью вращения [6].

Максимальную эффективность использования солнечной энергии обеспечивают двухосевые трекеры, конструкции которых подразделяются по направлению основной оси. Из двухосевых систем слежения наибольшее распространение получили трекеры с осью вращения на несущем столбе (tip-tilt dual axis tracker – TTDAT) и трекеры с опорной плоскостью (azimuth-altitude dual axis tracker – AADAT), в которых главная ось является вертикальной. Достоинствами TTDAT трекеров является простота конструкции и большая гибкость территориального размещения, что позволяет их ис-

пользовать для построения ФЭС как небольшой мощности для индивидуального применения, так и в крупных энергетических проектах. В AADAT трекерах в качестве опорной конструкции используется крупное кольцо, которое устанавливается на ролики или большую платформу с подшипниками. Преимуществом такого конструктивного решения является равномерное распределение веса солнечной батареи по частям кольца, в отличие от одной точки загрузки, как в TTDAT системах. Это позволяет использовать трекеры данного типа в ФЭС с солнечными батареями большой мощности и в районах с высокими ветровыми нагрузками, однако такие системы являются более дорогими и требуют большей территории.

Основными компонентами ССС являются: установочная конструкция или опорная рама, привод, трансмиссия и блок управления [7].

Установочная конструкция предназначена для крепления фотоэлектрических модулей к системе слежения за Солнцем и должна обеспечивать необходимую прочность и жесткость к внешним воздействиям. Основными характеристиками установочной конструкции, которые обязан определить изготовитель в технической спецификации на трекерную систему, является максимально допустимый вес и площадь солнечной батареи, максимальная допустимая скорость ветра в режиме слежения и штормовом положении, диапазон рабочих температур, максимальная снеговая нагрузка.

Привод солнечного трекера обеспечивает перемещение ССС вокруг оси вращения. По типу привода различают системы с электроприводом, гидроприводом или пассивным приводом. В системах слежения с пассивным приводом перемещение подвижной части установочной конструкции вокруг оси обеспечивается за счет перепада давления рабочей жидкости, в гидроприводах для перемещения используются исполнительные гидромоторы или гидроцилиндры, которые преобразуют давление, создаваемое насосами, во вращательное или линейное перемещение.

Наибольшее распространение в солнечных трекерных системах получили электроприводы, в которых в качестве исполнительных устройств применяются электрические машины различного типа: линейные, шаговые, серводвигатели и др. Основными характеристиками электропривода ССС являются: тип исполнительного устройства, его номинальная мощность, параметры напряжения питания, величина потребляемой мощности в режиме слежения, среднесуточное или годовое потребление электроэнергии.

К элементам трансмиссии ССС относят компоненты, которые передают механическое движение от приводных двигателей к подвижным элементам следящей системы. Основными характеристиками трансмиссии являются: угловой диапазон перемещения солнечной батареи по азимуту и наклону, точность позиционирования, скорость перемещения или время поворота на один градус.

Блок управления обеспечивает позиционирование солнечной батареи на Солнце в соответствии с принятым алгоритмом слежения. Для реализации данной функции в составе блока управления используется разнообразное электронное оборудование: микропроцессор, блоки питания, полупроводниковые преобразователи, пускозащитные аппараты исполнительных механизмов, блоки преобразования и передачи данных и т. п. Основными характеристиками системы управления являются: тип управления и алгоритм слежения, тип и протоколы внешнего сопряжения и др.

На практике применяются два основных алгоритма слежения за положением Солнца – астрономический и по датчикам света [8]. Вследствие простоты технической реализации чаще используется алгоритм слежения по световым датчикам, принцип действия которого заключается в позиционировании солнечной батареи на максимальную интенсивность света на небосводе, определяемую по текущим показаниям фотоприемников. Серьезным недостатком трекерных систем с датчиками света является их неработоспособность в пасмурную погоду, при интенсивных осадках и загрязнении фотоприемников.

Более надежны астрономические алгоритмы, которые в простейшем случае могут быть реализованы путем дискретного изменения положения солнечной батареи по суточной программе таймера. Недостатком такого решения для ФЭС, территориально расположенных в районах с высокой широтой, является необходимость постоянной корректировки суточной программы, так как значения азимутальных углов восхода и заката Солнца, а также зенитный угол, подвержены значительным сезонным изменениям. Наибольшую эффективность обеспечивают алгоритмы солнечной позиции (solar position algorithm – SPA), принцип действия которых основан в программном расчете оптимальных углов позиционирования солнечной батареи по заданным параметрам расположения солнечного трекера: широта, долгота, высота над уровнем моря [9].

Необходимо отметить, что в приведенном выше обзоре кратко представлены только основные характеристики компонентов ССС, на которые следует обратить первоочередное внимание при выборе модели для конкретного применения. Однако существуют и другие характеристики ССС, которые необходимо учитывать при выборе, монтаже и эксплуатации, например место установки (земля, крыша), тип фундамента, режим и время приведения в штормовое положение, масса, размеры, характеристики надежности и т. п.

Подробная классификация ССС рассмотрена в работах [10–12], обзор основных компонентов и методов слежения, используемых в современных трекерных системах, выполнен в работах [7, 11, 13], результаты сравнительного анализа производительности ФЭС с фиксированными солнечными панелями и оборудованными системой слежения пред-

ставлены в [14–17]. Вопросам математического моделирования ССС посвящены работы [18–20], подробный анализ наиболее перспективных направлений исследований в данной предметной области выполнен в [20], результаты проектирования и экспериментального исследования солнечных трекеров различных типов представлены в [21–23], оригинальные способы улучшения конструкции и повышения эффективности алгоритмов слежения предложены в работах [23–25], задачи технико-экономического анализа эффективности применения ССС рассматриваются в работах [17, 26, 27].

Определение параметров и анализ энергетических характеристик солнечной следящей системы

Существенные различия в основных технических характеристиках ССС, представленных на рынке, создают серьезные трудности для конечного потребителя при выборе определенной модели солнечного трекера для конкретного применения.

При выборе модели ССС необходимо обратить особое внимание на технические характеристики, определяющие стойкость к внешним климатическим воздействиям. На рынке представлено множество моделей солнечных трекеров, предназначенных для стран с теплым климатом (диапазон рабочей температуры от -10 до $+50$ °С), которые малоприспособлены для эксплуатации на большей части территории нашей страны. Также отметим, что в районах с суровыми климатическими условиями нецелесообразно использовать трекерные системы с пассивным типом привода вследствие их невысокой надежности [28].

Важными техническими характеристиками ССС являются рабочие диапазоны перемещения по азимуту и наклону, которые должны покрывать максимально возможные значения углов азимута и высоты Солнца в планируемом месте размещения ФЭС.

Максимальные углы азимута и высоты Солнца в Северном полушарии соответствуют дню летнего солнцестояния и определяются географической широтой местности. Углы восхода ω_{sr} и заката ω_{ss} Солнца по солнечному времени вычисляются по выражениям:

$$\begin{aligned}\omega_{sr} &= -\arccos[-\operatorname{tg}\varphi \cdot \operatorname{tg}\delta]; \\ \omega_{ss} &= \arccos[-\operatorname{tg}\varphi \cdot \operatorname{tg}\delta],\end{aligned}\quad (1)$$

где φ – широта местности в точке установки приемной площадки; δ – угол склонения Солнца.

Угол склонения определяется по формуле:

$$\delta = 23.45 \cdot \sin\left[\frac{360}{365}(N + 284)\right], \text{ град.}, \quad (2)$$

где N – номер календарного дня с начала года.

День летнего солнцестояния – это 21 июня, соответственно $N=171$.

Угол высоты Солнца над горизонтом h определяется по выражению:

$$h = 90 - \varphi + \delta, \text{ град.} \quad (3)$$

Азимутальный угол положения Солнца Az находится из уравнения [29]:

$$Az = \arccos\left(\frac{\sin h \cdot \sin \varphi - \sin \delta}{\cos h \cdot \cos \varphi}\right). \quad (4)$$

Подставив в выражение (4) значение угла $h=0^\circ$, что соответствует восходу (закату) Солнца, легко определить величину максимального азимутального угла.

Например, для г. Томска (географические координаты 56.5° с.ш., 85.0° в.д.) по уравнениям (1)–(4) получены следующие значения углов для дня летнего солнцестояния: азимутальный угол восхода (заката) $Az \approx 136^\circ$, угол высоты Солнца в полдень $h \approx 57^\circ$. Соответственно для ФЭС, территориально расположенной в районе г. Томска, требуется следящая система со следующими рабочими диапазонами перемещения: 270° по азимуту, и 60° по наклону.

При определении параметров солнечной следящей системы удобно использовать диаграмму траектории движения Солнца, внешний вид которой показан на рис. 1.

Данная диаграмма особенно полезна, если рядом с местом размещения ФЭС имеются естественные или искусственные препятствия, частично перекрывающие путь солнечным лучам на приемную площадку. Нанесение угловых размеров препятствий на солнечную диаграмму позволяет определить сектора затенения солнечной батареи, учет которых обеспечивает повышение точности при анализе энергетической эффективности ФЭС. Для построения солнечной диаграммы можно воспользоваться бесплатным онлайн сервисом от SRML (Лаборатория мониторинга солнечного излучения) университета штата Орегон [30].

Диапазон изменения углов азимута и высоты Солнца определяет требования к еще одной важ-

ной характеристике ССС – скорости перемещения приемной поверхности. Для нахождения минимально допустимых скоростей перемещения приемной площадки солнечным трекером нужно построить графики изменения углов высоты h и азимута Az Солнца в функции времени для дня летнего солнцестояния.

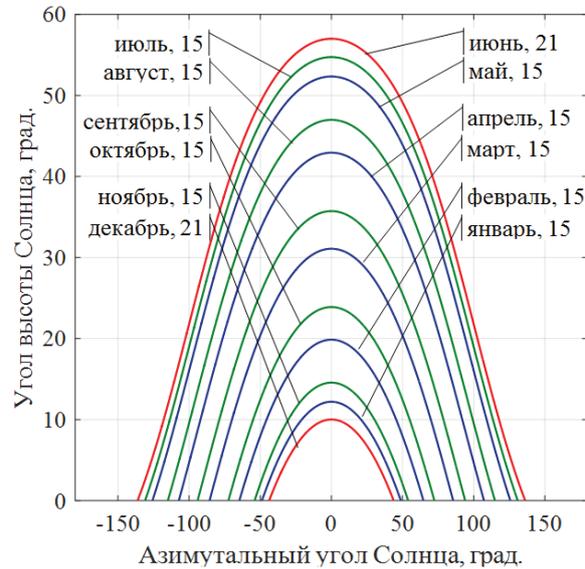


Рис. 1. Диаграмма траектории движения Солнца для города Томска

Fig. 1. Diagram of the Sun motion trajectory in Tomsk

На рис. 2 представлены графики изменения углов высоты и азимута Солнца в день летнего солнцестояния для двух городов России: Якутска ($62^\circ 03'$ с.ш., $129^\circ 27'$ в.д.) и Владивостока ($43^\circ 04'$ с.ш., $131^\circ 32'$ в.д.). Необходимая скорость перемещения определяется крутизной зависимостей углов от времени, и из графиков видно, что для высоких

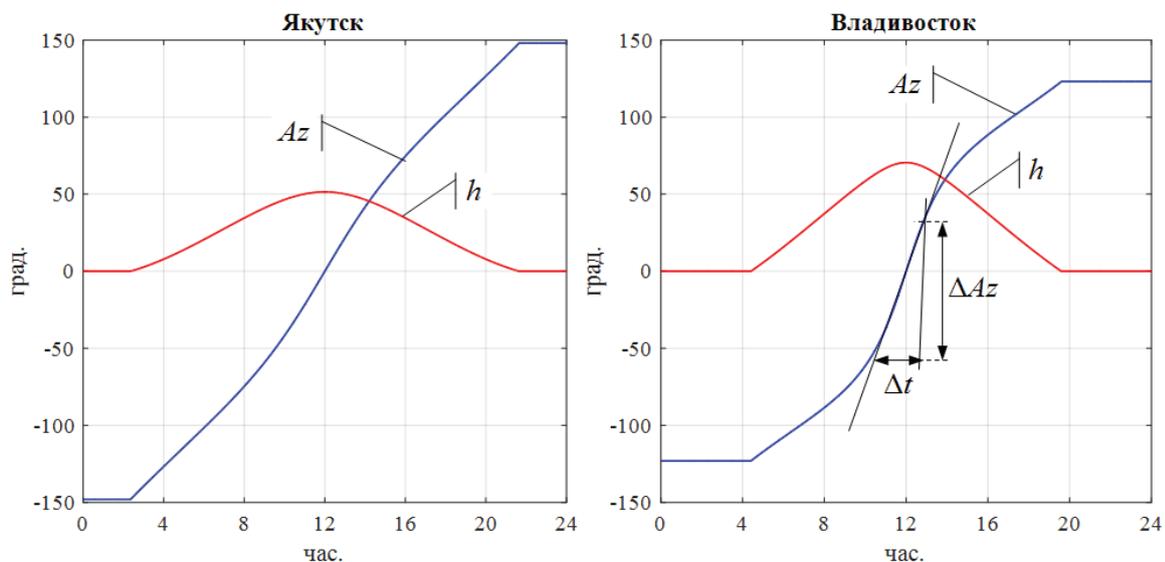


Рис. 2. Графики изменения углов высоты и азимута Солнца в день летнего солнцестояния

Fig. 2. Graphs of changes in the altitude and azimuth of the Sun on the day of the summer solstice

широт большую скорость перемещения должен обеспечивать привод азимутальной оси.

Для режима непрерывного слежения требуемая угловая скорость азимутального привода $\omega_{\text{пр}}$ определяется из уравнения:

$$\omega_{i\delta} = \frac{\Delta Az}{\Delta t}, \text{ град/мин.}$$

Графический способ определения данной скорости для города Владивостока показан на рис. 2. Из рисунка видно, что с уменьшением широты требуется большая скорость перемещения приемной площадки. Например, для приведенного выше примера расчетная скорость перемещения азимутального привода составила $\omega_{\text{пр}}=0,54$ град/мин для Владивостока и $\omega_{\text{пр}}=0,33$ град/мин для Якутска.

На практике способ непрерывного слежения за положением Солнца применяется редко, большее распространение получили дискретные методы регулирования, в которых приемная площадка солнечного трекера перемещается на заданный угол через определенный интервал времени Δt_i (time interval). Численные значения данного параметра составляют от единиц до нескольких десятков минут, во многих моделях трекеров имеется возможность его непосредственного задания. Величина Δt_i оказывает непосредственное влияние на энергетическую эффективность ФЭС: при уменьшении Δt_i обеспечивается больший приход энергии на приемную поверхность СБ, но это требует больших затрат энергии на привод. Соответственно, для каждой трекерной системы существует некоторая величина Δt_i , при которой энергетическая эффективность ФЭС будет максимальной. Определить оптимальное значение Δt_i можно путем решения оптимизационной задачи по критерию максимально возможной выработки электроэнергии солнечной электростанцией за определенный период, обычно год, времени:

$$W(\Delta t_i) = W_{PV}(\Delta t_i) - W_{ED}(\Delta t_i) \Rightarrow \max, \text{ Вт} \cdot \text{ч},$$

где $W_{PV}(\Delta t_i)$, $W_{ED}(\Delta t_i)$ – интегральные значения энергии, выработанной солнечной батареей и потребленной электроприводом при заданных значениях временного интервала Δt_i , соответственно.

Как правило, потери энергии в приводе следящей системы составляют 2–5 % от генерируемой энергии ФЭС, в связи с чем представляется рациональным выбирать такое максимально возможное значение Δt_i , при котором снижение производительности будет составлять не более 2 %.

Для определения величины энергии, генерируемой солнечной батареей, удобно использовать методику, предложенную A.D. Jones, C.P. Underwood [31], согласно которой максимальная выходная мощность СБ определяется по выражению:

$$P_{PV} = C_{FF} \cdot N_{FM} \cdot \eta_{\text{conv}} \cdot G \cdot \ln(10^6 \cdot G) / T_{FM},$$

где N_{FM} – общее число фотоэлектрических модулей (ФМ) в СБ; C_{FF} – постоянный коэффициент СБ; η_{conv} – КПД преобразователя с контроллером максимальной мощности ФЭС; G – текущий уровень

солнечной радиации, Вт/м²; T_{FM} – текущая температура ФМ.

В настоящей работе для определения величины коэффициента C_{FF} , в отличие от оригинальной методики [31], используется более точное выражение:

$$C_{FF} = \frac{FF \cdot T_{\text{ref}}}{G_{\text{ref}}} \times \frac{[I_{SC} + k_I(T_{FM} - T_{\text{ref}})][V_{OC} + k_V(T_{FM} - T_{\text{ref}})]}{\ln(10^6 \cdot G_{\text{ref}})},$$

где FF – коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики (ВАХ) ФМ; T_{ref} , G_{ref} – значения температуры и освещенности ФМ при стандартных условиях; k_I , k_V – температурные коэффициенты тока короткого замыкания и напряжения холостого хода ФМ, соответственно.

Коэффициент заполнения ВАХ ФМ определялся по данным их технической спецификации:

$$FF = I_{MPP} \cdot V_{MPP} / I_{SC} \cdot V_{OC},$$

где I_{MPP} , V_{MPP} – паспортные значения тока и напряжения ФМ в точке максимальной мощности при стандартных условиях; I_{SC} , V_{OC} – паспортные значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода ФМ при стандартных условиях.

Характерной особенностью ФЭС, расположенных в высоких северных широтах, является ярко выраженная зависимость их производительности от внешних метеорологических факторов, которые необходимо учитывать при анализе энергетических характеристик электростанции. Наиболее просто определяются среднесуточные и среднесуточные значения температуры окружающего воздуха и скорости ветра, которые являются независимыми величинами от параметров проектируемой ФЭС. Исходными данными для их определения являются статистические данные метеорологических наблюдений, которые легко получить из архивов метеорологических сайтов [32, 33].

Для определения суточного хода температуры воздуха можно использовать выражение:

$$T(t) = \bar{T} + 0,5\Delta T \cdot \cos[2\pi(t_{\text{мес}} - t_{\text{пер}})/t_{\text{пер}}],$$

где \bar{T} – среднесуточная температура воздуха, °С; ΔT – суточная амплитуда температуры воздуха, °С; $t_{\text{пер}}$ – период изменения температуры воздуха, ч; t_{max} – местное время максимума температуры, ч; $t_{\text{мес}}$ – локальное (местное) солнечное время, ч.

Кроме окружающего воздуха на температурный режим ФМ оказывают непосредственное влияние: энергия излучения, поступающая на поверхность ФМ вместе с солнечными лучами, и внутренние источники теплоты, образующиеся за счет электрических потерь в солнечных элементах и контактных сопротивлениях. Рабочая температура ФМ при эксплуатации устанавливается в результате теплообмена его поверхности с окружающей средой, имеющего конвективно-лучистый характер. Определение текущей температуры ФМ теоретическими методами практически невозмож-

но из-за влияния на процесс множества самых разнообразных факторов: коэффициентов теплоотдачи и поглощения излучения материалов модуля, силы и направления ветра, соотношения площадей лицевой и тыльной поверхностей модуля и т. п. Результаты эксплуатации ФЭС показывают, что превышение температуры ФМ над температурой внешней среды при высоких значениях солнечной инсоляции может достигать 30 °С, поэтому учет реальной температуры ФМ в эксплуатационных условиях является обязательным. В связи со сложностью теоретического определения температуры ФМ используются эмпирические зависимости, полученные в реальных условиях эксплуатации ФЭС [34, 35], адаптированные к определенным климатическим условиям.

Хорошее приближение к реальной зависимости превышения температуры поверхности ФМ над температурой среды дает следующее эмпирическое уравнение:

$$\Delta T_{FM} = 0,0283G - 0,0058GV + 0,0005GV^2, \text{ } ^\circ\text{C},$$

где G – величина солнечной радиации, приходящей на поверхность СБ, Вт/м²; V – средняя скорость ветра в месте размещения ФЭС, м/с.

Энергетическая эффективность ССС определяется интенсивностью солнечной радиации, но при этом она во многом зависит не только от величины суммарной радиации, но и от долей ее основных компонент: прямой и рассеянной. Соответственно, ключевой задачей при оценке энергетической эффективности солнечных трекеров является достоверное определение величины солнечной радиации, поступающей на произвольно-ориентированную приемную поверхность.

В настоящей работе используется комбинированная модель солнечной радиации, построенная на базе модели, подробно представленной в [36]. В предложенной модели часть параметров рассчитывается по известным аналитическим выражениям, а часть определяется с помощью эмпирических коэффициентов, полученных из базы данных NASA SSE [37] для заданной в расчетах географической точки размещения гелиоустановки:

$$G = (G_H - G_{DH}) \frac{\cos \theta}{\cos \theta_z} + G_{DH} \left[A_i \frac{\cos \theta}{\cos \theta_z} + (1 - A_i) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) \right] + G_H \rho \frac{1 - \cos \beta}{2},$$

где G_H , G_{DH} – значения суммарной и рассеянной солнечной радиации, поступающей на горизонтальную поверхность, соответственно; θ – угол между направлением потока солнечного излучения к поверхности и нормалью к ней; θ_z – зенитный угол Солнца; ρ – альbedo земной поверхности; β – угол наклона приемной площадки к горизонтальной плоскости; A_i – показатель анизотропии, который определяется по уравнению:

$$A_i = \frac{G_H - G_{DH}}{G_0},$$

где G_0 – внеатмосферная радиация на горизонтальную поверхность.

Для определения значений рассеянной радиации используется анизотропная модель J.E. Nau [38], которая по результатам исследований, представленных в работе [39], обеспечивает более высокую точность в расчете значений рассеянной солнечной радиации в высоких северных широтах.

На основе представленных выше уравнений была разработана математическая модель солнечной следящей системы, обеспечивающая проведение анализа ее основных энергетических характеристик. Модель реализована в популярном математическом пакете MatLab/Simulink, что обеспечивает простоту и удобство ее практического применения.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим практическую задачу выбора параметров и оценки эффективности применения солнечной следящей системы для ФЭС, территориально расположенной в г. Томске. Используем для проведения анализа две модели солнечных трекеров от компании Maccsun Solar Energy Technology [40], основные технические характеристики которых приведены в таблице.

Из таблицы видно, что технические характеристики выбранных моделей солнечных трекеров в целом удовлетворяют требованиям эксплуатации в заданном районе размещения ФЭС. К сожалению, в технической спецификации производитель не отразил ряд важных характеристик ССС, в связи с чем в расчетах использовались типичные значения этих параметров от других производителей аналогичных моделей [41, 42]:

- интервал позиционирования (time interval) – 1–30 мин;
- угловая скорость привода – 18 °/мин.

В качестве объекта анализа принята схема ФЭС, в состав которой входит СБ, состоящая из 20 фотоэлектрических модулей поликристаллического типа JAP6–60–260 номинальной мощностью 260 Вт, основные технические характеристики которых представлены на сайте производителя [43].

В качестве исходных данных моделирования использовались метеорологические сводки для г. Томска, полученные по результатам многолетних наблюдений. При выполнении расчетов приняты средние значения температуры окружающего воздуха и скорости ветра, полученные в результате обработки статистических данных за 2005–2016 гг. по метеостанции № 29430 г. Томска, представленные в свободном доступе на сайте «Расписание погоды» [32]. Среднемесячные значения индекса прозрачности атмосферы и альbedo земной поверхности определены из базы данных NASA SSE [37].

Таблица. Основные технические характеристики солнечных трекеров компании Macsun Solar Energy Technology [40]

Table. The main technical characteristics of solar trackers manufactured by Macsun Solar Energy Technology Co. [40]

Технические характеристики Product Characteristics	Модель/Model	
	MS-PV-SAT33	MS-PV-SDT33
Тип системы слежения Racking/Tracking Type	одноосевая single axis	двухосевая dual axis
Площадь солнечной батареи Modules Assembly Area	33 m ²	
Количество фотоэлектрических модулей Modules Assembly Arrangement	20	
Рекомендуемый тип модулей Modules Reference	260 W, 1650×991×40 mm	
Диапазон углов перемещения по азимуту Tracking Azimuth Angle	±120°	
Диапазон углов перемещения по наклону Tracking Altitude Angle	–	10–70°
Диапазон рабочей температуры Working Temperature	–40 +60 °C	
Максимальная допустимая скорость ветра в режиме слежения Max. Operating Wind Load	22 m/s	
Максимальная допустимая скорость ветра в штормовом положении Max. Wind Load at Stow Position	34 m/s	
Точность слежения Tracking Accuracy	≤1°	
Тип привода Type of Drive	электрический electrical	
Мощность привода Motor Power	96 W	
Алгоритм слежения за положением Солнца Tracking Principle Algorithm	SPA	

Для сокращения объема вычислений при выполнении расчетов использовался метод «средних суток месяца», предложенный S.A. Klein [44], согласно которому среднесуточная интенсивность солнечной радиации за рассматриваемый месяц года равна суточной интенсивности радиации для соответствующего рекомендованного дня. В соответствии с данным методом, интегральные значения среднемесячной выработки электроэнергии ФЭС определялись простым произведением суточного объема на число дней в соответствующем месяце.

На рис. 3 представлены расчетные значения среднесуточной выработки электроэнергии ФЭС при трех различных вариантах систем слежения (суммарный коэффициент полезного действия преобразователей для всех вариантов принят неизменным и равным 0,85).

Результаты расчетов показывают, что солнечные трекеры обеспечивают повышение производительности ФЭС, однако их эффективность существенно зависит от сезонов года. При использовании одноосевой системы слежения выработка электроэнергии ФЭС увеличивается от 40 до 60 % в летние месяцы года, и от 5 до 12 % в зимние. Для двухосевой системы слежения данные показатели составляют от 44 до 67 % для летних месяцев, и от 12 до 16 % для зимних. В годовом выражении применение одноосевой системы слежения позволяет повысить потенциальную производительность ФЭС на 35 %, а двухосевой системы на 39 %.

Незначительная разница в энергетической эффективности одноосевой и двухосевой систем слежения объясняется тем, что в высоких северных широтах величина угла высоты Солнца в течение светового дня изменяется в относительно небольших пределах, особенно в зимние месяцы года. Соответственно, для оптимального позиционирования поверхности СБ на Солнце (величина угла $\theta=0^\circ$) требуется изменять ее наклон в достаточно узком диапазоне углов.

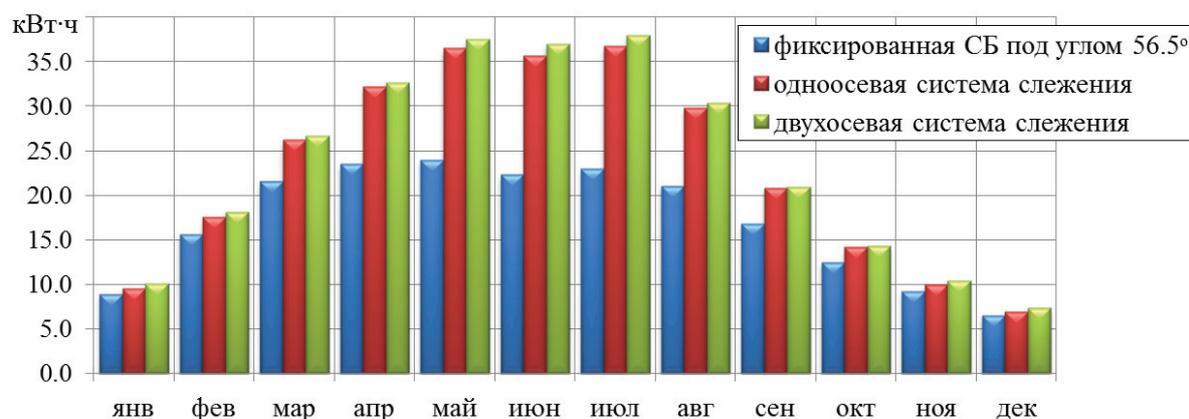


Рис. 3. Расчетные значения среднесуточной выработки электроэнергии ФЭС с различными системами слежения за положением Солнца

Fig. 3. Calculated values of the daily average power output from photovoltaic plants with different solar tracking systems

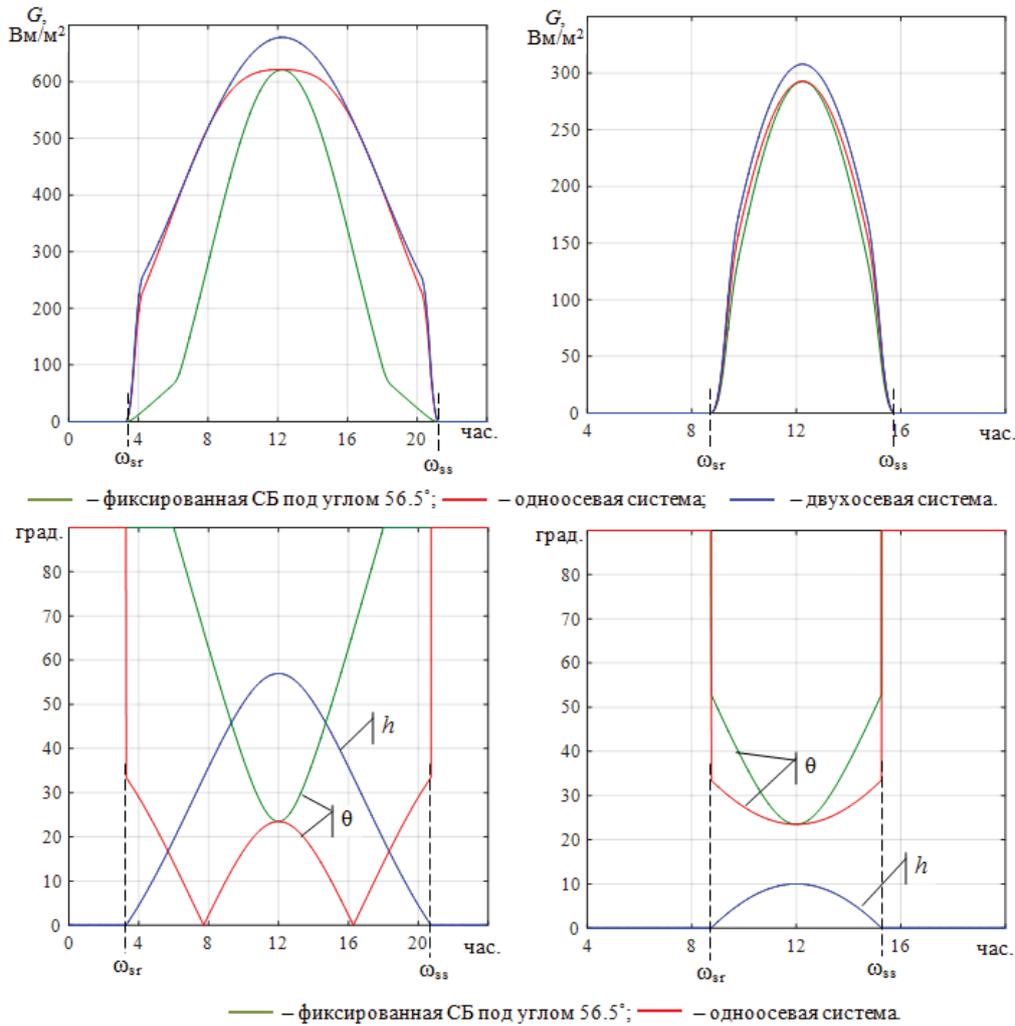


Рис. 4. Суточные изменения суммарной солнечной радиации G , приходящей на поверхность солнечной батареи, и значения углов h и θ

Fig. 4. Daily changes in the total solar radiation G arriving to the surface of the solar panel, and the values of angles h and θ

На рис. 4 представлены расчетные зависимости прихода суммарной солнечной радиации G на поверхность СБ при использовании различных ССС для двух характерных дней года: летнего и зимнего солнцестояния. На этом же рисунке показаны изменения угла высоты Солнца h и угла θ для жестко зафиксированной под углом широты местности и ориентированной на Юг СБ, а также для азимутального солнечного трекера (при применении двухосевой непрерывной системы слежения величина угла $\theta=0^\circ$).

Из графических зависимостей, представленных на рис. 4, хорошо видно, что для дня летнего солнцестояния величина отклонения угла θ от оптимального значения 0° для фиксированной СБ составляет от 90 до $23,5^\circ$, достигая максимума в часы суток, близких к рассвету и закату. Азимутальный солнечный трекер позволяет сузить данный диапазон углов до значений от $33,5$ до 0° , чем обеспечивается существенное увеличение значений прямой солнечной радиации, приходящей на по-

верхность СБ. В сравнении с двухосевой системой слежения максимальные потери прямой солнечной радиации азимутального трекера составят не более 17% ($\cos 33,5^\circ=0,83$), а с учетом того, что эти потери наблюдаются в послерассветные и предзакатные часы, в абсолютном выражении они будут несущественными.

В день зимнего солнцестояния продолжительность светового дня на широте $56,5^\circ$ составляет менее 6 часов при максимальном угле высоты Солнца около 10° , что практически нивелирует эффективность применения следящих систем (рис. 4).

Для оценки влияния величины интервала позиционирования Δt_i на энергетическую эффективность ФЭС была проведена серия вычислительных экспериментов по определению интенсивности суммарной солнечной радиации, поступающей на приемную поверхность СБ, для режима непрерывного слежения и трех значений $\Delta t_i=5; 15$ и 30 мин. Результаты расчетов показали, что для всех принятых значений интервала позиционирования

уменьшение интенсивности солнечной радиации составляет не более 1 % в сравнении с системой непрерывного слежения, что определяет выбор рационального значения $\Delta t_i=30$ мин.

На рис. 5 представлены расчетные значения углов позиционирования СБ (азимутальный угол Az , угол наклона El) двухосевой системой слежения в день летнего солнцестояния с интервалом $\Delta t_i=30$ мин. На этом же рисунке показаны суточные изменения величины угла θ .

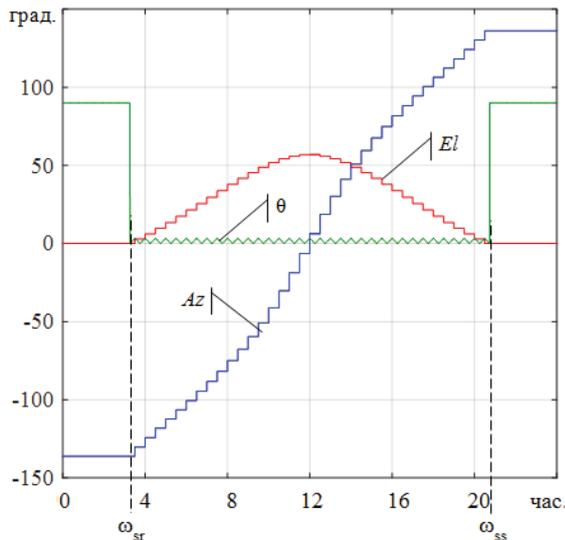


Рис. 5. Углы позиционирования СБ двухосевой системой слежения в день летнего солнцестояния

Fig. 5. Angles of positioning the solar panel with a dual-axis tracking system on the day of the summer solstice

Анализ полученных зависимостей показывает, что при принятых параметрах ССС предельные отклонения угла θ от оптимального значения состав-

ляют не более $3,5^\circ$, что обеспечивает практически максимальную производительность ФЭС.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- применение ССС в высоких северных широтах позволяет увеличить производительность ФЭС на 35–40 %;
- в большинстве практических случаев в высоких северных широтах целесообразно использовать более надежные одноосевые системы слежения, так как применение более дорогих двухосевых систем дает незначительный выигрыш в объемах генерируемой электроэнергии;
- в солнечных трекерах, использующих для позиционирования СБ алгоритмы солнечной позиции, целесообразно устанавливать максимально возможные значения интервала позиционирования.

Заключение

Предложена оригинальная методика выбора параметров и оценки эффективности применения систем слежения за положением Солнца, построенная на базе имитационной модели ФЭС, обеспечивающей расчет ее основных энергетических характеристик с учетом реальных условий эксплуатации.

Результаты исследований могут быть полезны широкому кругу специалистов, занимающихся вопросами проектирования и эксплуатации фотоэлектрических станций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор работ – RFME-FI57617X0098 (соглашение № 14.576.21.0098 о предоставлении субсидии от 26 сентября 2017 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J.F., Rahim N.A. Performance Comparison of Dual-Axis Solar Tracker vs Static Solar System in Malaysia // IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CEAT). – 2013. – P. 102–107.
2. Ribeiro D.B.S., Demetino G.G., Pepe I.M. Solar Trackers: Worldwide Map of Performances // 22nd International Congress of Mechanical Engineering. – Ribeirão Preto, Brazil, 2013. – P. 5521–5530.
3. ГОСТ Р 57229–2016. Системы фотоэлектрические. Устройства слежения за Солнцем. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2016. – 64 с.
4. IEC 62817. Photovoltaic systems. Design qualification of solar trackers. ICS 27.160, ISBN 978–2–8322–1826–6.
5. Racharla S., Rajan K. Solar tracking system – a review // International Journal of Sustainable Engineering, – 2017. – V. 10. – P. 72–81.
6. Ya'u M.J. A Review on Solar Tracking Systems and Their Classifications // Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering. – 2017. – V. 2 (3). – P. 46–50.
7. Prinsloo G., Dobson R. Solar Tracking. South Africa. E-Book. – 2015. – ISBN: 978–0–620–61576–1. URL: https://www.researchgate.net/profile/Gerro_Prinsloo/ (дата обращения: 08.06.2018).

8. Tracking strategy for photovoltaic solar systems in high latitudes / G. Quesada, L. Guillon, D.R. Rousse et al. // Energy Conversion and Management. – 2015. – V. 103. – P. 147–156.
9. Design of two axes sun tracking controller with analytically solar radiation calculations / S. Yilmaz, H.R. Ozcalik, O. Dogmus et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 43. – P. 997–1005.
10. A review of principle and sun-tracking methods for maximizing solar systems output / H. Mousazadeh, A. Keyhani, A. Javadi et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – V. 13. – P. 1800–1818.
11. Recent advancements and challenges in Solar Tracking Systems (STS): a review / W. Nsengiyumva, S.G. Chen, L. Hu, X. Chen // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 81. – P. 250–279.
12. Al-Rousan N., Mat Isa N.A., Mat Desa M.K. Advances in solar photovoltaic tracking systems: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 82 (3). – P. 2548–2569.
13. Anyaka B.O., Ahiabuike D.C., Mbuwne M.J. Improvement of Pv Systems Power Output Using Sun-Tracking Techniques // International Journal of Computational Engineering Research. – 2013. – V. 3 (9). – P. 80–98.
14. Comparative performance analysis between static solar panels and single-axis tracking system on a hot climate region near to

- the equator / R.G. Vieira, F.K.O.M.V. Guerra, M.R.B.G. Vale, M.M. Araujo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 64. – P. 672–681.
15. Comparison of performance of solar photovoltaics on dual axis tracker with fixed axis at 13°N latitude / R.R. Rao, H.R. Swetha, J. Srinivasan, S.K. Ramasesha // *Current science*. – 2015. – V. 108 (11). – P. 2087–2094.
16. Comparative analysis of fixed and sun tracking low power PV systems considering energy consumption / G.C. Lazaroiu, M. Longo, M. Roscia, M. Pagano // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – V. 92. – P. 143–148.
17. Axaopoulos P.J., Fylladitakis E.D. Energy and economic comparative study of a tracking vs. a fixed photovoltaic system // *European Scientific Journal*. – 2013. – V. 9 (12). – P. 50–69.
18. Mathematical study of the movement of solar tracking systems based on rational models / L.M. Fernández-Ahumada, F.J. Casares, J. Ramirez-Faz, R. López-Luque // *Solar Energy*. – 2017. – V. 150. – P. 20–29.
19. Bahrami A., Okoye C.O., Atikol U. The effect of latitude on the performance of different solar trackers in Europe and Africa // *Applied Energy*. – 2016. – V. 177. – P. 896–906.
20. Tilt and azimuth angles in solar energy applications – a review / A.Z. Hafeza, A. Solimana, K.A. El-Metwallya, I.M. Ismaila // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 77. – P. 147–168.
21. Algarin C.R., Castro A.O., Naranjo J.C. Dual-Axis Solar Tracker for Using in Photovoltaic Systems // *International Journal of Renewable Energy Research*. – 2017. – V. 7. – P. 137–145.
22. Dual-axis photovoltaic tracking system e Design and experimental investigation / S. Seme, G. Srpcic, D. Kavsek et al. // *Energy*. – 2017. – V. 139. – P. 1267–1274.
23. Monthly profile analysis based on a two-axis solar tracker proposal for photovoltaic panels / F.M. Hoffmann, R.F. Molz, J.V. Kothe et al. // *Renewable Energy*. – 2018. – V. 115. – P. 750–759.
24. Automated positioning dual-axis solar tracking system with precision elevation and azimuth angle control / M.H.M. Sidek, N. Azis, W.Z.W. Hasan, M.Z.A. Ab Kadir, S. Shafie, M.A.M. Radzi // *Energy*. – 2017. – V. 124. – P. 160–170.
25. RAST: Round about Solar Tracking / M. Rosa-Clot, P. Rosa-Clot, G.M. Tina, C. Ventura // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 134. – P. 598–606.
26. Simón-Martín M., Alonso-Tristán C., Díez-Mediavilla M. Performance Indicators for Sun-Tracking Systems: A Case Study in Spain // *Energy and Power Engineering*. – 2014. – V. 6. – P. 292–302.
27. Bahrami A., Okoye C.O., Atikol U. Technical and economic assessment of fixed, single and dual-axis tracking PV panels in low latitude countries // *Renewable Energy*. – 2017. – V. 113. – P. 563–579.
28. A Review on Photovoltaic Systems: Mechanisms and Methods for Irradiation Tracking and Prediction / H. Loschi, Y. Iano, J. León, A. Moretti, F. Conte, H. Braga // *Smart Grid and Renewable Energy*. – 2015. – V. 6. – P. 187–208.
29. Duffie J.A., Beckman W.A. *Solar Engineering of Thermal Processes*. 4th ed. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – 910 p.
30. Solar Radiation Monitoring Laboratory Department of Physics, University of Oregon. URL: <http://solar.dat.uoregon.edu/> (дата обращения: 08.10.2018).
31. Jones A.D., Underwood C.P. A thermal model for photovoltaic systems // *Solar Energy*. – 2001. – V. 70 (4). – P. 349–359.
32. Российский метеорологический сайт «Расписание погоды». URL: <http://www.rp5.ru/> (дата обращения: 30.03.2018).
33. Сайт «Погода России. Архив погоды». URL: <http://meteo.infospace.ru/> (дата обращения: 30.03.2018).
34. Al Riza D.F., Haq Gilani S.I., Aris M.S. Hourly Solar Radiation Estimation Using Ambient Temperature and Relative Humidity Data // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2011. – V. 2 (3). – P. 188–193.
35. Muzathik A.M. Photovoltaic Modules Operating Temperature Estimation Using a Simple Correlation // *International Journal of Energy Engineering*. – 2014. – V. 4 (4). – P. 151–158.
36. Обухов С.Г., Плотников И.А. Математическая модель прихода солнечной радиации на произвольно-ориентированную поверхность для любого региона России // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и Экология*. – 2017. – № 16–18 (228–230). – С. 43–56.
37. The NASA Surface Meteorology and Solar Energy Data Set. URL: <http://eosweb.larc.nasa.gov/sse/> (дата обращения: 30.03.2018).
38. Hay J.E. Calculation of monthly mean solar radiation for horizontal and inclined surfaces // *Solar Energy*. – 1979. – V. 23 (4). – P. 301–307.
39. Стадник В.В., Разгоняев Ю.В. Оценка суммарного прихода солнечной радиации, поступающей на наклонные поверхности // *Труды главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова*. – 2008. – Вып. 557. – С. 67–84.
40. Официальный сайт Macsun Solar Energy Technology Co. URL: <http://www.macsunsolar.com/> (дата обращения: 30.03.2018).
41. Официальный сайт Sat Control. URL: <http://www.sat-control.net/> (дата обращения: 30.03.2018).
42. Официальный сайт Compañía Española de Alta Eficiencia Fotovoltaica BSQ Solar. URL: <https://www.holaluz.com/> (дата обращения: 30.03.2018).
43. Сайт компании «JA SOLAR». URL: <http://www.jasolar.com/> (дата обращения: 30.03.2019).
44. Klein S.A. Calculation of monthly average insolation on tilted surfaces // *Solar Energy*. – 1977. – V. 19 (4). – P. 325–329.

Поступила 15.06.2018 г.

Информация об авторах

Обухов С.Г., доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Плотников И.А., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.311.25: 621.311.29

CHOOSING THE PARAMETERS AND ANALYZING THE EFFICIENCY OF SOLAR TRACKING SYSTEMS

Sergey G. Obukhov¹,
serob99@mail.ru

Igor A. Plotnikov¹,
igorplt@tpu.ru

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

Relevance. Solar tracking systems are the effective way to increase the efficiency of photovoltaic plants. The obvious dependence of the amount of solar radiation arriving at the surface of solar panels on geographic location of the photovoltaic plant and climatic conditions shows significant differences in the characteristics of solar radiation for different regions of Russia. Thus, the parameters of tracking systems that provide the maximum efficiency of solar power plants can vary significantly. So far, solar tracking systems have not been widespread in Russia. Therefore, choosing the parameters of tracking systems is crucial to ensure the maximum technical and economic efficiency of photovoltaic stations in a given area.

The aim of the study is to choose the parameters and analyze the efficiency of solar tracking systems in high northern latitudes.

Research methods: mathematical and computer modeling using the MatLab/Simulink software environment.

Results. The paper considers classification and main components of solar tracking systems; their main technical characteristics are analyzed. The authors give the recommendations for choosing the parameters of a tracking system to provide its proper operation in high northern latitudes. A simulation model of the photovoltaic station with a solar tracking system was developed to enable modeling of its energy characteristics with respect to actual operating conditions. The paper provides a practical example of choosing the parameters and evaluating the efficiency of solar tracking systems for photovoltaic station located in Tomsk. The results of the study can be of value to a wide range of specialists dealing with the design and operation of photovoltaic plants.

Key words:

Solar tracking system, solar tracker, solar radiation, simulation model, MatLab, Simulink.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. The unique identifier is RFME-FI57617X0098 (agreement No. 14.576.21.0098 dated September 26, 2017).

REFERENCES

- Lee J.F., Rahim N.A. Performance Comparison of Dual-Axis Solar Tracker vs Static Solar System in Malaysia. *IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CEAT)*, 2013, pp. 102–107.
- Ribeiro D.B.S., Demetino G.G., Pepe I.M. Solar Trackers: Worldwide Map of Performances. *22nd International Congress of Mechanical Engineering*. Ribeirão Preto, Brazil, 2013, pp. 5521–5530.
- GOST R 57229–2016. *Sistemy fotoelektricheskie. Ustroystva slezheniya za Solntsem. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard Russia 57229–2016. Photovoltaic systems. Solar trackers. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 64 p.
- IEC 62817. *Photovoltaic systems. Design qualification of solar trackers*. ICS 27.160, ISBN 978–2–8322–1826–6.
- Racharla S., Rajan K. Solar tracking system – a review. *International Journal of Sustainable Engineering*, 2017, vol. 10, pp. 72–81.
- Ya'u M.J. A Review on Solar Tracking Systems and Their Classifications. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2017, vol. 2 (3), pp. 46–50.
- Prinsloo G., Dobson R. Solar Tracking. South Africa. E-Book. – 2015. – ISBN: 978–0–620–61576–1. Available at: https://www.researchgate.net/profile/Gerro_Prinsloo/ (accessed 08 June 2018).
- Quesada G., Guillon L., Rouse D.R. Tracking strategy for photovoltaic solar systems in high latitudes. *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 103, pp. 147–156.
- Yilmaz S., Ozealik H.R., Dogmus O. Design of two axes sun tracking controller with analytically solar radiation calculations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 43, pp. 997–1005.
- Mousazadeh H., Keyhani A., Javadi A. A review of principle and sun-tracking methods for maximizing solar systems output. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, vol. 13, pp. 1800–1818.
- Nsengiyumva W., Chen S.G., Hu L., Chen X. Recent advancements and challenges in Solar Tracking Systems (STS): a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, pp. 250–279.
- Al-Rousan N., Mat Isa N.A., Mat Desa M.K. Advances in solar photovoltaic tracking systems: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 82 (3), pp. 2548–2569.
- Anyaka B.O., Ahiabuike D.C., Mbunwe M.J. Improvement of Pv Systems Power Output Using Sun-Tracking Techniques. *International Journal of Computational Engineering Research*, 2013, vol. 3 (9), pp. 80–98.
- Vieira R.G., Guerra F.K.O.M.V, Vale M.R.B.G., Araújo M.M. Comparative performance analysis between static solar panels and single-axis tracking system on a hot climate region near to the equator. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 64, pp. 672–681.
- Rao R.R., Swetha H.R., Srinivasan J., Ramasesha S.K. Comparison of performance of solar photovoltaics on dual axis tracker with fixed axis at 13°N latitude. *Current science*, 2015, vol. 108 (11), pp. 2087–2094.
- Lazaroiu G.C., Longo M., Roscia M., Pagano M. Comparative analysis of fixed and sun tracking low power PV systems considering energy consumption. *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 92, pp. 143–148.
- Axaopoulos P.J., Fylladitakis E.D. Energy and economic comparative study of a tracking vs. a fixed photovoltaic system. *European Scientific Journal*, 2013, vol. 9 (12), pp. 50–69.

18. Fernández-Ahumada L.M., Casares F.J., Ramírez-Faz J., López-Luque R. Mathematical study of the movement of solar tracking systems based on rational models. *Solar Energy*, 2017, vol. 150, pp. 20–29.
19. Bahrami A., Okoye C.O., Atikol U. The effect of latitude on the performance of different solar trackers in Europe and Africa. *Applied Energy*, 2016, vol. 177, pp. 896–906.
20. Hafeza A.Z., Solimana A. El-Metwallya K.A. Ismaila I.M. Tilt and azimuth angles in solar energy applications – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, pp. 147–168.
21. Algarín C.R., Castro A.O., Naranjo J.C. Dual-Axis Solar Tracker for Using in Photovoltaic Systems. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2017, vol. 7, pp. 137–145.
22. Seme S., Srpic G., Kavsek D. Dual-axis photovoltaic tracking system e Design and experimental investigation. *Energy*, 2017, vol. 139, pp. 1267–1274.
23. Hoffmann F.M., Molz R.F., Kothe J.V. Monthly profile analysis based on a two-axis solar tracker proposal for photovoltaic panels. *Renewable Energy*, 2018, vol. 115, pp. 750–759.
24. Sidek M.H.M., Azis N., Hasan W.Z.W, Ab Kadir M.Z.A., Shafie S., Radzi M.A.M. Automated positioning dual-axis solar tracking system with precision elevation and azimuth angle control. *Energy*, 2017, vol. 124, pp. 160–170.
25. Rosa-Clot M., Rosa-Clot P., Tina G.M., Ventura C. RAST: Round about Solar Tracking. *Energy Procedia*, 2017, vol. 134, pp. 598–606.
26. Simón-Martín M., Alonso-Tristán C., Díez-Mediavilla M. Performance Indicators for Sun-Tracking Systems: a Case Study in Spain. *Energy and Power Engineering*, 2014, vol. 6, pp. 292–302.
27. Bahrami A., Okoye C.O., Atikol U. Technical and economic assessment of fixed, single and dual-axis tracking PV panels in low latitude countries. *Renewable Energy*, 2017, vol. 113, pp. 563–579.
28. Loschi, H., Iano Y., León J., Moretti A., Conte F., Braga H. A Review on Photovoltaic Systems: Mechanisms and Methods for Irradiation Tracking and Prediction. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2015, vol. 6, pp. 187–208.
29. Duffie J.A., Beckman W.A. *Solar Engineering of Thermal Processes*. 4th ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2013. 910 p.
30. Solar Radiation Monitoring Laboratory Department of Physics, University of Oregon. Available at: <http://solar.dat.uoregon.edu/> (accessed 08 October 2018).
31. Jones A.D., Underwood C.P. A thermal model for photovoltaic systems. *Solar Energy*, 2001, vol. 70 (4), pp. 349–359.
32. Rossiyskiy meteorologicheskoy sayt «Raspisanie pogody» [Russian meteorological site «Weather Schedule»]. Available at: <http://www.rp5.ru/> (accessed 30 March 2018).
33. Sayt «Pogoda Rossii. Arkhiv pogody» [Site «Weather of Russia. Weather archive»]. Available at: <http://meteo.infospace.ru/> (accessed 30 March 2018).
34. Al Riza D.F., Haq Gilani S.I., Aris M.S. Hourly Solar Radiation Estimation Using Ambient Temperature and Relative Humidity Data. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2011, vol. 2 (3), pp. 188–193.
35. Muzathik A.M. Photovoltaic Modules Operating Temperature Estimation Using a Simple Correlation. *International Journal of Energy Engineering*, 2014, vol. 4 (4), pp. 151–158.
36. Obukhov S.G., Plotnikov I.A. Mathematical model of solar radiation incident on an arbitrarily oriented surface for any region in Russia. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017, no. 16–18, pp. 43–56. In Rus.
37. The NASA Surface Meteorology and Solar Energy Data Set. Available at: <http://eosweb.larc.nasa.gov/sse/> (accessed 30 March 2018).
38. Hay J.E. Calculation of monthly mean solar radiation for horizontal and inclined surfaces. *Solar Energy*, 1979, vol. 23 (4), pp. 301–307.
39. Stadnik V.V., Razgonyayev Y.V. Otsenka summarnogo prikhoda solnechnoy radiatsii, postupayushchey na naklonnye poverkhnosti [Estimation of the total solar radiation arrival on inclined surfaces]. *Trudy glavnoy geofizicheskoy observatorii im. A.I. Voeykova*, 2008, vol. 557, pp. 67–84.
40. *MacSun Solar Energy Technology Co.* Available at: <http://www.macsunsolar.com/> (accessed 30 March 2018).
41. *Sat Control*. Available at: <http://www.sat-control.net/> (accessed 30 March 2018).
42. *Compañía Española de Alta Eficiencia Fotovoltaica BSQ Solar*. Available at: <https://www.holaluz.com/> (accessed 30 March 2018).
43. *JA SOLAR Co.* Available at: <http://www.jasolar.com/> (accessed 30 March 2018).
44. Klein S.A. Calculation of monthly average insolation on tilted surfaces. *Solar Energy*, 1977, vol. 19 (4), pp. 325–329.

Received: 15 June 2018.

Information about the authors

Sergey G. Obukhov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor A. Plotnikov, Cand. Sc. associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 549.67:549.08:544.02

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОПОРИСТОСТИ МЕКСИКАНСКИХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА КЛИНОПТИЛОЛИТ

Итцель-Эрнандес Габриэла¹,
gab.hdz.salgado@gmail.com

Эрнандес Мигель Анхель²,
vaga1957@gmail.com

Портильо Роберто²,
portilloreyes@yahoo.com

Петрановский Виталий Павлович³,
vitalii@cnyn.unam.mx

Пестряков Алексей Николаевич⁴,
pestryakov2005@yandex.ru

Рубио Эфраин²,
efrain.rubio@correo.buap.mx

¹ Столичный автономный университет Истапалапа,
Мексика, 09340, пр. Сан Рафаель Атликсо, кол. Висентина, 186.

² Автономный Университет Пуэбла,
Мексика, Пуэбла, 72000, Исторический центр, 104.

³ Национальный автономный университет Мексики,
Мексика, Энсенада 22860, 107 км шоссе Тихуана-Энсенада.

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена большим количеством вновь открытых цеолитовых месторождений в Мексике. Для практического использования этих материалов требуются соответствующие экспериментальные модели, обеспечивающие достоверные и пригодные к использованию данные по каждому из заявленных месторождений.

Основной целью работы является оценка адсорбционной способности природных клиноптилолитных цеолитов из различных месторождений Мексики для оценки их нанопористости и наличия в них мезопористых пустот.

Объектами исследования являются цеолитовые туфы семи различных месторождений, расположенных в Мексике. Эти отложения слабо изучены и характеризуются сложным минеральным составом пород.

Методы исследования: цеолиты изучены методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Все образцы были также изучены методом адсорбции N_2 для оценки площади поверхности всех исследованных цеолитов методом БЭТ, Ленгмюра и t-графиков. Общий объем пор оценивали в соответствии с правилом Гуревича. Микропористость этих природных цеолитов измерялась методом адсорбции высокого разрешения с применением теории объемного заполнения микропор Дубинина–Астахова (D-A). Информация о распределении размеров микропор получена по данным изотермической адсорбции-десорбции.

Результаты. Нанопористость природных клиноптилолитных цеолитов из новых месторождений изучена традиционными экспериментальными методами, такими как DRX, SEM, EDS и HRADS N_2 при температуре кипения жидкого азота. Последним методом определены параметры текстуры, в которых микропоры оцениваются по t-графикам. Распределение нанопор определено с использованием недавно предложенного приближения, называемого дифференциальными кривыми адсорбции. Исследования методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показывают наличие трех типов адсорбированной воды: адсорбированной воды в макропорах, воды, адсорбированной во внешней области цеолита (мезопоры), и воды, адсорбированной в микропорах. Такое поведение подтверждается адсорбцией N_2 : микропористым заполнением, многослойным заполнением на внешней поверхности цеолитового туфа и проявлением капиллярной конденсации, возникающей в макропорах.

Ключевые слова:

Природный цеолит, клиноптилолит, характеристические энергии адсорбции, нанопористость, мезопористость.

Введение

Клиноптилолит (по данным Международной Цеолитной Ассоциации структурный код этого цеолита HEU) является наиболее распространенным цеолитом в мире, а также в Мексике [1–3]. За-

регистрированные клиноптилолитовые месторождения можно найти в различных местах в Мексике; наиболее известны из них открытые месторождения в Этла, Оахака [2]; Сан-Габриель-Чилак и Теуакан, Пуэбла [4, 5]; Сан-Франциско, Гуанахуа-

то; Эскалерильяс и Сан-Лукас, Сан-Луис-Потоси [6]; Сан-Педро-Урес, Сан-Хуан-Гуаймас [7] и Эль-Кахон в Сонора [8]. Для детального изучения были отобраны пробы семи из этих месторождений. Клиноптилолит в различных катионных формах является основной фазой этих пород, но, как и любой природный материал, содержит определенное количество примесей в их составе.

Все цеолиты имеют развитую внутреннюю поверхность, доступную для адсорбции благодаря наличию однородных по размерам каналов и полостей, которые равномерно распределены по всему объему [9, 10]. Обычно при обсуждении цеолитов и способов их применения в основном рассматривают их первичную пористость, формируемую за счет их кристаллической структуры. Первичная пористая структура, образованная пустотами между структурными элементами кристаллов, является постоянной характеристикой каждого типа цеолита. Структура клиноптилолита образует трехмерную канальную систему (рис. 1). Размер входных окон, образованных кислородными мостиками, определяет доступность внутренних полостей цеолитов для адсорбированных молекул. Смена типа обменных катионов может изменить размер окон [5, 10].

При описании пористых материалов весьма полезно учитывать понятия первичной и вторичной пористых структур [10, 11]. Первичная пористость цеолитов зависит от кристаллической структуры и состава цеолита. Как правило, эта поверхность в пределах нескольких сотен квадратных метров на грамм цеолита. Площадь внешней поверхности, более известная как мезопоры, составляет небольшой процент от общей доступной площади. Тем не менее, эта вторичная пористость может быть очень важной в некоторых случаях их применения, где используются молекулы большого размера. Нанопористость этих материалов можно оценить с помощью адсорбционных исследований высокого разрешения молекул различных размеров, а также другими методами [12].

Использование природных цеолитов весьма разнообразно, но их эффективность часто обсуждается в сравнении с их синтетическими аналогами. Сообщалось [10, 13, 14], что природные осадочные цеолиты не могут заменить синтетические цеолиты в некоторых важных промышленных применениях, поскольку они имеют ограниченную химическую чистоту и многофазный состав. Тем не менее, другие авторы отмечают, что уже существующие многочисленные области применения природных цеолитов, особенно клиноптилолита, который может выступать в качестве лекарственных средств, [15, 16], препаратов сопутствующей терапии (коадъютантов) [17], носителем катализаторов и фармацевтических препаратов [18, 19], то есть в таких важных областях, как гетерогенный катализ, биология и медицина, как для фундаментальных, так и для прикладных исследований.

Однако, несмотря на всевозрастающее применение цеолитов, более широкое их использование постепенно усложняется из-за ограничений, накладываемых размерами микропор. С учетом этого, для преодоления диффузионных ограничений современная стратегия получения синтетических материалов предлагает образование более коротких диффузионных путей через создание мезопор, в дополнение к внутренней микропористости [20, 21]. Полученные в этой связи усовершенствования вызвали большой интерес к использованию цеолитов, демонстрирующих существование иерархической структуры, то есть таких материалов, в которых, помимо нанопор, существует и мезопористая система.

Осознание того, что природные цеолиты могут работать во многих неожиданных секторах (например, медицина), значительно расширило сферу их применения, открыв новые горизонты.

В работе была изучена адсорбционная способность природных клиноптилолитных цеолитов из различных месторождений Мексики, чтобы определить их нанопористость и оценить, обладают ли

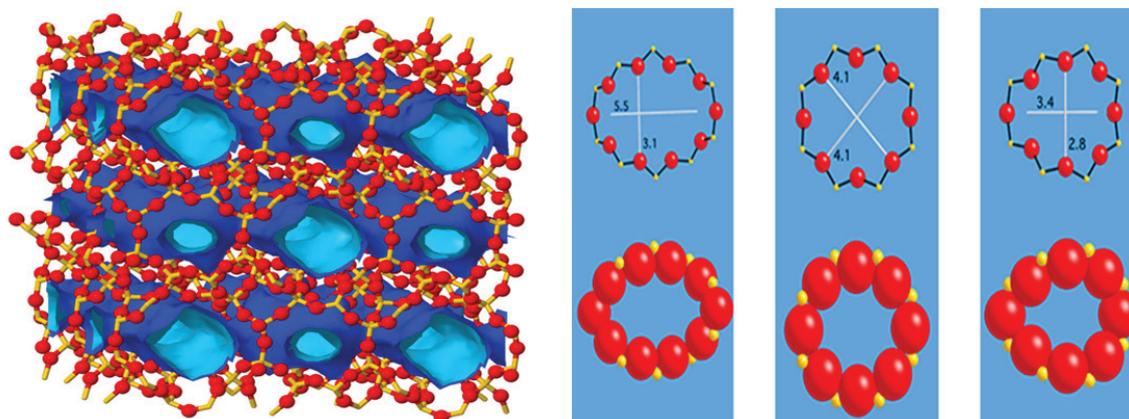


Рис. 1. Структура клиноптилолита. Слева – трехмерное моделирование, схематически показывающее ионы Si и O (желтые и красные, соответственно) и внутреннюю поверхность каналов (светло-голубая поверхность). Справа – кольца во входных отверстиях каналов клиноптилолита

Fig. 1. Structure of clinoptilolite. Left side – three-dimensional simulation that schematically shows Si and O ions (yellow and red bolts, respectively) and internal surface of channels, light-blue surface. Right side – rings in the openings of clinoptilolite channels

они мезопористыни пустотами. Для оценки характерных энергий адсорбции E построены графики высокого разрешения в соответствии с моделью Дубинина–Астахова (D-A).

Материалы и методы

Для данной работы были выбраны клиноптилолиты из мексиканских месторождений, таких как Этла, Оахака (E-O), Эскалериљас, Сан-Луис-Потоси (E-SLP), Сан-Хуан-Гуаймас, Сонора (SJG-S), Эль-Кахон, Сонора (C-S), Сан-Франциско, Гуан-ахуато (SF-G), Сан-Габриэль-Чилак, Пуэбла (SGCH-P) и Теуакан, Пуэбла (T-P). Образцы маркировались по месту происхождения.

Рентгенограммы определялись с помощью дифрактометра Bruker D8 с использованием Ni-фильтрованного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и сравнивались с соответствующими базами JCCPD для идентификации фаз, присутствующих в образцах. Изображения сканирующей электронной микроскопии были получены с помощью электронного микроскопа Vega Tescan, модель JSM-5300, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDS) – зонд, который позволяет полуколичественное определение локального состава. Термогравиметрический анализ (ТГА) и Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью теплового анализатора NETSCH STA 449F3 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}\text{ мин}^{-1}$ в интервале температур $30\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Для текстурных исследований использовались газы N_2 и He сверхвысокой чистоты ($>99,999\%$), поставляемые INFRA Corp. Все изотермы адсорбции N_2 измеряли при температуре кипения жидкого азота ($76,4\text{ K}$ на высоте 2200 м над уровнем моря в городе Пуэбла, Мексика) в автоматической системе объемной адсорбции (Quantachrome AutoSorb-1LC). Изотермы адсорбции N_2 определяли в интервале относительных давлений p/p^0 от 10^{-6} до $0,995$. Давление насыщения p^0 непрерывно регистрировалось при адсорбционно-десорбционных измерениях. Из всех анализируемых образцов были отобраны порошки с размером частиц, соответствующим сетке $60\text{--}80\text{ mesh}$. До проведения сорбционных экспериментов образцы дегазируются при 350°C в течение 20 ч при давлении менее 10^{-6} мбар .

По данным адсорбции N_2 в интервале p/p^0 от $0,04$ до $0,2$, оценивали площади поверхности по методам БЭТ [22], Ленгмюра [23] и t -графиков [24] всех исследованных цеолитов. Общий объем пор, V_Σ , оценивали по правилу Гурсвича на основе адсорбированного объема при относительном давлении $p/p^0=0,95$ и рассчитывали как объем жидкости [25]. Микропористость этих природных цеолитов измерялась методом адсорбции высокого разрешения D-A в диапазоне $p/p^0=10^{-6}\text{--}0,2$ [26]. Информация о распределении размеров микропор получена по данным изотермической адсорбции-десорбции с использованием метода D-A и дифференциальных кривых адсорбции DAC [27].

Результаты и обсуждение

DRX. На рис. 2 показаны дифракционные картины изучаемых природных цеолитов. Фазы, наблюдаемые для каждого образца, перечислены в табл. 1. В этих образцах наблюдается присутствие клиноптилолита (JCPDS карты $3\text{--}0427$) и, в меньших количествах, такие примеси, как морденит (JCPDS $29\text{--}1257$), монтмориллонит (JCPDS $29\text{--}1498$), кварц (интенсивный пик на $\sim 27^\circ 2\theta$ (JCPDS $3\text{--}0427$). Реже наблюдаются следы таких минералов, как слюда, ортоклаз, кристобалит, кальцит-магнезит. Наиболее характерные пики кристаллического клиноптилолита наблюдаются для следующих углов дифракции 2θ : $9,86^\circ$, $11,06^\circ$, $13,03^\circ$, $14,82^\circ$, $16,86^\circ$, $17,2^\circ$, $19,04^\circ$, $22,35^\circ$, $25,04^\circ$, $28,09^\circ$, $31,71^\circ$, $32,67^\circ$, в то время как для морденита типичные углы дифракции 2θ : $6,59^\circ$, $13,46^\circ$, $19,70^\circ$, $22,25^\circ$, $25,69^\circ$, $26,25^\circ$, $27,66^\circ$ и $30,99^\circ$. Из этого рисунка видно, что пики клиноптилолита преобладают для всех образцов.

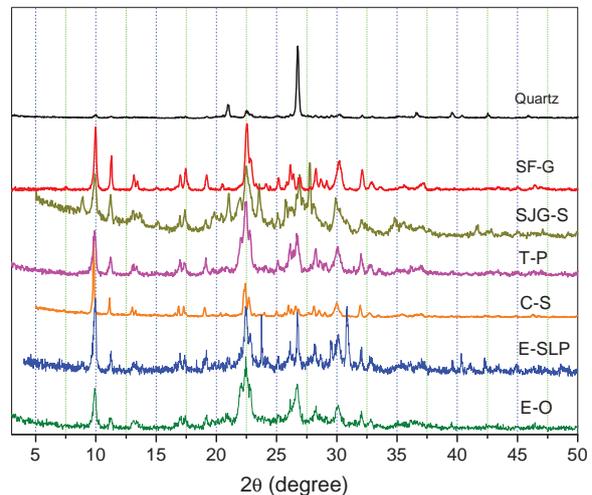


Рис. 2. XRD спектры клиноптилолитов. В качестве эталона используется образец α -кварца ($2\theta=27,5^\circ$)

Fig. 2. XRD patterns of clinoptilolite zeolites. A sample of α -quartz ($2\theta=27,5^\circ$) is used as the reference

СЭМ. Растровые электронно-микроскопические изображения выбранного в качестве примера цеолита SJG-S показаны на рис. 3. Кристаллы клиноптилолита в большинстве имеют форму тонких пластинчатых кристаллов с размерами в диапазоне $1,5\text{--}9\text{ мкм}$. На рис. 3, *b* показаны различные формы кристаллов. Данные химического анализа, оцененные методом EDS, представлены в табл. 2. Как и ожидалось для природных материалов, содержание обменных катионов (Na, K, Ca, Mg) в различных клиноптилолитах существенно изменяется.

TGA/DSC. Кривые ТГА для природных клиноптилолитов показаны на рис. 4, *a*. В низкотемпературной части ($<100^\circ\text{C}$) этих кривых наблюдается десорбция физадсорбированной воды с поверхности зерен и из макропор в частицах порошка. Средняя часть кривых (B), в интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$, является областью десорбции «слабосвязанной цеолитной воды» из мезопор. Высоко-

Таблица 1. Минеральный состав природных цеолитовых туфов из Мексики

Table 1. Source and mineralogy of natural clinoptilolite tuffs from Mexico

Образец Sample	Месторождение Localization	Фазовый состав (данные РФА) Phase composition (X-Ray phase analysis data)
E-O	Этла, Оахака Etna, Oaxaca	Клиноптилолит-Na >>Морденит, Биотитовая слюда>Плагиоклаз>Кварц Clinoptilolite-Na>>Mordenite, biotite mica>plagioclase>Quartz
E-SLP	Эскалерильяс, Сан-Луис-Потоси Escalerillas, San Luis Potosi	Клиноптилолит-K>Монтмориллонит>Кварц Clinoptilolite-K>Montmorillonite>Quartz
T-P	Теуакан, Пуэбла Tehuacan, Puebla	Клиноптилолит-Са, Морденит, Кварц Clinoptilolite-Ca, Mordenite, Quartz
SGCH-P	Сан-Габриэль-Чилак, Пуэбла San Gabriel Chilac, Puebla	Клиноптилолит>>Кварц, Морденит, Альбит, Кристобалит Clinoptilolite >> Quartz, Mordenite, albite, cristobalite.
C-S	Эль-Кахон, Сонора Cajón, Sonora	Клиноптилолит-K>>Кварц Clinoptilolite-K>>Quartz
SF-G	Сан-Франциско, Гуанахуато San Francisco, Guanajuato	Клиноптилолит-Са>>Кварц>Кальцит (следы) Clinoptilolite-Ca>>Quartz>Calcite-magnesium traces
SJG-S	Сан-Хуан-Гуаймас, Сонора San Juan Guaymas, Sonora	Клиноптилолит-K>>Кварц, Морденит, Ортоклаз, Альбит Clinoptilolite-K>>Quartz, Mordenite, Orthoclase, Albite

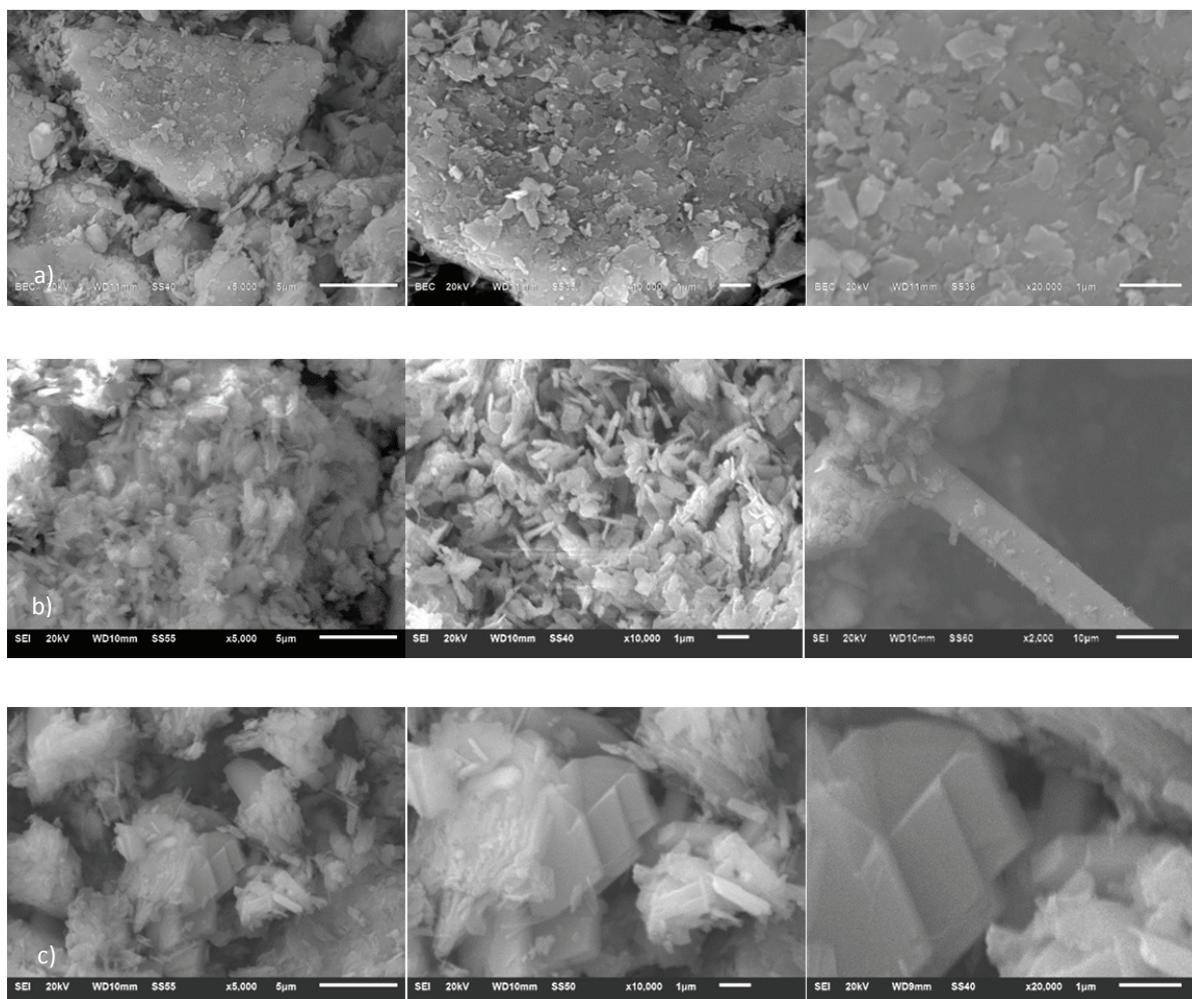


Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения цеолита SJG-S

Fig. 3. Scanning electron microscopy images of zeolite SJG-S

температурная часть кривых (С) в диапазоне 200–500 °С представляет собой медленную десорбцию «цеолитной воды» из микропористых каналов образцов цеолитов. В литературе эта вода известна как «сильно связанная цеолитная вода». Наконец, в интервале 500–900 °С вес всех образцов был постоянным в пределах точности измерений. Результаты термогравиметрического анализа исследуемых клиноптилолитов приведены в табл. 3. Относительная потеря веса природных клиноптилолитов, проанализированных этим методом, соответствует известным литературным данным [28].

Таблица 2. Химический состав клиноптилолитов (масс. %) по данным EDS

Table 2. Clinoptilolite chemical composition (wt. %), based on EDS data

Образец Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	FeO	Si/Al	LOI
E-O	69,91	10,94	0,20	0,70	0,20	3,80	2,80	Нет	Нет	5,63	11,4
T-P	67,07	11,31	1,21	3,57	0,68	2,90	0,52	Нет	Нет	5,93	6,81
E-SLP	64,70	11,90	2,28	2,03	0,78	0,74	5,10	Нет	Нет	5,43	12,5
C-S	74,49	14,95	Нет	2,63	1,00	2,63	2,38	0,36	1,50	4,98	Нет
SF-G	64,46	12,28	1,13	2,59	0,50	0,54	3,07	Нет	0,25	5,24	13,7
SJG-S	66,60	11,12	1,57	2,01	0,50	1,20	1,30	Нет	Нет	5,28	15,7
SGCH-P	64,97	12,32	Нет	1,71	1,30	1,80	4,14	Нет	1,616	5,27	Нет

Кривые ДСК для тех же образцов показаны на рис. 4, б. Десорбция трех типов воды, наблюдаемая методом ТГА, должна была дать три эндотермических пика ДСК. Низко-, средне- и высоко-температурные пики соответствуют десорбции физически связанной воды (А), слабосвязанной цеолитной воды (В) и сильносвязанной цеолитной воды (С), соответственно. Из этого графика видно, что высота

пиков зависит от катионной природы каждого из анализируемых цеолитов. Поскольку катионообменные клиноптилолиты обладают широким спектром адсорбционных характеристик, модификация имеющихся природных материалов методами ионного обмена в перспективе делает их пригодными для применения в различных областях, таких как осушение и адсорбционное разделение газовых смесей [29, 30]. Результаты ДСК подтверждают то, что было ранее обнаружено с помощью анализа ТГА. Также эти наблюдения подтверждают, что существенной десорбции воды выше 500 °С не происходит и что за счет наличия различных типов пористости в клиноптилолите существует три типа воды, которые последовательно десорбируются при все более высоких температурах [31, 32].

Таблица 3. Термогравиметрический анализ природных клиноптилолитов (вес. %)

Table 3. Thermogravimetric analysis of natural clinoptilolites (wt. %)

Образец Sample	Вода на внешней поверхности (А) External water, A	Слабосвязанная цеолитная вода (В) Loosely bound zeolite water B	Сильно-связанная цеолитная вода (С) Tightly bound zeolite water C	Соотношение А/В Ratio A/B	Общее содержание цеолитной воды (В+С) Total zeolite water
C-S	3,515	3,933	8,616	0,894	12,549
E-O	2,658	3,652	6,060	0,728	9,712
E-SLP	4,416	3,085	7,585	1,431	10,67
T-P	2,755	3,274	8,075	0,841	11,349
SF-G	4,549	3,898	8,708	1,167	12,606
SGCH-P	1,794	2,318	4,794	0,774	7,112
SJG-S	2,209	2,121	3,816	1,041	5,937

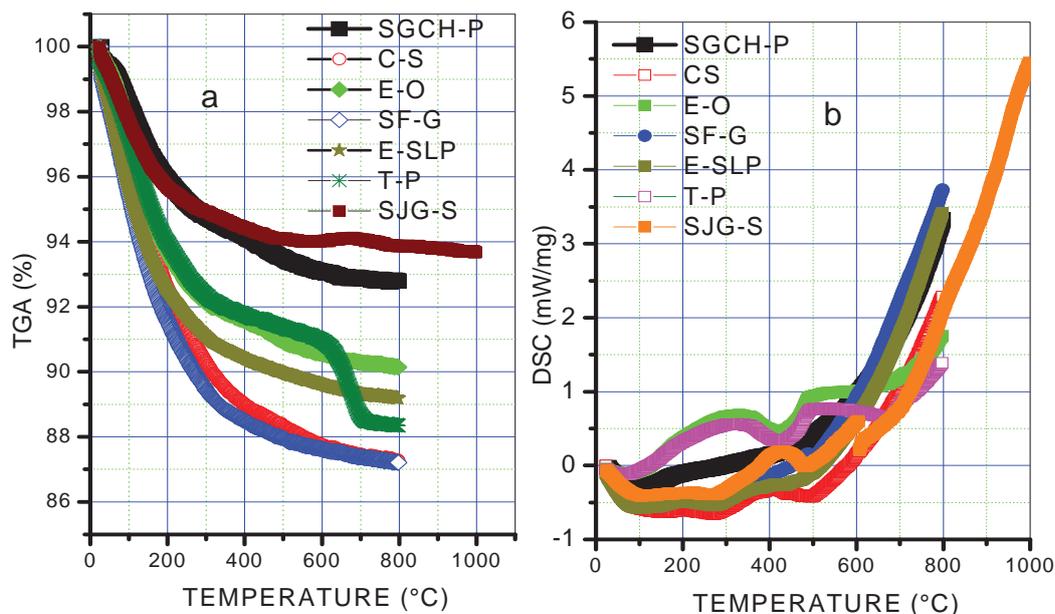


Рис. 4. Термический анализ природных клиноптилолитов: а) термогравиметрические данные; б) дифференциальная сканирующая калориметрия

Fig. 4. Thermal analysis for natural clinoptilolites: a) thermogravimetric data; b) Differential Scanning Calorimetry

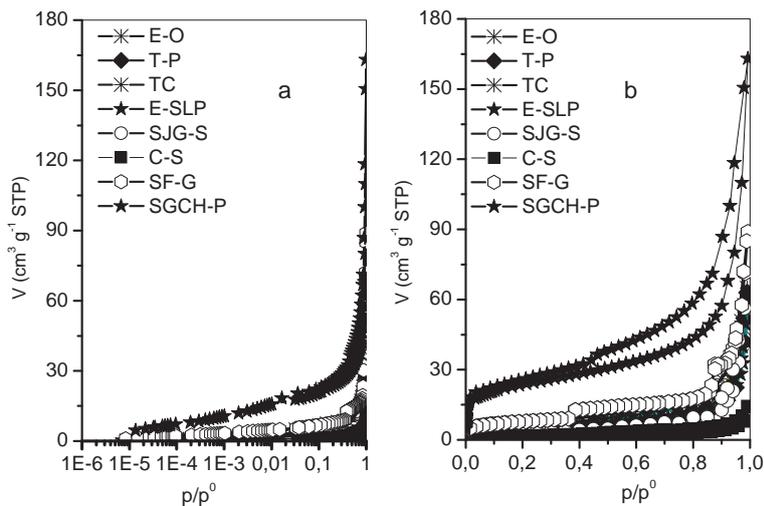


Рис. 5. Изотермы адсорбции N_2 при 77 K на клиноптилолитах в логарифмической шкале p/p^0 (a) и изотермы адсорбции N_2 при 77 K (b)

Fig. 5. a) N_2 adsorption isotherms at 77 K on clinoptilolite in logarithmic p/p^0 scale; b) N_2 adsorption isotherms at 77 K on clinoptilolite

Адсорбция N_2 . Изотермы адсорбции N_2 (относительное давление p/p^0 против адсорбированного объема в cm^3 на грамм цеолита при стандартных условиях) на природных клиноптилолитах показаны на рис. 5, a. Изотермы адсорбции в логарифмической шкале p/p^0 показаны на рис. 5, b. Наконец, на рис. 6 показаны t -графики высокого разрешения, описывающие заполнение микропор. Все N_2 изотермы относятся к типу IV или VI по классификации ИЮПАК [33]. Результаты текстурного анализа этих кривых (БЭТ, Ленгмюр, t -графики, правило Гурсвича и объемы микропор W_0) приведены в табл. 4. Заполнение узких и крупных микропор в этих наноструктурированных материалах может быть подтверждено путем анализа t -графиков высокого разрешения (рис. 6), начиная с низких относительных давлений (т. е. от 10^{-5}).

Специфические сорбционные характеристики изученных минеральных образцов описаны ниже. Существуют некоторые существенные различия в форме t -графиков для природных цеолитов, главным образом в случае образцов SGCH-P и SF-G (рис. 6). При очень низких значениях p/p^0 наблюдается выраженное искажение формы изотермы, что можно объяснить усиленным взаимодействием адсорбент–адсорбат в порах молекулярных размеров, т. е. процессом заполнения микропор, происходящим в ультрамикропорах, $t=0,15-0,3$. Данный тип t -графиков характерен для микропористых адсорбентов, имеющих широкий диапазон размеров пор и дающих начало двум и более отдельным стадиям заполнения микропор, зонам $t=0,3-0,55$ и $0,55-0,95$. Сильная необратимая адсорбция молекул возможна в узкостях (углах, в которых встречаются стенки пор) микропористых образований. В случае цеолитов некоторые углы будут располагаться на пересечениях каналов пор, где предсказаны сильные взаимодействия адсорбат–адсорбент [34]. Такие взаимодействия должны быть точно определены с целью воспроизведения экспериментально измеренной адсорбции и

допускать дальнедействующие дисперсионные взаимодействия атомов цеолитного каркаса с разновидностями веществ, адсорбированными на активном центре [35].

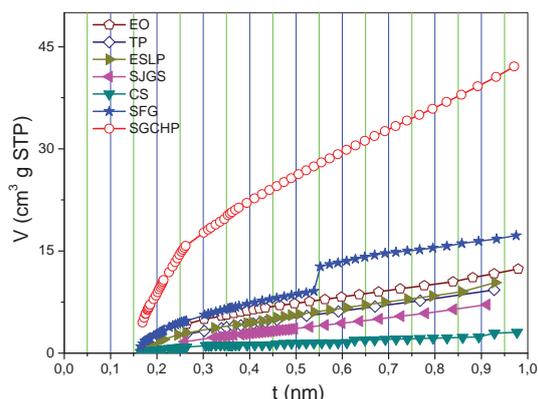


Рис. 6. t -графики для адсорбции N_2 при 77 K на клиноптилолитах

Fig. 6. t -plots for N_2 adsorption at 77 K on clinoptilolite-zeolites

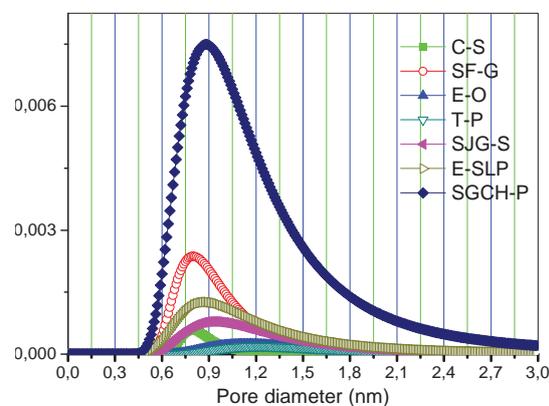


Рис. 7. Распределение по размерам нанопор клиноптилолита по уравнению Дубинина–Астахова

Fig. 7. Nanopore size distribution of clinoptilolite from Dubinin–Astakhov equation

Распределение нанопор по размерам, вычисленное методами D-A и DAC

D-A подход. Соответствующее распределение нанопор по размерам было рассчитано из изотерм адсорбции-десорбции N_2 , и результаты этих оценок показывают, что наноканалы распределены равномерно и имеют диаметры в пределах от 1,14 до 0,79 нм (рис. 7). Из рисунка видно, что положение максимума сигнала коррелирует с содержанием Al в структуре изучаемых природных цеолитов (11-й столбец, табл. 2). В этой же таблице приведены оптимизированные значения W_0 , объема микропор, а также значения характерной энергии адсорбции E_0 , полученные из уравнения D-A. Полученные результаты показывают, что по мере роста концентрации Al происходит увеличение открытости и ширины нанопор.

Значения E_0 , полученные этим методом, возрастают при уменьшении концентрации Al, но также зависят и от вида ионообменных катионов. Другими словами, полученные значения показывают зависимость E_0 от отношения Si/Al в составе цеолитного каркаса. Изоморфное замещение четырехвалентного Si (IV) трехвалентными атомами Al (III) в тетраэдрических единицах кристаллической структуры цеолита приводит к появлению несбалансированного отрицательного заряда и наличию неструктурных зарядо-балансирующих обменных катионов, расположенных в пустотах структуры цеолита. Очевидно, что изменения в соотношении Si/Al и в виде обменных катионов изменяют адсорбционный потенциал. Концентрация атомов Al и электростатическое взаимодействие с катионами влияют на электрические поля в порах цеолита [10], а следовательно, и на взаимодействие с сорбируемыми молекулами.

Дифференциальные адсорбционные кривые (DAC). Такие кривые могут быть получены пря-

мым дифференцированием t -графика; они показаны на рис. 8, а, б. На рис. 8, а видно, что дифференциальные кривые адсорбции клиноптилолитов SF-G, SGCH-P, SJG-S и E-O дают очень узкое тримодальное распределение значений, близких к $t=0,8, 1,15$ и $1,8$ нм. Такая четкость обусловлена наличием в данном цеолите микропор одинакового размера, то есть пор молекулярных размеров, имеющих в каналах А, В и С клиноптилолита [36]. Можно отметить, что наиболее острые и узкие пики соответствуют цеолитам SF-G и SGCH-P. Эти цифры также показывают, что для цеолитов C-S, E-SLP и T-P узкие пики распределения дифференциальных кривых адсорбции относительно малы по интенсивности. В заключительной части DAC распределения становятся широкими (т. е. не очень острые пики), что отражает наличие мезопор, со значениями t в интервале диаметров 1,2–3,4 нм.

Подводя итоги, можно отметить, что была исследована нанопористость богатых клиноптилолитами туфов семи мексиканских месторождений с использованием методов DRX, SEM, EDS, TGA, DSC и адсорбции N_2 . Результаты DRX свидетельствуют о преобладающем присутствии клиноптилолита и небольших количествах морденита, наряду с незначительными количествами других минеральных примесей, которые меняются от месторождения к месторождению. SEM-изображения этих цеолитов показывают типичные для клиноптилолита кристаллы пластинчатой формы с размерами в диапазоне 1,5–9 мкм. Данные химического анализа, полученные с помощью ICP, показывают, что химический состав цеолитов значительно меняется в зависимости от месторождения. Десорбция воды, изученная методами TGA и ДСК, показала наличие трех типов воды, соответствующих трем пористым подсистемам. Низко-, средне- и вы-

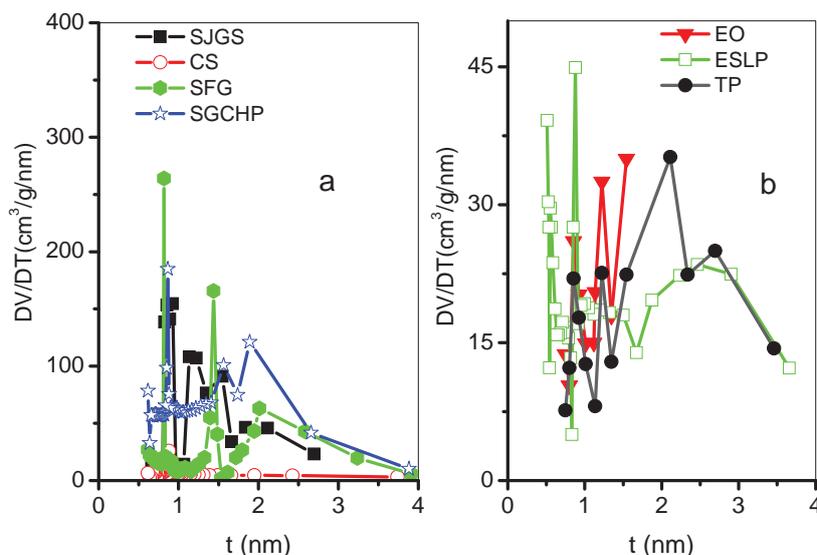


Рис. 8. Дифференциальные кривые адсорбции клиноптилолитов: а) SJG-S, C-S, SF-G, SGCH-P; б) E-O, E-SLP, T-P

Fig. 8. Differential curves of adsorption of clinoptilolite-zeolites: а) SJG-S, C-S, SF-G, SGCH-P; б) E-O, E-SLP, T-P

соко-температурные пики соответствуют десорбции воды с внешней поверхности минеральных зерен (А), слабосвязанной цеолитной воды их мезопор (В), и сильносвязанной воды (С), соответственно. Изотермы N_2 имеют тип IV или VI в соответствии с номенклатурой ИЮПАК. Заполнение узких и крупных микропор в этой иерархической структуре может быть подтверждено анализом t -графиков высокого разрешения. Однако наблюдаются существенные различия в форме t -графиков для этого набора природных клиноптилолитов, главным образом для образцов SGCH-P и SF-G. Этот тип t -графиков характерен для микропористых адсорбентов, имеющих широкий диапазон размеров пор, что приводит к двум или более отдельным стадиям заполнения микропор, зонам $t=0,3-0,55$ и $0,55-0,95$. Сильная необратимая адсорбция молекул возможна в узкостях (углах, в которых встречаются стенки пор) микропористых образований. Наконец, дифференциальные кривые адсорбции в клиноптилолитах SF-G, SGCH-P, SJG-S и E-O дают очень узкие тримодальные распределения со значениями, близкими к $t=0,8, 1,15$ и $1,8$ нм. Из этого также следует, что для цеолитов C-S, E-SLP и T-P узость распределения дифференциальных кривых адсорбции относительно мала по интенсивности и нерепрезентативна. Сравнивая значения полученной характеристической энергии адсорбции E_0 исследуемых цеолитов, можно увидеть, что на E_0 влияют не только разме-

ры (диаметр пор D_p), но и химический состав цеолитов (содержание Al и вид обменных катионов), что приводит к модификации электрических полей в порах цеолитов.

Заключение

Полученные для данного набора природных клиноптилолитов результаты позволяют сделать следующие выводы. Закономерно, что изученные цеолиты показали соответствие их структуры и адсорбционных свойств известным HEU-материалам. Однако в изученных природных образцах в некоторых случаях уже присутствует природная мезопористость, аналогичная получаемой или специальными методами синтеза, или дополнительной пост-синтетической обработкой в синтетических аналогах клиноптилолита. Наличие элементов такой иерархической структуры позволяет предложить дополнительные области применения этих природных материалов, по сравнению с существующими в настоящее время, в т. ч. в медицине, гетерогенном катализе и ряде других.

Работа была поддержана VIEP и CUVyTT, в рамках исследовательской группы CA-95 «Investigación en zeolitas» (PROMEP-SEP, Mexico), проектом PAPIIT IN107817 (Mexico), а также проектом № 4.5200.2017/БЧ Госзадания «Наука» Томского политехнического университета. Авторы выражают благодарность врачу-терапевту Дарье Владимировне Кулешовой за плодотворное обсуждение существующих перспектив применения природных клиноптилолитов в медицине.

Информация об авторах

Итцель-Эрнандес Г., PhD, научный сотрудник кафедры технологических процессов и гидравлики Столичного автономного университета Истапалапа.

Эрнандес М.А., PhD, научный сотрудник Исследовательского отдела цеолитов Автономного Университета Пуэбла.

Портильо Р., PhD, научный сотрудник Факультета химических наук Автономного университета Пуэбла.

Петрановский В.П., PhD, научный сотрудник Центра нанонаук и нанотехнологий Национального автономного университета Мексики.

Пестряков А.Н., доктор химических наук, профессор Школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубио Э., PhD, научный сотрудник Автономного университета Пуэбла.

UDC 549.08:549.67:544.02

HIERARCHICAL STRUCTURE OF NANOPOROSITY OF MEXICAN NATURAL ZEOLITES OF CLINOPTILOLITE TYPE

Gabriela Itzel-Hernández¹,
gab.hdz.salgado@gmail.com

Miguel Angel Hernández²,
vaga1957@gmail.com

Roberto Portillo²,
portilloreyes@yahoo.com

Vitalii P. Petranovskii³,
vitalii@cnyu.unam.mx

Alexey N. Pestryakov⁴,
pestryakov2005@yandex.ru

Efraín Rubio²,
efrain.rubio@correo.buap.mx

¹ Metropolitan Autonomous University-Iztapalapa,
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina 09340 Iztapalapa, Mexico.

² Meritorious Autonomous University of Puebla,
4 sur 104, Centro Histórico, Puebla, 72000, Mexico.

³ CNYN, National Autonomous University of Mexico,
Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada 22860, Baja California, Mexico.

⁴ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the large number of newly discovered zeolite fields in Mexico. For practical use of these materials, the appropriate characteristics are required, in which experimental models are proposed that provide reliable and usable data for each of the declared deposits.

The main aim of this research work is to evaluate the adsorption capacity of natural clinoptilolite zeolites from different deposits in Mexico to assess their nanoporosity and to evaluate whether they have some mesoporous voids.

Objects of the research are zeolite tuffs from seven different deposits located in Mexico. These deposits are poorly studied and characterized by a complex mineral composition of rocks.

Methods. Zeolites were studied by XRD, Scanning Electron Microscopy, energy dispersive spectroscopy, thermogravimetric methods and Differential scanning calorimetry. All samples were also studied by N₂ adsorption method. The surface areas of BET, Langmuir, and t-plots of all the investigated zeolites were estimated. The total pore volume was estimated in accordance with the Gurvitsch rule. The microporosity of these natural zeolites was measured using the DA high-resolution adsorption method. Information on the distribution of micropore sizes was obtained from the data of the isothermal adsorption-desorption.

Research results. The nanoporosity of natural clinoptilolite zeolites from new deposits is estimated using traditional experimental methods such as DRX, SEM, EDS and HRADS of N₂ at the boiling point of liquid nitrogen. The latter method evaluates texture parameters, in which micropores are estimated by t-graphs. The nanopore distribution is determined using the recently proposed approximation, called differential adsorption curves. Studies of TGA and DSC show the presence of three types of adsorbed water: adsorbed water in macropores, water adsorbed in the outer region of zeolite (mesopores) and water adsorbed in micropores. This behavior was confirmed by N₂ adsorption: microporous filling, multilayered formation on the outer surface of zeolite tuff, and the phenomenon of capillary condensation arising in macropores.

Key words:

Natural zeolite, clinoptilolite, characteristic adsorption energies, nanoporosity, mesoporosity.

The research was supported by the VIEP and CUVyTT, the Research Group «Investigación en zeolitas», CA-95 (PROMEP-SEP), Mexico, by the project PAPIIT IN107817, Mexico, as well as by the project no. 4.5200.2017/BP of the State Task «Science» of the Tomsk Polytechnic University. The authors express gratitude to the primary care Dr. Darya V. Kuleshova for productive discussion of the existing prospects in applying natural clinoptilolite in medicine.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Wise W.S. *Handbook of natural zeolites*. Ed. by C. Colella. Napoli, De Frede Editore, 2013. 126 p.
2. Mumpton F.A. Reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico. *American Mineralogist*, 1960, vol. 58, pp. 287–290.
3. Hernández G., Hernández M.A., Portillo R., Salgado M.A., Rojas F., Petranovskii V. Properties of Nanoporosity of Clinoptilolite, Erionite, Epistilbite and Mordenite, natural zeolites from Mexico. *Extended Abstracts of 18th IZA Conference*. Rio de Janeiro, Brazil, CD edition, 2016. PP84.
4. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 2000, vol. 7, pp. 443–454.
5. Aguilar-Armenta G., Hernandez-Ramirez G., Flores-Loyola E., Ugarte-Castaneda A., Silva-Gonzalez R., Tabares-Munoz C., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellon E. Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, pp. 1313–1319.
6. Hernández M.A., Rojas F., Corona L., Lara V.H., Portillo R., Salgado M.A., Petranovskii V. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2005, vol. 21, pp. 71–81.
7. Hernandez V.A., Hernandez M.A., Quiroz K.F. Evaluation of nanopore size distribution by adsorption differential curves of clinoptilolite zeolites chemically modified. *Mexican Journal of Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 3, pp. 49–53.
8. Mendoza A., Flores J., Flores M., Vidal J., Paz F. Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural. *UNISON/Epistemus*, 2014, vol. 17, pp. 16–22.
9. Kirov G., Filizova L. Cationic hydration impact on zeolite formation and properties: a review and discussion. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 2012, vol. 49, pp. 65–82.
10. Breck D.W. *Zeolite Molecular sieves. Structure, chemistry and use*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1974. 234 p.
11. Liu M.F., Ottaviani L., Lei X., Turro N.J. Characterization of the external surface of silicalites employing electron paramagnetic resonance. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 108, pp. 8040–8047.
12. Martijn F.D., Vlugt T.J., Gascon J., Kapteijn F. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, vol. 200, pp. 199–215.
13. Colella C. Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. In: *Porous materials in environmentally friendly processes. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, vol. 125, pp. 641–655.
14. Colella C. A critical reconsideration of biomedical and veterinary applications of natural zeolites. *Clay Minerals*, 2011, vol. 46, pp. 295–309.
15. Rodríguez G., Denis A.R., Barrios M.A., Colarte A.I. Antacid drug based on purified natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol. 94, pp. 200–207.
16. Pavelic K., Hadzija M., Bedrica L. Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. *Journal of Molecular Medicine*, 2000, vol. 78, pp. 708–720.
17. Auerbach S., Corrado K.A., Dutta P.K. *Handbook of zeolite science and technology*. New York, Marcel Dekker, 2003. 212 p.
18. Cerria G., Gennaro M., de Bonferoni M.C., Caramella C. Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. *Applied Clay Science*, 2004, vol. 27, pp. 141–150.
19. Hernández M.A., Rojas F., Portillo R., Salgado M.A., Petranovskii V., Quiroz K. Textural properties of hybrid biomedical materials made from extracts of *Tournefortia Hirsutissima* L. imbedded and deposited on mesoporous and microporous materials. *Journal of Nanomaterials*, 2016, Article ID 1274817, 10 p.
20. Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*. Singapore, Wiley, 2009. 188 p.
21. Egeblad K., Christensen C.H., Kustova M., Christensen C.H. Templating mesoporous zeolites. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, pp. 946–960.
22. Groen J.C., Peffer L.A., Pérez J. Pore size determination in modified micro and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 60, pp. 1–17.
23. Weber G., Simonot-Grange M.H. Characterization of the dealumination effect into H-faujasites by adsorption: Part 2. The hexane molecule as a pore volume probe. *Zeolites*, 1994, vol. 14, pp. 433–438.
24. Hudec P., Smieskova P., Zidek Z., Schneider P., Solcova O. *Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium*. Amsterdam, Elsevier, 2002. 194 p.
25. Sing K., Williams R. The use of molecular probes for the characterization of nanoporous adsorbents. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2004, vol. 21, pp. 71–79.
26. Chen S.G., Yang R.T. Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations. *Langmuir*, 1994, vol. 10, pp. 4244–4249.
27. Hernández M.A., Rojas F., Portillo R., Salgado M.A., Petranovskii V. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2005, vol. 21, pp. 71–81.
28. Alver B.E., Sakizci M., Yorukogullari E. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 100, pp. 19–26.
29. Kennedy D.A., Tezel F.H. Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 262, pp. 235–250.
30. Alver B.E., Esenli F. Acid treated mordenites as adsorbents of C₂H₂ and H₂ gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 244, pp. 67–73.
31. Knowlton G.D., White T.R., Mckague H.L. Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. *Clays and Clay Minerals*, 1981, vol. 29, pp. 403–411.
32. Kustovska A.D. Adsorption of methanol and water vapor on modified forms of mordenite-clinoptilolite rock. *Adsorption Science and Technology*, 2018, vol. 36, pp. 927–935.
33. Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodríguez F., Rouquerol J., Sing K.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, pp. 1051–1069.
34. Hernández M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 2000, vol. 7, pp. 443–454.
35. Mansoor E., Van der Mynsbrugge J., Head-Gordon M., Head-Gordon M., Bell A.T. Impact of long-range electrostatic and dispersive interactions on theoretical predictions of adsorption and catalysis in zeolites. *Catalysis Today*, 2018, vol. 312, pp. 51–65.
36. Akcley M.W., Rege S.U., Saxena H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 61, pp. 25–42.

Поступила 18.09.2018 г.

Received: 18 September 2018.

Information about the authors

Gabriela Itzel-Hernández, PhD, researcher, Metropolitan Autonomous University-Iztapalapa.

Miguel Angel Hernández, PhD, researcher, Meritorious Autonomous University of Puebla.

Roberto Portillo, PhD, researcher, Meritorious Autonomous University of Puebla.

Vitalii P. Petranovskii, PhD, researcher, National Autonomous University of Mexico.

Alexey N. Pestryakov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Efraín Rubio, PhD, researcher, Meritorious Autonomous University of Puebla.

УДК 62–69

ЭФФЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛООБМЕНА В ПОРИСТОМ СЛОЕ ТЕПЛОГЕНЕРАТОРА БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ

Хаустов Сергей Александрович¹,
khaustovSA@tpu.ru

Вислогузов Руслан Ахмедович¹,
visloguzov.ra@yandex.ru

Ивашутенко Александр Сергеевич¹,
ivashutenko@tpu.ru

Долгов Сергей Викторович²,
sergeydolgov555@rambler.ru

Табакаев Роман Борисович¹,
TabakaevRB@tpu.ru

Ермолаев Антон Николаевич³,
ermolaevanton03@gmail.com

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

² Муниципальное унитарное предприятие г. Нижневартовска «Теплоснабжение», Россия, 628616, г. Нижневартовск, ул. Менделеева, 21.

³ Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

Одним из наиболее распространенных и опасных выбросов, загрязняющих биосферу, являются жидкие углеводородные отходы. В их составе может содержаться более 200 опасных соединений, а колоссальные темпы образования производственных отходов привели к накоплению человечеством более 1 млрд т различных жидких техногенных отходов. В связи с этим назрела проблема утилизации таких жидких отходов, решение которой является одной из приоритетных задач, стоящих перед мировым сообществом. Перспективным направлением в решении этой проблемы является огневая утилизация жидких отходов в беспламенном режиме. беспламенный режим горения обеспечивается сжиганием жидкого топлива в пористой матрице инертного наполнителя, в качестве которого использован криптол. Актуальной задачей для развития этого научного направления и конструкторской разработки связанных с ним технических решений является исследование эффективных характеристик криптоловой матрицы.

Цель работы: определение теплофизических характеристик углеродной матрицы криптола и получение аналитических зависимостей для инженерных расчетов её предварительного прогрева.

Методы исследования: измерение истинных значений теплоемкости и теплопроводности криптола на анализаторе температуропроводности Discovery Flash DLF-1200 в диапазоне температур 298–573 К. Теплофизические процессы при прогреве криптоловой пористой матрицы плоским нагревательным элементом экспериментально исследовались на специально разработанном экспериментальном стенде. Рассмотрено два варианта компоновки стенда: с минимальной и максимальной интенсивностью свободной конвекции воздуха в порах. При математической обработке экспериментальных данных эффективное значение коэффициента температуропроводности выразилось из конечноразностного аналога дифференциального уравнения теплового баланса в нестационарной постановке.

Результаты: получены аналитические зависимости эффективного значения температуропроводности от температуры, позволяющие рассчитывать процесс предварительного прогрева криптоловой матрицы с применением дифференциального уравнения теплопроводности, для определения расположения и необходимой мощности нагревательных элементов.

Ключевые слова:

Жидкие углеводородные отходы, огневая утилизация, пористый слой, криптол, теплогенератор, эффективная температуропроводность.

Введение

Изменение климата, вызванное загрязнением окружающей среды и выбросом парниковых газов, является глобальной угрозой для нашей планеты, оказывая огромное влияние на здоровье человека и состояние окружающей среды [1–4]. Исследования Международного энергетического агентства

(International Energy Agency, IEA) показали, что в результате загрязнения воздуха в мире каждый день умирает около 18000 человек [1]. Главными источниками загрязнения окружающей среды по-прежнему остаются энергетика и промышленность [1, 5]. При этом негативному влиянию вредных выбросов подвержена не только биосфера, но и тех-

нические объекты: кислотные дожди приводят к коррозии металлических сооружений, выбросы золы являются причиной повышенного износа конструкций, проникновение химически агрессивных жидких отходов в почву влечет за собой ускоренную коррозию коммуникаций [6].

Жидкие углеводородные отходы, образующиеся в технологических процессах выработки электроэнергии и производства, являются одним из наиболее распространенных и опасных выбросов. В их составе может содержаться более 200 опасных соединений [7], способных нанести непоправимый вред человеку и окружающей среде. Основными источниками подобных отходов выступают нефтеперерабатывающие предприятия, химическая промышленность и автомобильный транспорт. По оценке экспертов [8–12], ежегодно в мире образуется около 30–40 млн т автомобильного и 32–35 млн т индустриального отработанных масел, 60 млн т нефтешламов и др. Столь колоссальные темпы образования отходов привели к тому, что по данным [13] на 2013 г. уже накоплено более 1 млрд т различных жидких техногенных отходов. В связи с этим назрела проблема утилизации жидких углеводородных отходов, решение которой является одной из приоритетных задач, решаемых мировым сообществом.

Среди возможных путей утилизации жидких углеводородных отходов можно выделить огневое сжигание, которое одновременно позволяет решить две задачи – непосредственную утилизацию жидких отходов и энергообеспечение потребителей. При этом основными проблемами этого направ-

ления являются: обеспечение экологичности, стабильности горения и взрывопожаробезопасности [14, 15].

В качестве одного из перспективных решений перечисленных проблем известна огневая утилизация жидких углеводородных отходов в беспламенном режиме. беспламенный режим горения, как правило, осуществляется путем каталитического окисления или созданием условий стехиометрического горения топливоздушная смеси в пористой структуре [16–19]. В [20] отмечается, что в беспламенных горелках процесс горения имеет специфический характер: продукты сгорания уже в зоне горения отдают значительное количество теплоты и охлаждаются, что не позволяет протекать реакциям окисления азота по термическому механизму. Доля CO_x и NO_x в уходящих газах при работе беспламенных горелок значительно ниже, чем при факельном сжигании [21–24].

Примерами промышленного внедрения беспламенных горелок являются газовые горелки Riello (Италия) и MatriX-Gasbrenner (Viessmann, Германия) [20, 25]. Однако для сжигания жидких углеводородных отходов перечисленные горелочные устройства не предназначены. В качестве технического решения, позволяющего сжигать жидкие углеводородные отходы в беспламенном режиме, может быть рассмотрен инфракрасный теплогенератор (рис. 1, а), описанный в работе [26]. Принцип работы устройства заключается в сжигании жидкого топлива в пористой матрице инертного наполнителя, в качестве которого использован отход сталелитейного производства – криптол.

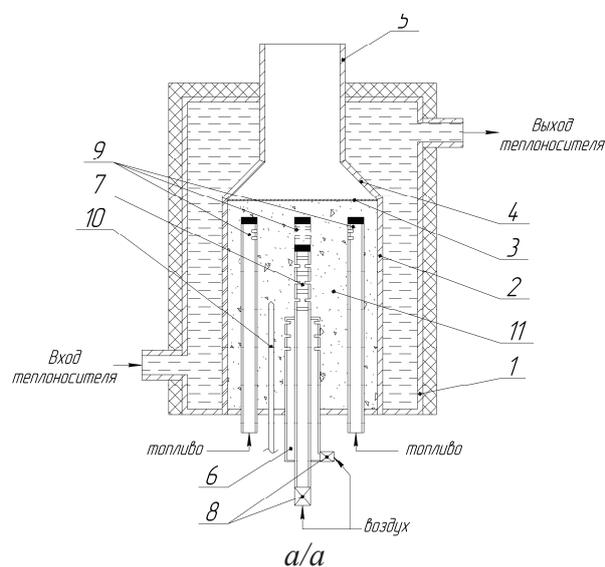


Рис. 1. Устройство для получения тепла за счет сжигания жидких отходов углеводородного состава в беспламенном режиме (а) и вид его камеры сгорания в процессе испытаний (б): 1 – корпус; 2 – камера сгорания; 3 – металлическая сетка; 4 – конвективная часть; 5 – дымовая труба; 6 – первый воздушный инжектор; 7 – второй воздушный инжектор; 8 – регулировочная арматура; 9 – топливные инжектора; 10 – запальное устройство; 13 – засыпка криптола

Fig. 1. Device for obtaining heat by burning liquid hydrocarbon wastes in a flameless mode (a) and its combustion chamber during the test (b): 1 is the casing; 2 is the combustion chamber; 3 is the metal mesh; 4 is the convective part; 5 is the chimney; 6 is the first air injector; 7 is the second air injector; 8 is the adjusting valve; 9 is the fuel injectors; 10 is the ignition device; 13 is the cryptol filler

Предварительные результаты численных и экспериментальных исследований [27, 28] показали работоспособность предложенного устройства и возможность осуществления его работы в беспламенном режиме (рис. 1, б). Однако существующая тепловая инерция криптола существенно усложняет организацию процесса воспламенения и стабильного горения углеводородных отходов. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении и конструкторская разработка технических решений на его основе требуют знания как истинных теплофизических характеристик криптола, так и эффективных термических характеристик пористой засыпки криптола в условиях работы теплогенератора.

В частности, актуальной задачей является разработка способов инициирования воспламенения и совершенствование технологий предварительного прогрева криптоловой матрицы. В процессе предварительного прогрева ставится задача определения такого минимального количества тепла, которое необходимо сообщить криптоловой матрице, чтобы его было достаточно как для воспламенения топлива, так и дальнейшего поддержания горения. Кроме того, для прогнозирования неравновесных тепловых процессов в углеродной матрице криптола требуется определить набор её теплофизических величин, характеризующих скорость изменения температуры среды (температуропроводность, теплоемкость). В литературе [29] изменение значений этих параметров однозначно связывается с изменениями самой температуры.

В связи с вышеперечисленным целью настоящей работы ставится определение теплофизических характеристик углеродной матрицы криптола и получение аналитических зависимостей для инженерных расчетов её предварительного прогрева.

Объект и метод исследования

Согласно рекомендациям [30], в качестве объекта исследования рассмотрена криптоловая матрица фракцией 5–10 мм. Для проведения экспериментов по определению теплофизических характеристик криптола предварительно определены истинная и насыпная плотности.

Истинная плотность ($\rho_{\text{ист}}$) измерена отношением массы криптолового образца, изготовленного прессованием ($P=314$ МПа) измельченного криптола с добавлением 5 %-го раствора декстрина в воде, к его объему после достижения воздушно-сухого состояния. Значение истинной плотности составило 1418,9 кг/м³.

Исследование истинных значений теплоемкости и теплопроводности криптола проведено на анализаторе температуропроводности Discovery Laser Flash DLF-1200 (TA Instruments, США) в диапазоне температур 298–573 К. Верхний предел температур обусловлен величиной температуры вспышки отработанного масла (~598 К [31]).

По порядку экспериментально определенной величины истинного коэффициента температуропроводности $a \approx 10^{-7}$ м²/с (рис. 2) можно характеризовать криптол как теплоизолирующий материал. Однако значения эффективных термических ха-

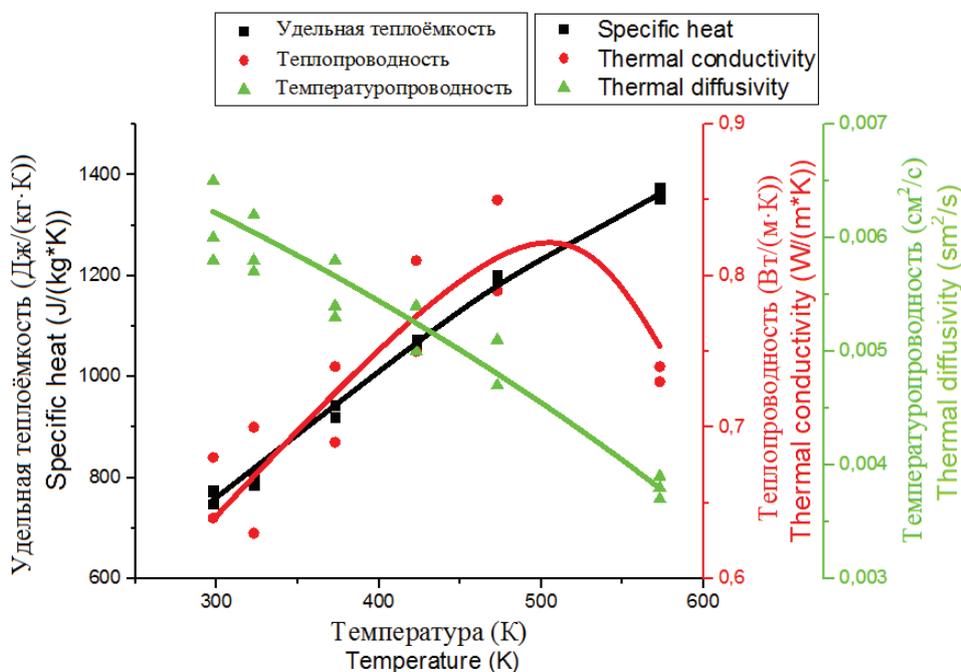


Рис. 2. Измеренные истинные значения теплоемкости (Дж/(кг·К)), теплопроводности (Вт/(м·К)) и температуропроводности (см²/с) криптола

Fig. 2. Measured values of cryptol heat capacity (J/(kg·K)), thermal conductivity (W/(m·K)) and thermal diffusivity (cm²/s)

рактических (эффективного коэффициента температуропроводности, эффективной теплоемкости) при изучении тепломассообмена в пористой среде зависят от её проницаемости, рабочих условий процесса нагрева и, как правило, отличаются от значений истинных теплофизических характеристик материала. В связи с этим при конструировании, компоновке и определении режимов работы теплогенераторов с пористым наполнителем представляют значительный интерес экспериментальные исследования их работы в стендовых условиях.

Теплофизические процессы при прогреве криптоловой пористой матрицы плоским нагревательным элементом исследовались на специально разработанном экспериментальном стенде (рис. 3).

Изолированная металлическая труба – 2 (диаметр 169 мм, толщина стенки 5,5 мм) устанавливалась вертикально, после чего в неё засыпался криптол – 1 (фракция 5–10 мм). В засыпанный слой криптола устанавливались измерительные термопары, соединенные с многоканальным технологическим регистратором – 5. Термопары расположены у поверхности нагревательного элемента (T_0) и на трех уровнях по высоте (T_1, T_2, T_3) с фиксированным шагом. Для контроля точности получаемых данных предусмотрены дублирующие термопары $T'_0-T'_3$, расположенные на тех же уровнях, что и измерительные.

Исследовались два варианта расположения нагревательного элемента. Он располагался горизонтально либо снизу (рис. 3, а), либо сверху (рис. 3, б) –

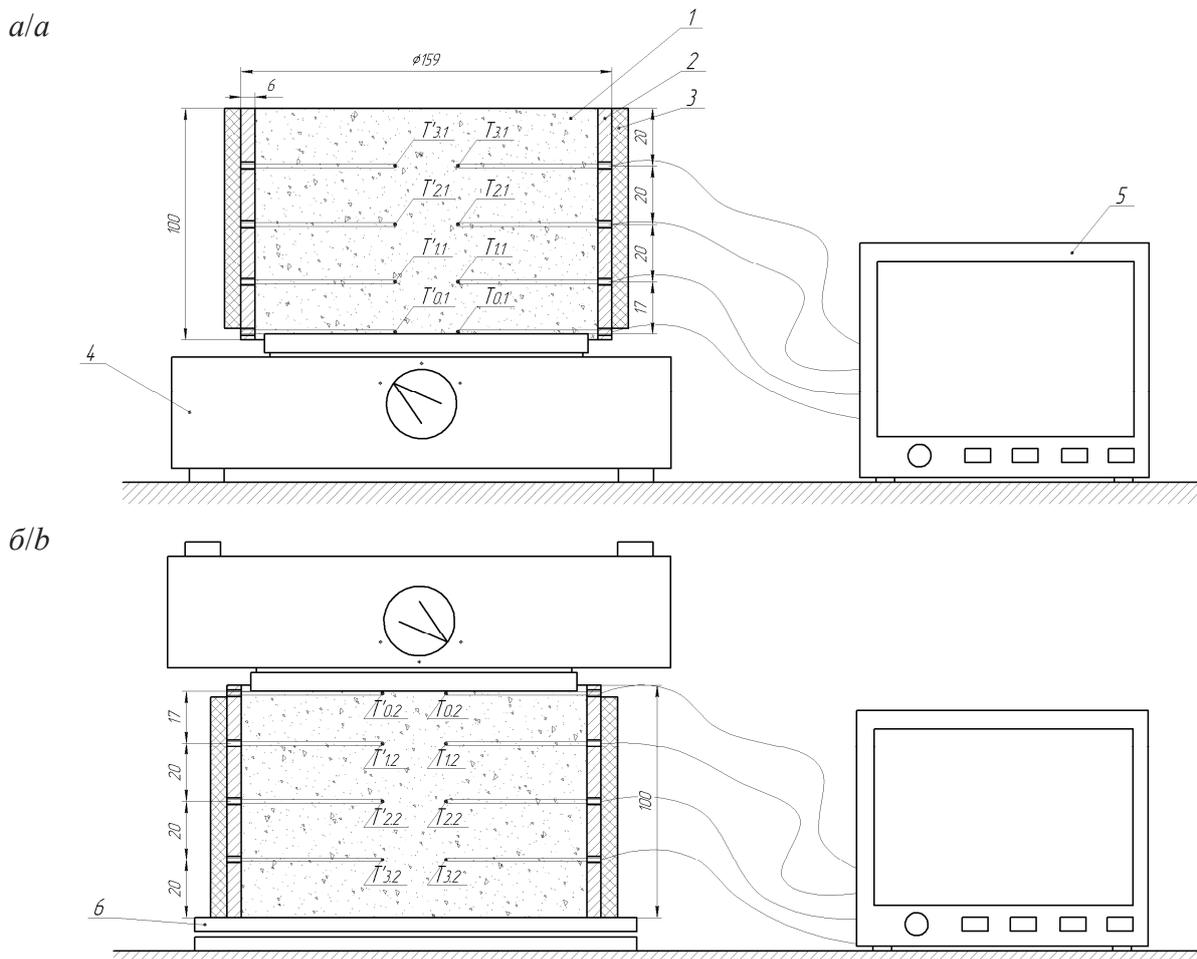


Рис. 3. Экспериментальный стенд для определения теплоемкости и теплопроводности криптола при различной ориентации подвода тепла: а) первый стенд (поверхность нагревательного элемента ориентирована вверх); б) второй стенд (поверхность нагревательного элемента ориентирована вниз); 1 – криптол; 2 – металлическая труба; 3 – теплоизоляция; 4 – нагревательный элемент; 5 – многоканальный технологический регистратор PMT-59M (Элемер, Россия); 6 – крышка; $T_{01}-T_{31}$ – измерительные термопары (ХА) первого стенда; $T_{02}-T_{32}$ – измерительные термопары (ХА) второго стенда; $T'_{01}-T'_{31}$, $T'_{02}-T'_{32}$ – дублирующие термопары (ХА) первого и второго стендов соответственно

Fig. 3. Experimental stand for determining cryptol heat capacity and thermal conductivity: а) the first stand (the heating surface is oriented upwards); б) the second stand (the heating surface is oriented downwards); 1 is the cryptol; 2 is the metal pipe; 3 is the thermal insulation; 4 is the heating surface; 5 is the multichannel technological recorder PMT-59M (Elemer, Russia); 6 is the cover; $T_{01}-T_{31}$ are the measuring thermocouples (K-Type) of the first stand; $T_{02}-T_{32}$ are the measuring thermocouples (K-Type) of the second stand; $T'_{01}-T'_{31}$, $T'_{02}-T'_{32}$ are the duplicating thermocouples (K-Type) of the first and second stand, respectively

так, чтобы его поверхность была перпендикулярна оси металлической трубы. При такой компоновке вследствие неустойчивого распределения плотности воздуха под воздействием градиента температуры в порах возникают конвективные потоки. Критерий Нуссельта, характеризующий количественное соотношение между конвекцией и теплопроводностью в условиях неподвижной среды, зависит от ориентации поверхности нагревательного элемента – 4, и его расчетное значение для ориентированной вверх (рис. 3, а) горячей поверхности в два раза выше, чем для ориентированной вниз (рис. 3, б) [29]. Таким образом, расположение и ориентация нагревательного элемента определяют условия конвективного теплообмена в порах, влияющие на его интенсивность.

Расчетные значения числа Нуссельта для обоих вариантов расположения нагревательного элемента не превышают 20, что характерно для ламинарных течений. При этом расчетное значение безразмерного критерия Рэлея, определяющего поведение воздуха при свободной конвекции, в обоих случаях имеет пятый или шестой порядок (на четыре порядка выше соответствующего значения температурного градиента).

При проведении эксперимента на стенде (рис. 3) непрерывно регистрировалась температура в трех точках на определенном расстоянии друг от друга и от плоского источника теплоты. Чтобы исключить влияние необратимости температурных изменений на изучаемые характеристики, эксперимент воспроизводился трижды как с полной заменой, так и без замены криптоловой засыпки между опытами. К моменту начала каждого эксперимента температура в объеме пористой засыпки распределялась равномерно и равнялась с температурой окружающей среды.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты проведенных испытаний на экспериментальном стенде приведены на рис. 4.

В стендовых условиях прогрев пористой матрицы производился нагревательным элементом с непостоянной температурой поверхности и переменным коэффициентом теплоотдачи α , поэтому зада-

ча определения эффективного коэффициента температуропроводности не может быть решена с использованием полученных Г.М. Кондратьевым зависимостей для регулярного режима нагрева [32]. Экспериментально зарегистрированная во всех точках установки термопар скорость изменения температуры $\partial T/\partial t$ строго положительна, изменяется монотонно с различной для каждого из вариантов ориентации нагревательного элемента динамикой. Её расчетное значение определялось по показаниям термопар (рис. 4) через конечноразностную схему dT/dt , где dT – изменение показаний термопары за отрезок времени $dt=1$ с.

В точках установки первой термопары T_1 для обоих вариантов ориентации нагревательного элемента наблюдалось сначала увеличение скорости изменения температуры во времени до некоторого максимума, а затем плавное её снижение. При расположении нагревательного элемента снизу (рис. 3, а) из-за интенсивных конвективных потоков максимальное значение $dT/dt=0,9$ К/с зарегистрировано на 310 секунде эксперимента. При обратной ориентации нагревательного элемента интенсивность свободной конвекции ниже, и максимальное значение $dT/dt=0,7$ К/с зарегистрировано на 128 секунд позднее.

В остальных точках установки термопар (T_2 и T_3) скорость изменения температуры во времени увеличивается строго монотонно для обоих вариантов расположения нагревательного элемента. Максимальные зарегистрированные значения dT/dt при интенсивной свободной конвекции во второй T_2 и третьей T_3 от нагревательного элемента точках составляют 0,6 и 0,3 К/с. При обратной ориентации нагревательного элемента – 0,18 и 0,06 К/с соответственно.

При математической обработке экспериментов изменение температуры, которая является определяющей величиной для эффективного коэффициента температуропроводности, в пространстве и времени может быть рассчитано через эффективное уравнение теплового баланса:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial X^2}, \quad (1)$$

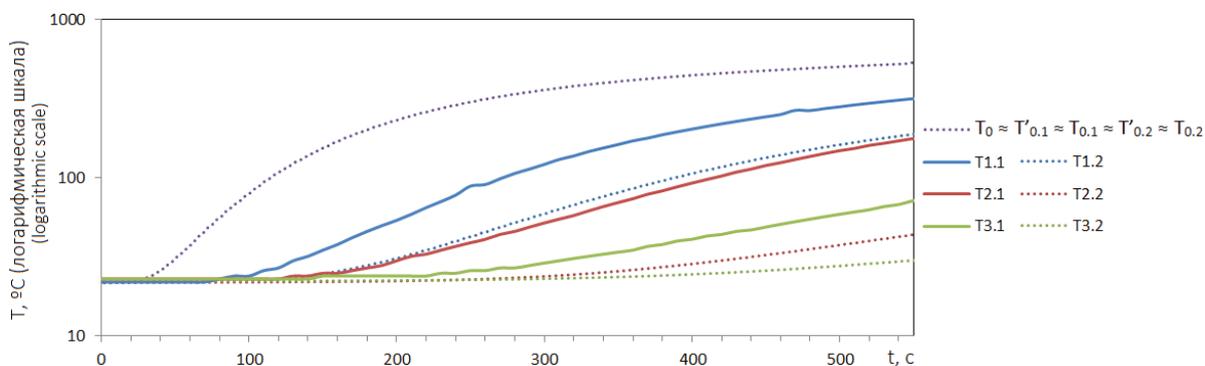


Рис. 4. Показания термопар во время испытаний на экспериментальном стенде

Fig. 4. Thermocouple readings during the experiment

где T – температура, К; t – время, с; X – вертикальная координата в направлении теплопереноса, характеризующая расстояние до нагревательного элемента, отложенное по нормали к его поверхности, м; α – эффективная температуропроводность слоя, $\text{м}^2/\text{с}$.

Из (1) следует, что эффективное значение коэффициента температуропроводности прямо пропорционально скорости изменения температуры $\partial T/\partial t$ и обратно пропорционально величине изменения температуры в направлении теплопереноса $\partial^2 T/\partial X^2$, конечноразностный аналог которой:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = \frac{T_1 - 2T_2 + T_3}{h^2},$$

где T_1, T_2, T_3 – одновременные показания первой, второй и третьей термопар соответственно, К; h – шаг между точками установки термопар по оси X , м.

Выразим эффективное значение коэффициента температуропроводности из (1), заменив частные производные конечноразностными схемами:

$$\alpha = \frac{dT_2 \cdot h^2}{T_1 - 2T_2 + T_3}, \quad (2)$$

где dT_2 – изменение показаний второй термопары в единицу времени, К/с ($dt=1$ с).

Подставляя результаты экспериментальных исследований (рис. 4) в (2), получаем зависимости эффективного коэффициента температуропроводности пористого криптола фракции 5–10 мм от температуры (рис. 5). Графики показывают, что истинная температуропроводность криптола сравнительно слабо зависит от температуры и линейно снижается с её ростом. Наряду с этим эффективная температуропроводность пористого криптола с повышением температуры интенсивно растет. Разница в значениях кривых для экспериментов с различной интенсивностью свободной конвекции приводит к выводу, что высокие эффективные значения коэффициентов температуропроводности пористой среды обусловлены в основном конвек-

цией. Это хорошо согласуется со взглядами, изложенными А.Ф. Чудновским в [33]. Неподвижные частицы криптола имеют малую площадь соприкосновения друг с другом, поэтому теплоперенос в слое осуществляется главным образом конвективными потоками воздуха. Следовательно, «эффективный коэффициент температуропроводности того же порядка, что и эффективный коэффициент диффузии» [34].

Интегрируя уравнение (1) с подстановкой в него полученных функциональных зависимостей для a (рис. 5), получим значения температуры для всей области интегрирования по координате x (рис. 6) на момент окончания эксперимента (570 секунда). Значения, определенные на основе выведенных зависимостей, показывают хорошее совпадение температуры в точках замеров на стенде с результатами физического эксперимента для всей области интегрирования по времени.

Следует отметить, что при ориентации нагревательного элемента вниз интенсивная циркуляция воздуха в порах не развивается, т. к. пористая зона лежит ниже его поверхности. Из-за чего при малых значениях температуры теплоперенос обуславливается в основном только теплопроводностью внутри зерен криптола и статичного воздуха в межкусковом пространстве. Эффективное значение температуропроводности пористой засыпки в этом случае на 41 % ниже её истинного значения, определенного экспериментально. Однако в непосредственной близости к ориентированной вниз поверхности нагревательного элемента (рис. 6) каждые 5–10 мм (размер зерна криптола исследуемой фракции) температура изменяется на 100–200 К. Из-за таких высоких значений температурного градиента в области высоких температур эффективный коэффициент температуропроводности значительно увеличивается по отношению к истинному значению (рис. 5) за счет радиационного теплообмена между твердыми частицами криптола.

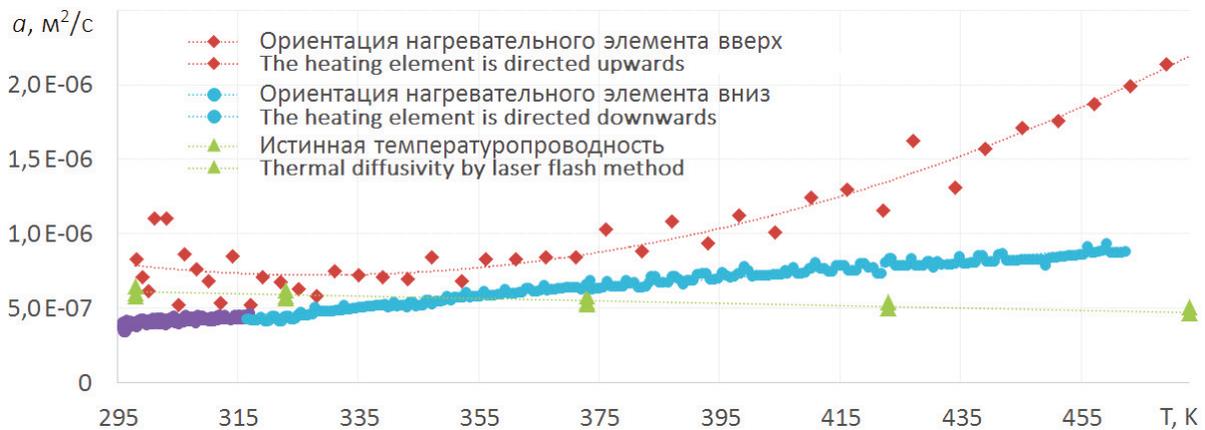


Рис. 5. Аналитическая зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{м}^2/\text{с}$) от температуры (К)

Fig. 5. Dependence of thermal diffusivity (m^2/s) on temperature (K)

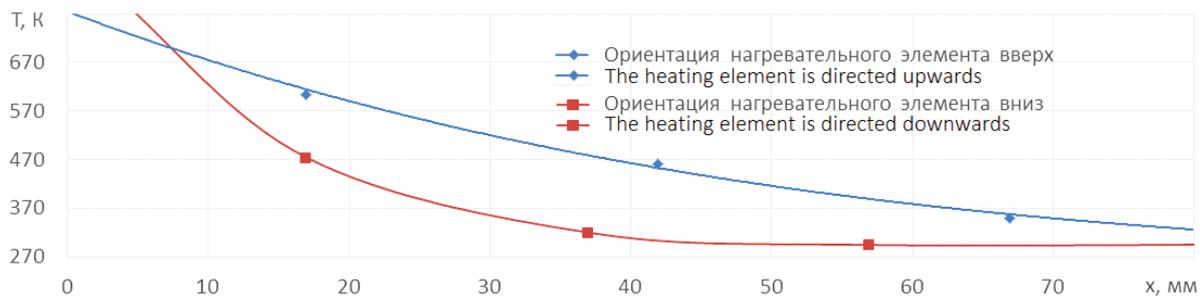


Рис. 6. Изменение температуры (К) по нормали к поверхности нагревательного элемента в направлении теплопереноса на момент времени 570 секунд

Fig. 6. Temperature (K) along the normal to the heating surface in the heat transfer direction at time $t=570$ s

Заключение

В условиях конвективного теплообмена криптола с движущимся вертикально вдоль оси горелки воздухом эффективный коэффициент теплопроводности в горизонтальном направлении значительно ниже, чем в вертикальном, из чего следует важный вывод о том, что горелки исследуемой конструкции могут быть достаточно точно рассчитаны с применением одномерных математических моделей на основе эффективного уравнения теплового баланса (1).

Экспериментально определено истинное значение коэффициента температуропроводности, зависимость которого от температуры с достоверностью $R^2=0,924$ описывается линейной функцией:

$$a=3,15 \cdot 10^{-9}(T-273)+3,14 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Установлено, что в зависимости от расположения и ориентации нагревательного элемента изменяется специфика теплообмена в порах. При ориентации нагревательного элемента вниз из-за низкой интенсивности охлаждения конвективными потоками воздуха его поверхности наблюдаются высокие значения температурного градиента в масштабах зерна криптола исследуемой фракции. Эффективный коэффициент температуропроводности при этом значительно увеличивается по отношению к истинному значению за счет радиационного теплообмена между твердыми частица-

ми криптола. Полученная аналитическая зависимость ($R^2=0,97$) эффективного значения температуропроводности от температуры для этого случая имеет вид:

$$a=-8,14 \cdot 10^{-10}(T-273)+6,33 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Для ориентированной вверх горячей поверхности пористая зона лежит выше поверхности нагревательного элемента, и вследствие свободной конвекции в поле сил тяжести во всем объеме криптоловой засыпки развивается активная циркуляция воздуха. Зависимость эффективного значения температуропроводности от температуры с достоверностью $R^2=0,924$ в этом случае описывается квадратичной функцией:

$$a=7 \cdot 10^{-11}(T-273)^2-7,74 \cdot 10^{-9}(T-273)+9,37 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Полученные аналитические зависимости эффективного значения температуропроводности от температуры позволят рассчитывать процесс предварительного прогрева криптоловой матрицы с применением дифференциального уравнения теплопроводности для определения расположения и необходимой мощности нагревательных элементов.

Исследование профинансировано Советом по грантам Президента Российской Федерации. Экспериментальные расчеты проведены в Томском Политехническом университете в рамках Гранта программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета (ВИУ-НОЦ И.Н. Бутакова-296/2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- World Energy Outlook Special Report. Energy and Air Pollution (International Energy Agency). URL: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf> (дата обращения 08.03.2018).
- Managing the health effects of climate change: Lancet and University College London Institute for Global Health Commission / A. Costello, M. Abbas, A. Allen, S. Ball, S. Bell, R. Bellamy, S. Friel, N. Groce, A. Johnson, M. Kett, M. Lee, C. Levy, M. Maslin, D. McCoy, B. McGuire, H. Montgomery, D. Napier, C. Pagel, J. Patel, J.A.P. de Oliveira, N. Redclift, H. Rees, D. Rogger, J. Scott, J. Stephenson, J. Twigg, J. Wolff, C. Patterson // *The Lancet*. – 2009. – V. 373. – № 9676. – P. 1693–1733.
- Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – № 3. – P. 1513–1524.
- Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980–2007 / H.Z. Tian, Y. Wang, Z.G. Xue, K. Cheng, Y.P. Qu, F.H. Chai, J.M. Hao // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 10. – № 23. – P. 11905–11919.
- Zhang Y., Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 // *Atmospheric Environment*. – 2009. – V. 43. – № 4. – P. 812–819.
- Безруких П.П. Возобновляемая энергетика: сегодня – реальность, завтра – необходимость. – М.: Лесная страна, 2007. – 120 с.
- Филатов Д.А., Селявский В.Ю. Потенциал использования углеводородокисляющих микроорганизмов для утилизации отработанных масел, а также жидких органических радиоактивных отходов // *Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. трудов XI Междунар. конф. студ. и молодых ученых*. – Томск: ТПУ, 2014. – С. 520–523.

8. Tripathi A.K., Ojha D.K., Vinu R. Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – V. 114. – P. 281–292.
9. Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char / S.S. Lam, R.K. Liew, C.K. Cheng, H.A. Chase // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 176–177. – № 1. – P. 601–617.
10. BP Statistical Review of World Energy (2015). https://www.bp.com/content/dam/bp-country/es_es/spain/documents/downloads/PDF/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf (дата обращения: 08.03.2018)
11. Чайка О.Г., Ковальчук О.З., Чайка Ю.А. Мониторинг образования отработанных масел в Украине // *Вестник Национального университета «Львовская политехника»*. – 2009. – № 644. – С. 221–224.
12. Glushkov D.O., Strizhak P.A., Verzhina K.Y. Minimum temperatures for sustainable ignition of coal water slurry containing petrochemicals // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 96. – P. 534–546.
13. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – V. 261. – P. 470–490.
14. Al-attab K.A., Ho J.C., Zainal Z.A. Experimental investigation of submerged flame in packed bed porous media burner fueled by low heating value producer gas // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2015. – V. 62. – P. 1–8.
15. Experimental investigation into the combustion characteristics of propane hydrates in porous media / X.-R. Chen, X.-S. Li, Z.-Y. Chen, Y. Zhang, K.-F. Yan, Q.-N. Lv // *Energies*. – 2015. – V. 8. – № 2. – P. 1242–1255.
16. Талантов А.В. Основы теории горения. – Казань: КАИ им. А.Н. Туполева, 1975. – 273 с.
17. Адельсон С.В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. – М.: ГНТ Издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. – 311 с.
18. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки / В.С. Арутюнов, В.М. Шмелев, И.Н. Лобанов, Г.Г. Политенкова // *Теоретические основы химической технологии*. – 2010. – № 1. – С. 21–30.
19. беспламенный способ сжигания твердого топлива: пат. 2393382 РФ МПК F23B70/00; заявл. 06.04.2009; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18. – 10 с.
20. Раяк М.Б., Бернер Г.Я., Кинкер М.Г. Совершенствование процесса сжигания топлива. Обзор зарубежных технологий // *Новости Теплоснабжения*. – 2011. – Т. 135. – № 11. URL: http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2550 (дата обращения 14.10.2018).
21. Новый тип малоэмиссионных камер сгорания для газотурбинных установок на основе объемных проницаемых матриц / А.Н. Рахметов, В.М. Шмелев, А.А. Захаров, В.С. Арутюнов // *Горение и взрыв*. – 2013. – Т. 6. – № 6. – С. 61–64.
22. Experimental and numerical study of flameless combustion in a model gas turbine combustor / C. Duwig, D. Stankovic, L. Fuchs, G. Li, E. Gutmark // *Combustion Science and Technology*. – 2008. – V. 180. – № 2. – P. 279–295.
23. Effect of diluted and preheated oxidizer on the emission of methane flameless combustion / S.E. Hosseini, S. Salehirad, M.A. Wahid, M.M. Sies, A. Saat // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – V. 1440. – P. 1309–1312.
24. Astanovsky D.L., Astanovsky L.Z., Kustov P.V. Catalytic oxidation of natural gas using flameless burners of a new design // *Catalysis in Industry*. – 2013. – V. 5. – № 2. – P. 148–155.
25. Каталог продукции компании Viessmann. URL: http://www.viessmann.com/vires/product_documents/5681611VSA00001_1.PDF (дата обращения 14.10.2018).
26. Камера сгорания теплогенератора: пат. 2616962 РФ МПК F24C5/00; F23C3/00; F23G7/05; заявл. 27.04.2016; опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11. – 9 с.
27. Долгов С.В., Хаустов С.А., Табакаев Р.Б. Тестирование конструктивного исполнения технических решений по огневой утилизации жидких углеводородных отходов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 49–56.
28. Долгов С.В., Ключко К.И., Табакаев Р.Б. Испытания горелочного устройства // *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*. – 2014. – № 2. – С. 38–41.
29. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* / T.L. Bergman, F.P. Incropera, D.P. DeWitt, A.S. Lavine. – USA: John Wiley & Sons, 2011. – 1048 p.
30. Аэродинамические испытания горелочного устройства / А.С. Заворин, А.Ю. Долгих, Р.Н. Фисенко, С.В. Долгов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 4. – С. 33–37.
31. Волков О.М. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов. – М.: Недра, 1981. – 256 с.
32. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954. – 408 с.
33. Чудновский А.Ф. Теплообмен в дисперсных средах. – М.: Гостехиздат, 1954. – 444 с.
34. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.

Поступила 30.03.2018 г.

Информация об авторах

Хаустов С.А., кандидат технических наук, доцент Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Вислогузов Р.А., магистрант Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ивашутенко А.С., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Долгов С.В., инженер 1 категории по испытаниям и наладке Муниципального унитарного предприятия г. Нижневартовска «Теплоснабжение».

Табакаев Р.Б., кандидат технических наук, научный сотрудник Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ермолаев А.Н., кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Тюменского индустриального университета.

UDC 62–69

EFFICIENT CHARACTERISTICS OF HEAT EXCHANGE IN A POROUS FILLER OF A FLAMELESS HEAT GENERATOR

Sergey A. Khaustov¹,
khaustovSA@tpu.ru

Ruslan A. Visloguzov¹,
visloguzov.ra@yandex.ru

Aleksander S. Ivashutenko¹,
ivashutenko@tpu.ru

Sergey V. Dolgov²,
sergeydolgov555@rambler.ru

Roman B. Tabakaev¹,
TabakaevRB@tpu.ru

Anton N. Ermolaev³,
ermolaevanton03@gmail.com

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

² MUE «Teplosnabzhenie»,
21, Mendeleev street, Nizhnevartovsk, 628616, Russia.

³ Tyumen Industrial University,
38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russia.

One of the most common and dangerous emissions polluting the biosphere is liquid hydrocarbon waste. It can contain more than 200 dangerous compounds. A huge pollution rate led to accumulation of more than 1 billion tons of various liquid man-caused wastes. In this connection, one of the priority tasks facing the world community is the problem of utilizing the liquid hydrocarbon wastes. A promising way of solving this problem is the fire disposal of liquid hydrocarbon wastes in flameless heat generators providing its combustion in a cryptol – the porous inert filler. Development of technical solutions for flameless heat generators is now an urgent task, requiring estimating of cryptol thermal-physical characteristics.

The main aim of the research is to determine the thermal-physical characteristics of the cryptol carbon matrix and to derive the functional dependencies for analytical calculation of its preheating.

The methods: cryptol heat capacity and thermal conductivity were measured on the Discovery Flash DLF-1200 thermal diffusivity analyzer in the temperature range of 298 to 573 K. Thermal-physical processes during the flat surface heating of porous filler were experimentally investigated on a specially designed experimental stand. Two variants of the stand layout – with the minimum and maximum convection intensity values – were considered. In the mathematical processing of experimental data, the effective value of the thermal diffusivity was obtained from the finite-difference analog of heat equation.

As a result, the analytical dependences of thermal diffusivity on temperature were obtained. These dependences enable us to use heat equation for calculating the thermal conditions of cryptol preheating.

Key words:

Liquid hydrocarbon wastes, fire salvaging, porous filler, carbon beads, heat-generating unit using liquid fuel, effective thermal diffusivity.

The research is funded from the Grant Council of the President of the Russian Federation. The experimental calculations are carried out at Tomsk Polytechnic University within the framework of Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program grant (VIU-SEC I.N. Butakova-296/2018).

REFERENCES

1. *World Energy Outlook Special Report. Energy and Air Pollution* (International Energy Agency). Available at: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf> (accessed 8 March 2018).
2. Costello A., Abbas M., Allen A., Ball S., Bell S., Bellamy R., Friel S., Groce N., Johnson A., Kett M., Lee M., Levy C., Maslin M., McCoy D., McGuire B., Montgomery H., Napier D., Pagel C., Patel J., de Oliveira J.A.P., Redclift N., Rees H., Rogger D., Scott J., Stephenson J., Twigg J., Wolff J., Patterson C. Managing the health effects of climate change: Lancet and University College London Institute for Global Health Commission. *The Lancet*, 2009, vol. 373, no. 9676, pp. 1693–1733.
3. Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524.
4. Tian H.Z., Wang Y., Xue Z.G., Cheng K., Qu Y.P., Chai F.H., Hao J.M. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980–2007. *At-*

- ospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, no. 23, pp. 11905–11919.
5. Zhang Y., Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 812–819.
 6. Bezrukih P.P. *Vozobnovlyаемая энергетика: segodnya – realnost, zavtra – neobkhodimost* [Renewable energy: today – reality, tomorrow – necessity]. Moscow, Lesnaya strana Publ., 2007. 120 p.
 7. Filatov D.A., Selyavsky V.Yu. Potentsial ispolzovaniya uglevodородokislyayushchikh mikroorganizmov dlya utilizatsii otrabotannykh masel, a takzhe zhidkikh organicheskikh radioaktivnykh otkhodov [Potential for using hydrocarbon oxidizing microorganisms for utilization of used oils, as well as liquid organic radioactive waste]. *Sbornik nauchnykh trudov XI Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh. Perspektivy razvitiya fundamentalnykh nauk* [Prospects for development of basic sciences. Proc. of the XI International Conference of students and young scientists]. Tomsk, TPU Publ. house, 2014. pp. 520–523.
 8. Tripathi A.K., Ojha D.K., Vinu R. Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 114, pp. 281–292.
 9. Lam S.S., Liew R.K., Cheng C.K., Chase H.A. Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 176–177, no. 1, pp. 601–617.
 10. *BP Statistical Review of World Energy* (2015). Available at: https://www.bp.com/content/dam/bp-country/es_es/spain/documents/downloads/PDF/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf (accessed 8 March 2018).
 11. Chayka O.G., Kovalchuk O.Z., Chayka Yu.A. Monitoring of formation of used oils in Ukraine. *Vestnik Natsionalnogo universiteta «Lvovskaya politehnika»*, 2009, no. 644, pp. 221–224. In Rus.
 12. Glushkov D.O., Strizhak P.A., Vershinina K.Y. Minimum temperatures for sustainable ignition of coal water slurry containing petrochemicals. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 96, pp. 534–546.
 13. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 261, pp. 470–490.
 14. Al-attab K.A., Ho J.C., Zainal Z.A. Experimental investigation of submerged flame in packed bed porous media burner fueled by low heating value producer gas. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2015, vol. 62, pp. 1–8.
 15. Chen X.-R., Li X.-S., Chen Z.-Y., Zhang Y., Yan K.-F., Lv Q.-N. Experimental investigation into the combustion characteristics of propane hydrates in porous media. *Energies*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 1242–1255.
 16. Talantov A.V. *Osnovy teorii goreniya* [Fundamentals of the combustion theory]. Kazan, A.N. Tupolev KAI Publ., 1975. 273 p.
 17. Adelson S.V. *Protsessy i apparaty neftepererabotki i neftekhimii* [Processes and apparatuses of oil refining and petrochemistry]. Moscow, Oil and Mining Fuel Literature Publ. house, 1963. 311 p.
 18. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Lobanov I.N., Politenkova G.G. A Generator of synthesis gas and hydrogen based on a radiation burner. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 20–29.
 19. Mazurin I.M., Ponomarenko B.A., Mazurin V.K. *Besplamenny sposob szhiganiya tverdogo topliva* [Flameless method of burning solid fuels]. Patent RF 2393382, 2010.
 20. Rayak M.B., Berner G.Ya., Kinker M.G. Improving the combustion process. Overview of foreign technologies. *Novosti Teplosnabzheniya*, 2011, vol. 135, no. 11. In Rus. Available at: http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2550 (accessed 14 October 2018).
 21. Rakhmetov A.N., Shmelev V.M., Zakharov A.A., Arutyunov V.S. New type of low-emission combustion chambers for gas turbines based on permeable volumetric matrices. *Combustion and explosion*, 2013, vol. 6, no. 6, pp. 61–64. In Rus.
 22. Duwig C., Stankovic D., Fuchs L., Li G., Gutmark E. Experimental and numerical study of flameless combustion in a model gas turbine combustor. *Combustion Science and Technology*, 2008, vol. 180, no. 2, pp. 279–295.
 23. Hosseini S.E., Salehirad S., Wahid M.A., Sies M.M., Saat A. Effect of diluted and preheated oxidizer on the emission of methane flameless combustion. *AIP Conference Proceedings*, 2012, vol. 1440, pp. 1309–1312.
 24. Astanovsky D.L., Astanovsky L.Z., Kustov P.V. Catalytic oxidation of natural gas using flameless burners of a new design. *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 148–155.
 25. Catalog of Viessmann. Available at: http://www.viessmann.com/vires/product_documents/5681611VSA00001_1.PDF (accessed 14 October 2018).
 26. Dolgov S.V., Savchenko E.K., Tabakaev R.B. *Kamera sgoraniya teplogeneratora* [Heat generator combustion chamber]. Patent RF 2616962, 2017.
 27. Dolgov S.V., Khaustov S.A., Tabakaev R.B. Testing the design of technical solutions for liquid hydrocarbon wastes fire salvaging. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 9, pp. 49–56. In Rus.
 28. Dolgov S.V., Klochko K.I., Tabakaev R.B. Tests of the burning device. *Vestnik KGTU im. A.N. Tupoleva*, 2014, no. 2, pp. 38–41. In Rus.
 29. Bergman T.L., Incropera F.P., DeWitt D.P., Lavine A.S. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. USA, John Wiley & Sons, 2011. 1048 p.
 30. Dolgov S.V., Zavorin A.S., Dolgikh A.Yu., Fisenko R.N. Aerodynamic tests of a burner. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 4, pp. 33–37. In Rus.
 31. Volkov O.M. *Pozharnaya bezopasnost na predpriyatiyakh transporta i khraneniya nefti i nefteproduktov* [Fire safety at the enterprises of transport and storage of oil and oil products]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 256 p.
 32. Kondratev G.M. *Regulyarny teplovoy rezhim* [Regular thermal conditions]. Moscow, State Publishing House of Technical and Theoretical Literature, 1954. 408 p.
 33. Chudnovsky A.F. *Teploobmen v dispersnykh sredakh* [Heat transfer in disperse media]. Moscow, Gostekhizdat Publ., 1954. 444 p.
 34. Ioffe I.I., Pismen L.M. *Inzhenernaya khimiya geterogennogo kataliza* [Engineering chemistry of heterogeneous catalysis]. Leningrad, Khimiya publ., 1972. 464 p.

Received: 30 March 2018.

Information about the authors

Sergey A. Khaustov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ruslan A. Visloguzov, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksander S. Ivashutenko, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey V. Dolgov, 1st category engineer, MUE «Teplosnabzhenie».

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton N. Ermolaev, Cand. Sc., senior lecturer, Tyumen Industrial University.

УДК 621.791.05:539.375:620.191.33

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗОНАХ СВАРНОГО УЗЛА НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ХРУПКИМ РАЗРУШЕНИЯМ

Заворин Александр Сергеевич¹,
zavorin@tpu.ru

Любимова Людмила Леонидовна¹,
lll@tpu.ru

Буваков Константин Владимирович¹,
buvakov@tpu.ru

Кулеш Айгуль Сабировна¹,
ronikul@tpu.ru

Ташлыков Александр Анатольевич¹,
tashlykov@tpu.ru

Кулеш Роман Николаевич¹,
ronikul@tpu.ru

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

Актуальность исследования в области прочности и разрушения сварных узлов связана с необходимостью обеспечения высокой надежности и безопасности эксплуатации опасных производственных объектов. В настоящее время признана роль внутренних напряжений и их релаксации как самостоятельной причины разрушения. Конечной формой предельного состояния является появление трещин, однако признаки наступления предельного состояния узла или конструкции не сформулированы.

Цель исследования: установление признаков предразрушения и разрушения зон сварного шва по условиям перераспределения внутренних напряжений при термической релаксации.

Объект: сварные узлы пароперегревателя, выполненные из разнородных сталей.

Методы: физическое моделирование условий эксплуатации путем термоциклирования образцов в электропечи МИМП-10УЭ, рентгенометрия образцов, оценка внутренних структурных напряжений на рентгеновских дифрактометрах типа ДРОН, морфологический анализ с применением металлографического анализатора «Ресурс С7», включающего инвертированный микроскоп Olympus GF41 с программным обеспечением SIAMS Photolab, морфология трещин с помощью микроанализатора типа PEN SCOPE, анализ микротвердости при использовании микротвердомера ПМТ-3.

Результаты. На основании гипотезы о корреляции трещинообразования с процессами релаксации внутренних напряжений показано, что появление и рост трещины и релаксация напряжений являются взаимосвязанными процессами. В результате термофлюктуационных релаксаций обнаружены одни и те же качественные закономерности для однофазной и двухфазной системы фаз, приводящие к разрушению. Для образца с начальной трещиной в условиях отсутствия внешних нагрузок и деформаций протекающие в образце процессы естественного старения контролируются только внутренними напряжениями, которые приводят в действие все механизмы разрушения, в том числе и фазовый распад. По условиям термофлюктуационной релаксации внутренних напряжений устанавливается температурная граница области напряженных состояний, определяющая надежную эксплуатационную температуру.

Ключевые слова:

Сварной узел, околошовная зона, зона термического влияния сварки, внутренние напряжения, термоциклирование, термическая релаксация, микротвердость, трещинообразование.

Введение

Наиболее ответственными и опасными узлами элементов теплоэнергетического оборудования являются сварные узлы [1–6]. Это в особенности относится к тем узлам, при изготовлении которых используются материалы, разнородные по своим механическим, химическим, прочностным и теплофизическим характеристикам. Неоднородность свойств металла шва, околошовной зоны (ОШЗ), зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла, температурные градиенты и фазовая перекристаллизация как результат сварочного процесса являются причиной возникновения оста-

точных напряжений в сварном узле и сильнейшим фактором, определяющим его сопротивление усталости [7–13].

В процессе проектирования производится детальный анализ основных режимов работы конструкции [14–16]. Тем не менее это не является достаточной гарантией работоспособности узла или конструкции [11, 17]. Как правило, внутренние напряжения имеют весьма сложный характер распределения, поэтому влияние остаточных напряжений на сопротивление усталости для различных участков зоны сварного узла, околошовной зоны или зоны термического влияния сварки будет раз-

личным [17–21]. Кроме этого, внутренние напряжения при наличии градиентов температур и внешних нагрузок имеют свойство не прогнозируемо перераспределяться и подвержены неоднородным релаксациям. При этом они могут достигать значительных величин, превышающих предел текучести исходного материала [19, 20]. Роль остаточных напряжений существенно увеличивается с ростом концентрации напряжений и в этих случаях они могут изменять предел выносливости в несколько раз как в сторону увеличения, так и уменьшения [22, 23]. Долговечность сварных соединений при этом изменяется в десятки раз. Это обстоятельство затрудняет использование расчетных методов для количественных оценок [17, 24].

Обычно при оценках остаточного ресурса опираются на вероятностные методы, основанные на статистике отказов; применяют комплексные подходы, базирующиеся на результатах разрушающего и неразрушающего контроля и поверочных расчетах на прочность. Эти подходы обнаруживают свои недостатки – отсутствует строго установленный порядок применения средства контроля, последовательности, периодичности, объема контроля. В наиболее ответственных отраслях промышленности, например, в атомной и тепловой энергетике, такие инструкции имеются, но даже в этих отраслях существует проблема определения предельного состояния металла [17, 25]. Главный недостаток существующих методик заключается в том, что они в основном предполагают низкие значения допустимых напряжений $\sigma_{доп}$. Обычно, $\sigma_{доп} \leq \sigma_{0,2}/2$, а для ответственных конструкций $\sigma_{доп} \leq 0,3\sigma_{0,2}$ ($\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести металла).

В то же время фактические значения внутренних напряжений могут как достигать предела текучести, так и превышать его [17–20, 22, 26].

Конечной формой предельного состояния является появление трещин, однако признаки возможности наступления предельного состояния узла или конструкции не сформулированы.

Роль внутренних напряжений в процессах разрушения очевидна, и причиной нарушения работоспособности может быть недостаточность имеющихся представлений о возможных неблагоприятных ситуациях, возникающих при эксплуатации за счет перераспределения полей действующих остаточных напряжений.

Эти обстоятельства определили *цель настоящей работы* – установление признаков предразрушения и разрушения зоны сварного шва по условиям перераспределения внутренних напряжений при термической релаксации.

Объектом исследований являлись образцы сварных узлов из разнородных сталей. Исследованиям подвергались образцы из зоны шва, ОШЗ и ЗТВ, представляющие собой однофазные и двухфазные структуры, состоящие из α , γ и $(\alpha+\gamma)$ – фаз железа. Это требует необходимости установления отдельных для каждой фазы или общих признаков

потери металлом способности сопротивляться разрушению.

Работа выполнялась в два этапа.

1. В первой части представлены результаты исследования перераспределения системы напряженных состояний в зонах сварного шва, разрушенного в процессе организованного термоциклирования (образцы 1–5, рис. 1). Сварной узел выполнен из разнородных сталей – перлитной жаропрочной низколегированной стали 12Х1МФ и распространенной аустенитной хромоникелевой стали 12Х18Н9Т.
2. Вторая часть работы является тестовой для первой, так как представляет исследование системы напряженных состояний в зонах сварного шва с начальной (сварочной) трещиной (образцы 7–13, рис. 10). Сварной узел с трещиной выполнен из разнородных сталей – перлитной жаропрочной низколегированной стали 12Х1МФ и аустенитной хромо-марганцевой стали Ди-59 (10Х13Г12С2Н2Д2Б), созданной на замену хромоникелевых сталей Х18Н (9–10) Т.

Методика исследований. 1. В первой части работы термоциклирование осуществлялось в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 100 до 1000 °С с шагом повышения температуры 100 °С в каждом очередном цикле нагрева. Выдержка образцов в печи в стационарном режиме составляла 1,5 ч. Охлаждение образца производилось с печью.

Зональные напряжения σ_l определялись для каждого цикла нагрева на основе данных о значениях параметров элементарных ячеек в соответствии с законом Гука по выражению:

$$\sigma_l = \frac{\Delta a}{a} E = \frac{a_0 - a_l}{a_0} E,$$

где a_l , a_0 – соответственно текущее значение параметра элементарной ячейки и значение параметра элементарной ячейки эталона, Å; E – модуль нормальной упругости, МПа.

Параметр кристаллической кубической решетки для α -фазы рассчитывался по дифракционному рефлексу (110), а для γ -фазы – по дифракционной линии (111) в соответствии с выражением:

$$a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{H^2 + K^2 + L^2},$$

где d – межплоскостное расстояние; H , K , L – индексы Миллера дифракционной линии; θ – угол дифракции; λ – длина волны, Å.

Рентгено съемка проводилась на рентгеновском аппарате ДРОН-3 в прецизионном режиме при скорости вращения детектора 1/8 град/мин; угол сканирования составлял 0,02 град. В работе использовалось монохроматическое излучение от медного антикатаода с кварцевым кристаллом-монохроматором; при этом длина волны излучения составляла $\lambda_{CuK\alpha} = 1,39217$ Å.

3. Вторая часть работы включала вырезку и подготовку образцов из всех критических зон сварного узла с начальной сварочной трещиной,

рентгенофазовый анализ образцов, микротвердомерию, микроструктурный анализ и измерение внутренних зональных напряжений. Рентгено съемка проводилась на рентгеновском аппарате ДРОН-2,0 с использованием селективно-поглощающего никелевого β -фильтра для $\text{CuK}\alpha$ – излучения при скорости вращения детектора 1/2 град/мин; угол сканирования составлял 0,1 град. Длина волны излучения рентгеновской трубки равна $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$.

Техника эксперимента. Для установления характера распределения внутренних структурных напряжений применялся метод рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновских дифрактометров общего назначения типа ДРОН. Для морфологического анализа структурных составляющих стали и оценки качества поверхности применялся металлографический анализатор «Ресурс С7», включающий в себя инвертированный микроскоп Olympus GF41 с программным обеспечением SIAMS Photolab (относительная погрешность измерений от $\pm 0,25 \%$ при увеличении до 500 включительно и до $\pm 0,65 \%$ при увеличении свыше 500). Морфология поверхности при трещинообразовании диагностировалась микроанализатором типа PEN SCOPE с увеличением до 100 (и 200) включительно. Микротвёрдость анализировалась при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса. Термоциклирование осуществлялось в электропечи МИМП-10УЭ.

Исследование системы напряженных состояний в зонах сварного шва, разрушенного термоциклированием

На рис. 1 представлена схема вырезки образцов № 1–5 для исследований.

Экспериментальные результаты исследований распределения напряжений в ОШЗ и ЗТВ в образцах 1, 2 из стали 12Х1МФ

Образцы № 1 и 2 рентгенографически представляют собой однофазную систему фаз в виде α -фазы железа. Циклический отжиг сопровождается осцилляцией зональных напряжений от растягивающих до сжимающих, от упрочнения до разупрочнения (рис. 2, 3).

Такое поведение частично соответствует теоретическим представлениям о поведении гипотетических сред – вязко-упругой среды Максвелла, когда наблюдается релаксация напряжений до нуля, или среды Кельвина, когда напряжение при релаксации приближается к некоторому постоянному значению [27–30]. Отличие реальных сред от гипотетических сводится к тому, что в реальном материале при определенных условиях могут реализовываться обе модели – в момент завершения действия термической нагрузки в теле также циклически устанавливаются конечные или релаксированные напряжения (рис. 2, 3). Другое существенное отличие заключается в том, что в реальном материале после релаксации напряжений до

нуля могут создаваться новые устойчивые атомные композиции вследствие того, что реальное тело не является сплошной изотропной средой, а имеет дискретную атомно-дислокационную структуру.

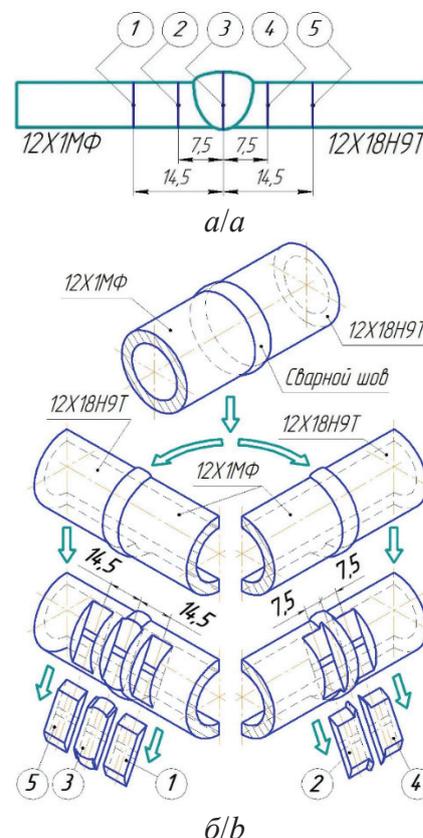


Рис. 1. Сварной шов из разнородных сталей: а) схема шва; б) схема вырезки образцов: образцы № 1 и 2 (сталь 12Х1МФ) вырезаны соответственно на расстоянии 14,5 и 7,5 мм от оси сварного шва; образец № 3 – из зоны сварного шва; образцы № 4 и 5 (сталь 12Х18Н9Т) вырезаны соответственно на расстоянии 7,5 и 14,5 мм от оси сварного шва

Fig. 1. Weld zone from dissimilar steels: a) weld design; b) scheme of specimen cutting: samples No. 1 and 2 (steel 12Cr1MoV) are cut at a distance of 14,5 and 7,5 mm from the weld axis, respectively; sample No. 3 – from the welding zone; Samples No. 4 and 5 (steel 12Cr18Ni9Ti) are cut at a distance of 7,5 and 14,5 mm from the axis of the weld

Уменьшение напряжений (релаксация) обычно связывается с прочностью, означает разрыв межатомных связей и ослабление металла за счет образования трещин [25, 31]. За счет чисто пластических релаксаций на острие трещины, она может останавливаться в своем развитии или прорасти. Признаком прорастания микротрещины является глубокая (до нуля) релаксация напряжений [19, 20].

Основным микромеханизмом разрушения, таким образом, является разрыв межатомных связей, и, как следствие, релаксация внутренних напряжений по границам зерен или кристаллитов, накопление микротрещин в вакантных местах с образованием трещин критической длины.

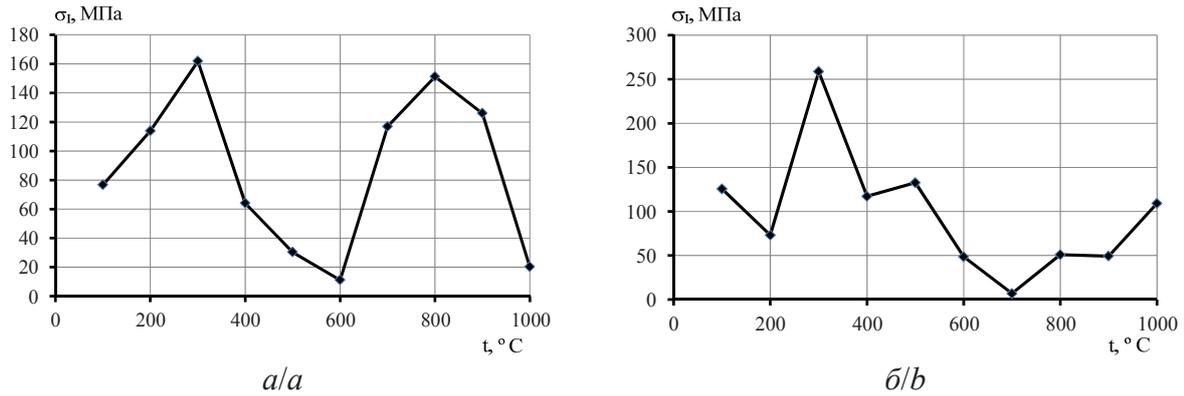


Рис. 2. Распределение зональных напряжений в околошовной зоне при термоциклировании (сталь 12Х1МФ; образец № 2): а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 2. Distribution of zonal stresses in the weld-affected zone during heat cycling (steel 12Cr1MoV, sample No. 2): a) outside; b) inner side

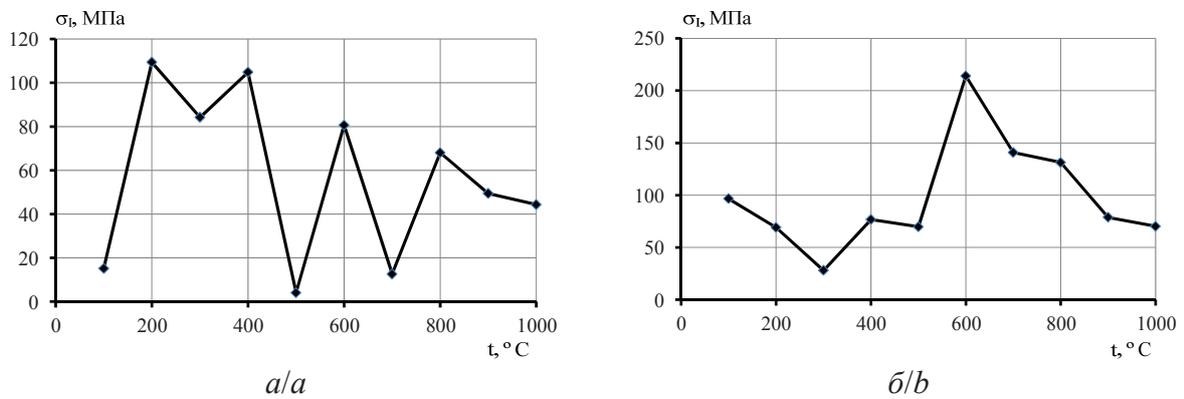


Рис. 3. Распределение зональных напряжений в зоне термического влияния сварки при термоциклировании (сталь 12Х1МФ; образец № 1): а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 3. Zonal stresses distribution in the zone of thermal welding influence during heat cycling (steel 12Cr1MoV, sample No. 1): a) outside; b) inside

В образце № 2 просматриваются два момента глубокой (близкой к нулю) релаксации напряжений – 11 МПа на наружной поверхности при температуре 600 °С и 7 МПа на внутренней поверхности при температуре порядка 650 °С (рис. 2).

В образце № 1 признаки микротрещины сформировались на наружной стороне при температуре 500 °С ($\sigma_I=4$ МПа), рис. 3.

Накопление микротрещин спровоцировало наступление предельного состояния и разрушение.

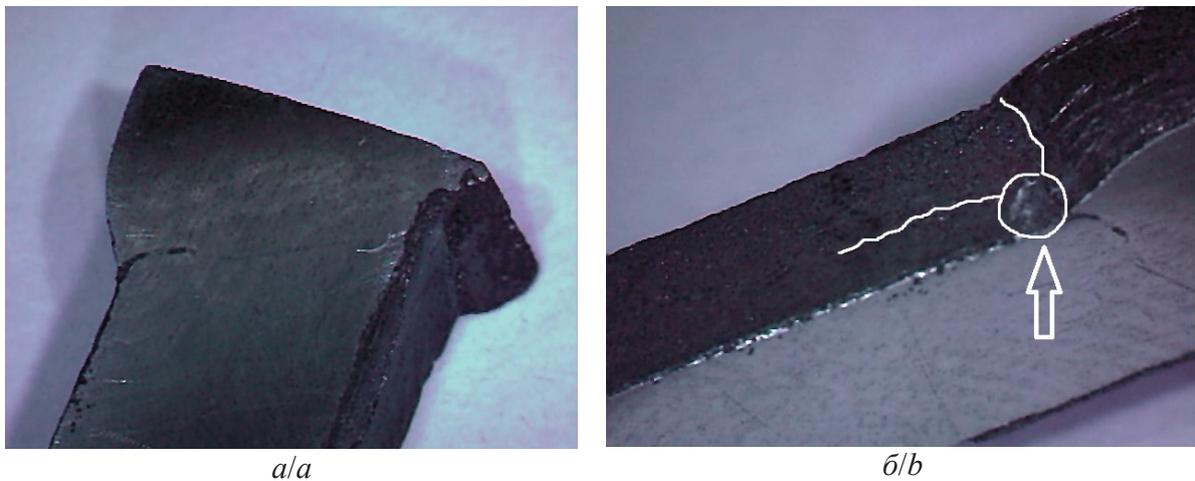


Рис. 4. Трещина в околошовной зоне и зоне термического влияния сварки (сталь 12Х1МФ): а) вид сверху; б) вид сбоку

Fig. 4. Crack in the weld-affected zone and the welding heat-affected zone (steel 12Cr1MoV): a) top view; b) side view

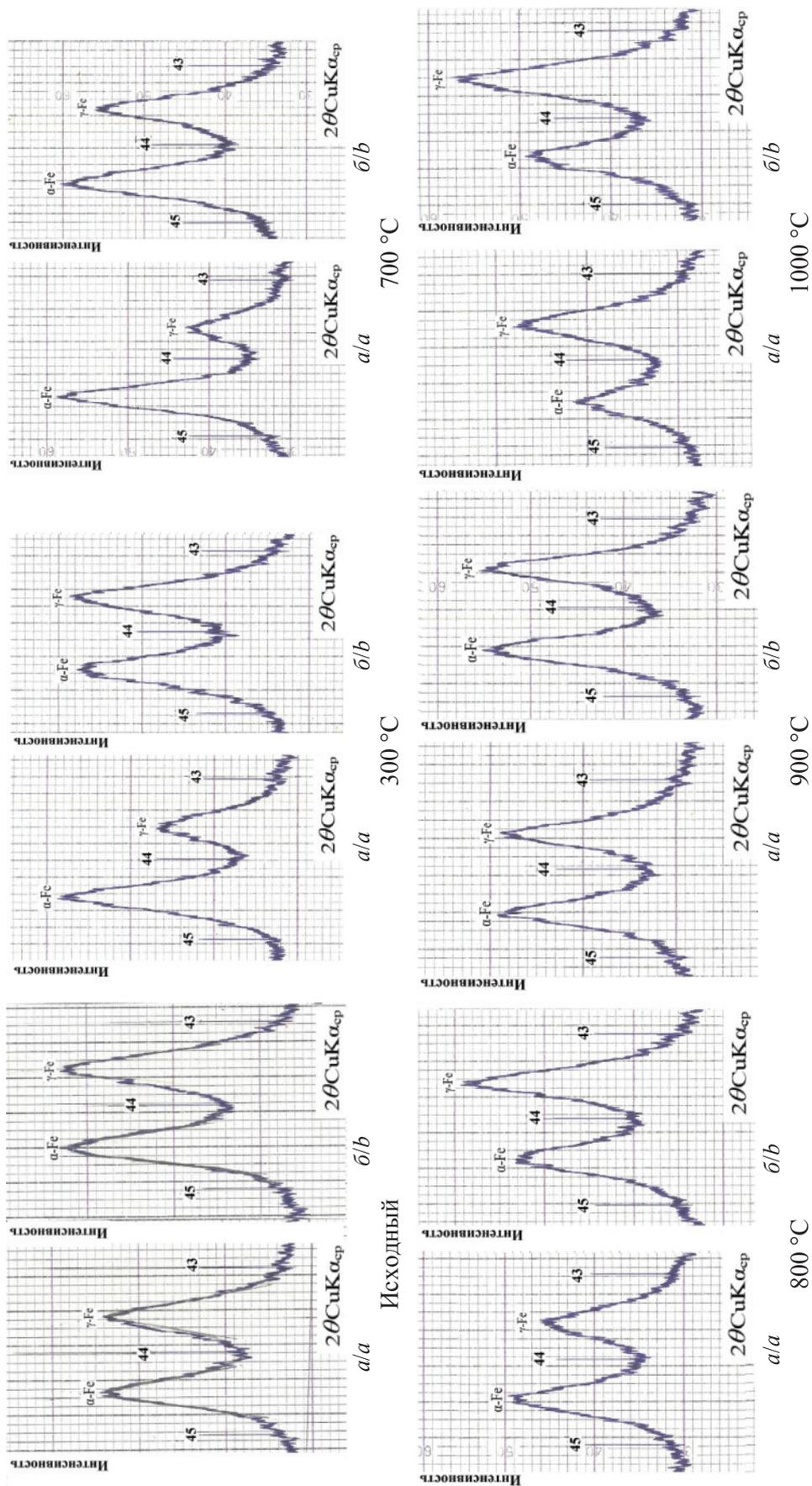


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образца № 3 из зоны сварного шва: а) внутренняя поверхность; б) наружная поверхность
Fig. 5. Fragments of X-ray patterns of sample No. 3 from the weld zone: а) inner surface; б) outer surface

Моменты образования трещин определяются визуально и с применением соответствующих средств контроля (рис. 4).

Экспериментальные результаты исследований распределения напряжений в зоне сварного шва. Образец № 3

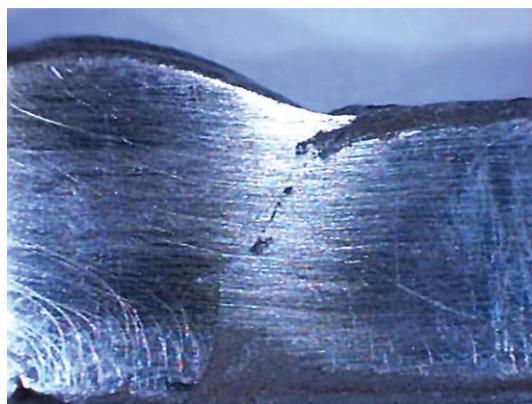
Образец № 3 из зоны сварного шва представляет собой двухфазную систему фаз в виде α - и γ -фаз железа. Концентрации фаз в процессе термоциклирования постоянно меняются. На рис. 5 представлены некоторые фрагменты этого процесса.

Концентрационные фазовые флуктуации проявляются в перераспределении зональных напряжений, что иллюстрируется на рис 6.

Для обеих фаз внутренние напряжения в процессе термоциклирования изменяются от растягивающих (+) до сжимающих через релаксацию (обнуление) напряжений.

На основании экспериментальных данных (рис. 6) можно установить систему структурных признаков предразрушения, которая однозначно совпадает с наступлением предельного состояния за счет разрушения:

- напряжения обеих фаз в структуре двухфазного сварного шва релаксируют одновременно. Одновременная релаксация для наружной поверхности наблюдается в диапазоне температур 400–500 °С (рис. 6). Релаксация рассматривается как создание микротрещины;
- в диапазоне температур 500–600 °С примерно в окрестности 550 °С наблюдается одновременное обнуление напряжений для обеих фаз;
- следующий цикл повышения температуры (600 °С) сопровождается одновременным переходом зональных напряжений для α - и γ -фаз железа в зону растяжения. При этом трещины, образовавшиеся в процессе релаксации, теряют устойчивость и раскрываются за счет растягивающих напряжений.



а/а



б/б

Рис. 7. Трещина в сварном узле разнородного сварного шва (12Х1МФ+12Н18Н9Т): а) общий вид; б) прорастание трещины в зону сварного шва

Fig. 7. Crack in a weldment of a heterogeneous weld zone (12Cr1MoV+12H18H9T): a) general form; b) crack germination into the weld zone

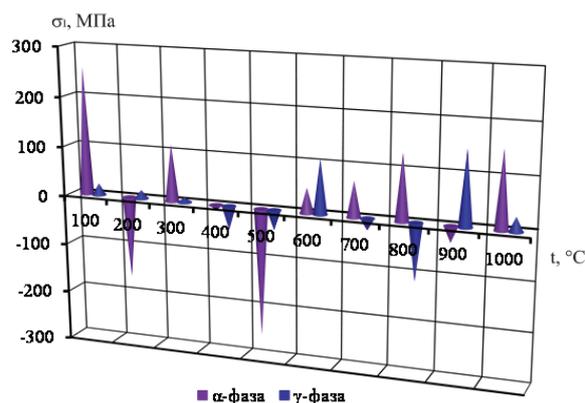


Рис. 6. Распределение зональных напряжений на наружной поверхности образца № 3 в зависимости от температуры термоциклирования

Fig. 6. Distribution of zonal stresses on the outer surface of sample No. 3 as a function of the heat cycling temperature

Разрушение, вероятнее всего, возникнет в межзеренных границах α -фазы, так как растягивающее напряжение для γ -фазы больше (110 МПа для γ -фазы и 50 МПа для α -фазы).

На основании изложенного можно заключить, что наружная поверхность исследованного сварного шва будет устойчивой к разрушению до температур порядка 500–550 °С (рис. 6). Этот экспериментальный факт может быть положен в основу диагностики прочности сварного узла как способ установления оптимальной температуры эксплуатации.

Гипотеза о прогнозировании роста трещины по условиям релаксации внутренних напряжений подтверждается на основе визуализации процесса образования трещины, которая визуально проявилась при температуре порядка 500 °С, что привело к раскрытию трещины и разрушению шва в диапазоне температуре 550–600 °С (рис. 7).

Разрушение, таким образом, можно рассматривать не как какое-то критическое событие, а как физический процесс зарождения, объединения и роста микротрещин. Этот процесс заканчивается потерей устойчивости одной из таких трещин. Таким образом, графики (рис. 6) являются контролирующими процесс образования микротрещин и разрушения, связанного с релаксацией внутренних остаточных напряжений, и могут определять область напряженных состояний, связанных с безопасной температурой эксплуатации.

Экспериментальные результаты исследований распределения напряжений в ОШЗ и ЗТВ в образцах из стали 12Х18Н9Т. Образцы № 4, 5

На рис. 8, 9 представлено распределение напряжений в образцах № 4, 5 из околошовной зоны и зоны термического влияния сварки.

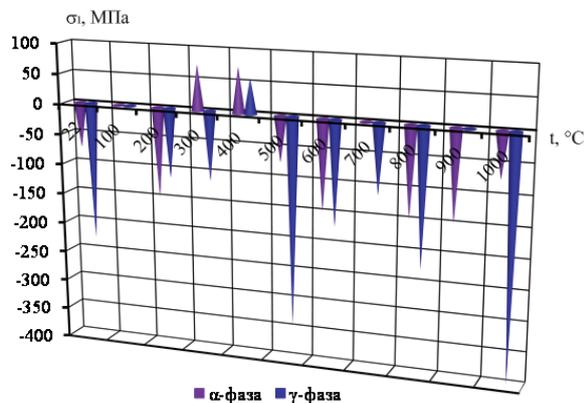


Рис. 8. Распределение зональных напряжений на наружной поверхности образца № 4 (ОШЗ)

Fig. 8. Zonal stresses distribution on the outer surface of sample No. 4 (WAZ)

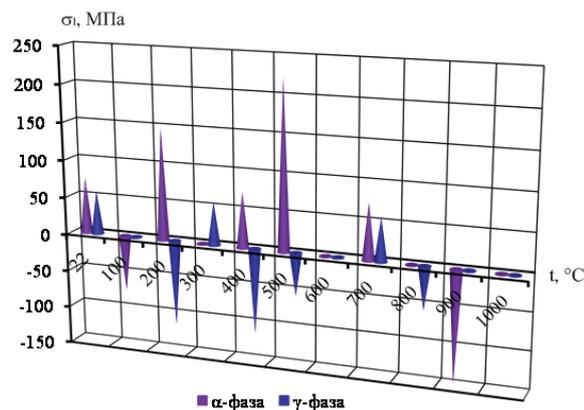


Рис. 9. Распределение зональных напряжений на наружной поверхности образца № 5 (ЗТВ)

Fig. 9. Zonal stresses distribution on the outer surface of sample No. 5 (WHAZ)

Анализ распределения напряжений в образце № 4 (ОШЗ) показывает, что условие одновременной релаксации с последующим одновременным

переходом в зону растяжения не выполняется во всем пространстве напряжений. В частности, при температуре 500 °С наблюдается переход напряжений в сжимающую область, и далее напряжения сжатия сохраняются в диапазоне температур от 500 до 1000 °С (рис. 8). Область растягивающих напряжений отсутствует. В чем же роль межатомных связей при всестороннем равном сжатии? Дело в том, что из рис. 8 видно, что сжимающие напряжения нестабильны и изменяются по величине в процессе термоциклирования. Это говорит о том, что не бывает всесторонне равного сжатия, всегда будет существовать градиент напряжений. Это значит, что роль межатомных связей в процессах разрушения и в этом случае является ведущей и проявится с течением времени из-за градиента напряжений.

Как отмечалось, для разрушения необходимо выполнение условия одновременности процесса релаксации внутренних напряжений для обеих α - и γ -фаз и одновременного перехода из области сжимающих напряжений в область растягивающих напряжений, способствующих раскрытию и росту микротрещин. Видно (рис. 9), что в зоне термического влияния сварки условие синхронной осцилляции напряжений не реализуется. Это объясняет отсутствие микротрещин в зоне термического влияния на данном этапе.

Известно, что в некоторых исследованиях в качестве критерия длительной прочности используют величину максимального нормального напряжения σ_1 или интенсивность касательных напряжений σ_i [32]. Указанные варианты являются двумя возможными предельными случаями хрупкого и вязкого разрушения.

В действительности встречаются промежуточные состояния – разрушения смешанного характера, поэтому ни σ_1 , ни σ_i не могут быть критерием длительной прочности. Не может быть критерием и величина $1/2(\sigma_1 + \sigma_i)$, так как он предполагает одинаковую и неизменную долю величин σ_1 и σ_i .

Внутренние напряжения отражают индивидуальные особенности материала, поэтому изложенный подход допускает возможность оценки момента разрыва для любого материала, с которым приходится иметь дело на практике – хрупкого или вязкого.

Экспериментальные результаты исследований распределения напряжений в зонах сварного шва с начальной (сварочной) трещиной

Повреждение сварного узла (рис. 10) не связано с условиями эксплуатации, оно обусловлено наличием в изделии сварочных напряжений в области стыка в результате технологического процесса, вызвавшего образование начальной, стабильно растущей трещины.

На рис. 11 представлена схема зон сварного узла для исследования химического состава. Результаты исследования помещены в таблице.

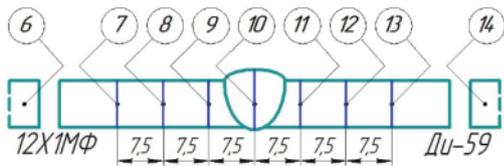


Рис. 10. Схема вырезки образцов из критических зон сварного узла: 6, 14 – эталонные образцы из сталей 12Х1МФ и Ди-59 соответственно; 9, 11 – образцы, вырезанные из околошовных зон на расстоянии 7,5 мм от оси сварного шва (ОШЗ); 10 – образец из зоны сварного шва; 8, 12 – образцы, вырезанные из зон термического влияния сварки на расстоянии 15 мм от оси сварного шва (ЗТВ); 7, 13 – образцы, вырезанные из зон на расстоянии 22,5 мм от оси сварного шва

Fig. 10. Scheme for cutting samples from the weldment critical zones: 6, 14 are the reference specimens from 12Cr1MoV and 10Cr13Mn12Si2Ni2Cu2Nb steels, respectively; 9, 11 are the specimens cut from weld-affected zones at a distance of 7,5 mm from the weld axis (WAZ); 10 is the specimen from the weld zone; 8, 12 are the specimens cut from the welding heat-affected zone at a distance of 15 mm from the weld axis (WHAZ); 7, 13 are the specimens cut from zones at a distance of 22,5 mm from the weld axis

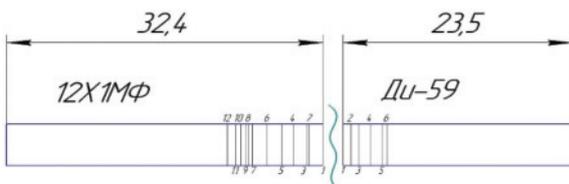


Рис. 11. Схема зон сварного шва для исследования химического состава

Fig. 11. Scheme of weld zone for chemical composition analysis

Наблюдается выраженная химическая неоднородность сварного шва и его критических зон (таблица).

На рис. 12 представлен фрагмент микроструктуры, включающий линию сплавления зон сварного шва. Рис. 12 иллюстрирует наличие развитой системы сформированных межкристаллитных трещин в околошовной зоне (образец № 9 по рис. 10).

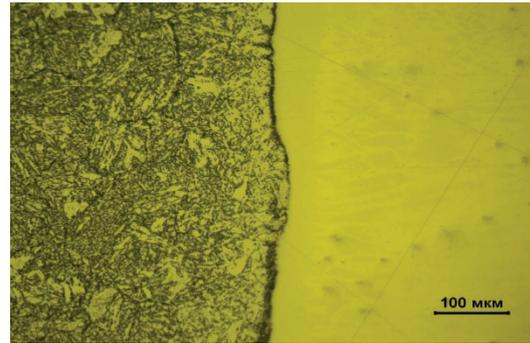


Рис. 12. Линия сплавления. Образец № 9 из околошовной зоны (слева сталь 12Х1МФ, справа Ди-59); $\times 200$

Fig. 12. Fusion line. Sample No. 9 from the weld-affected zone (steel 12Cr1MoV is on the left, 10Cr13Mn12Si2Ni2Cu2Nb is on the right); $\times 200$

На рис. 13 представлен вид сварочной макротрещины в зоне сварного узла со стороны стали 2Х1МФ.

На рис. 14 иллюстрируется микроструктура зоны термического влияния сварки, образец № 8 (по рис. 10).

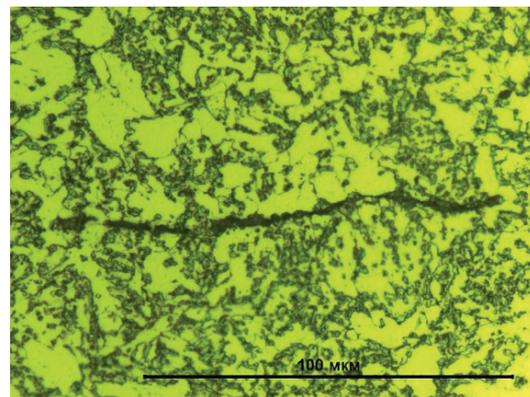
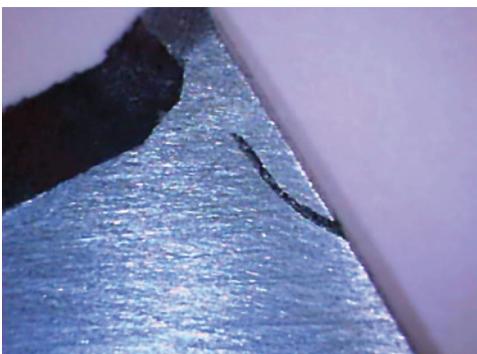
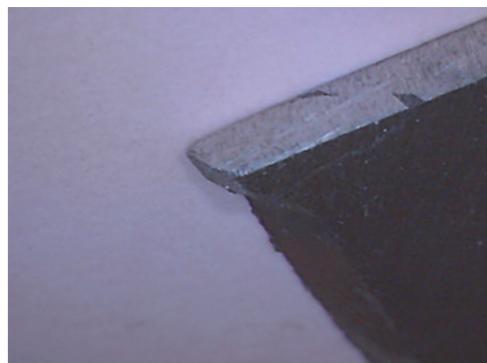


Рис. 14. Трещина в зоне термического влияния длиной до 122 мкм; $\times 1000$ (сталь 12Х1МФ, образец № 8 по рис. 10)

Fig. 14. Crack in the welding heat-affected zone, which length is up to 122 microns; $\times 1000$ (steel 12Cr1MoV, specimen No. 8 in Fig. 10)



a/a



б/б

Рис. 13. Видимая трещина в зоне сварного узла со стороны стали 12Х1МФ (образец № 9); $\times 100$: а) вид наружной поверхности; б) распространение трещины по толщине стенки к зоне сварного шва

Fig. 13. Visible crack in the weldment zone on the steel 12Cr1MoV side (specimen No. 9); $\times 100$: a) external surface type; b) crack germination along the wall thickness to the weld zone

Таблица. Химический состав исследуемых зон сварного шва (по рис. 11)

Table. Chemical composition of the weld investigated zones (according to Figure 11)

Зоны Zones	Mo	V	Nb	Ti	Ni	Cu	Si	Mn	Cr	P	S	C	Al	W	Co	As
1	0,0149	0,0221	0,0414	0	17,039	0,6091	0,0735	2,7132	22,2633	0	0	0,0015	0,0052	0,3272	0	0
2	0,0304	0,0362	0,0629	0	16,3098	0,4908	0,2756	2,6928	20,9265	0,067	0,0444	0,0584	0,0084	0,3414	0	0
3	0,0163	0,0262	0,0423	0	17,0082	0,5119	0,1068	2,6611	22,3409	0	0	0,0022	0,002	0,2904	0	0
4	0,0151	0,0194	0,0377	0	18,5727	0,5841	0,0139	2,3075	22,4337	0,1177	0,0539	0,0014	0,0031	0,4432	0	0
5	0,0255	0,0211	0,062	0	14,7496	0,857	0,1045	3,1691	18,9665	0	0	0,0005	0,0024	0,3843	0	0
6	0,1236	0,0651	0	0,0032	0,1228	0,1312	0,833	0,3318	0,8293	0	0,017	0	0,0291	0	0,0076	0
7	0,0231	0,107	0	0,0027	0,1362	0,1367	0,1332	0,4596	1,0417	0,0204	0,0185	0	0,0105	0	0,0111	0,8286
8	0,011	0,0825	0	0,0029	0,1352	0,1393	0,0991	0,4009	0,9748	0	0,0034	0	0,0105	0	0,0096	1,6096
9	0,1504	0,0827	0	0,0028	0,1289	0,1405	0,1049	0,3884	0,9656	0	0	0,0172	0,0149	0	0,0087	2,8856
10	0,0428	0,1021	0	0,0024	0,1382	0,2661	0,13	0,4556	1,0376	0,2161	0,5858	0	0,0106	0	0,0112	1,42
11	0,1841	0,1139	0	0,0024	0,1404	0,2578	0,1524	0,4808	1,0214	0,0652	0,0065	0	0,0111	0	0,012	0,7528
12	0,2399	0,1499	0	0,0026	0,141	0,1601	0,2041	0,5286	1,055	0,0041	0,0044	0,0735	0,0113	0	0,0142	0,0614
1	0	0,0071	0,3785	0,0023	2,7441	2,5695	0,6323	13,7428	14,0017	0,095	0,0474	0,0004	0,0227	0	0	0
2	0	0,0057	0,3101	0	2,8574	2,6664	0,5591	13,9486	13,8001	0,0673	0,0388	0	0,0265	0,0001	0	0
3	0	0,0059	0,3273	0	2,6835	2,5213	0,6421	14,3531	13,7078	0,1281	0,058	0	0,0204	0	0	0
4	0	0,0067	0,3445	0	2,7725	2,5801	0,6243	13,5075	13,8936	0,1484	0,0617	0	0,0227	0	0	0
5	0	0,0065	0,3511	0	2,7475	2,669	0,6194	14,0355	13,8956	0,2286	0,0881	0	0,0281	0	0	0
6	0	0,0038	0,2145	0,01	3,3507	3,0683	0,3288	12,1932	13,3573	0,0336	0,0221	0	0,0203	0	0	0

На рис. 15 представлены фрагменты рентгенограмм из зоны сварного шва (образец № 10 по рис. 10). Обе поверхности зоны шва имеют смешанную фазовую структуру с разными концентрациями α - и γ -фаз железа. Концентрации фаз отличаются также для наружной и внутренней поверхностей. Слева (сталь 12Х1МФ) и справа от зоны сплавления (сталь Ди-59) исходные структуры (непосредственно после сварки) однофазные.

Со стороны стали Ди-59 в образцах № 6, 7 и 8 также наблюдаются готовые трещины, некоторые фрагменты которых иллюстрируются на рис. 16.

Результаты выполненных оценок напряженно-го состояния зон сварного узла с начальной трещиной приведены на рис. 17.

На основании сформулированного условия трещинообразования (рис. 2, 3, 6, 8, 9) и полученных данных визуализации структурных трещин (рис. 12, 13, 14, 16) признаком наличия технологической трещины, появившейся в результате сварочного процесса, могут быть релаксированные напряжения. Это условие справедливо для образцов № 7, 8, 9, 11, 12, 13. Непосредственно для двухфазной зоны сварного шва (образец № 10, рис. 17) условие синхронной релаксации внутренних напряжений не соблюдается, в этой зоне наличие трещин также не установлено.

Целостность зоны сварного шва подтверждается измерениями микротвердости (рис. 18). Микротвердость определялась по всей длине продольного

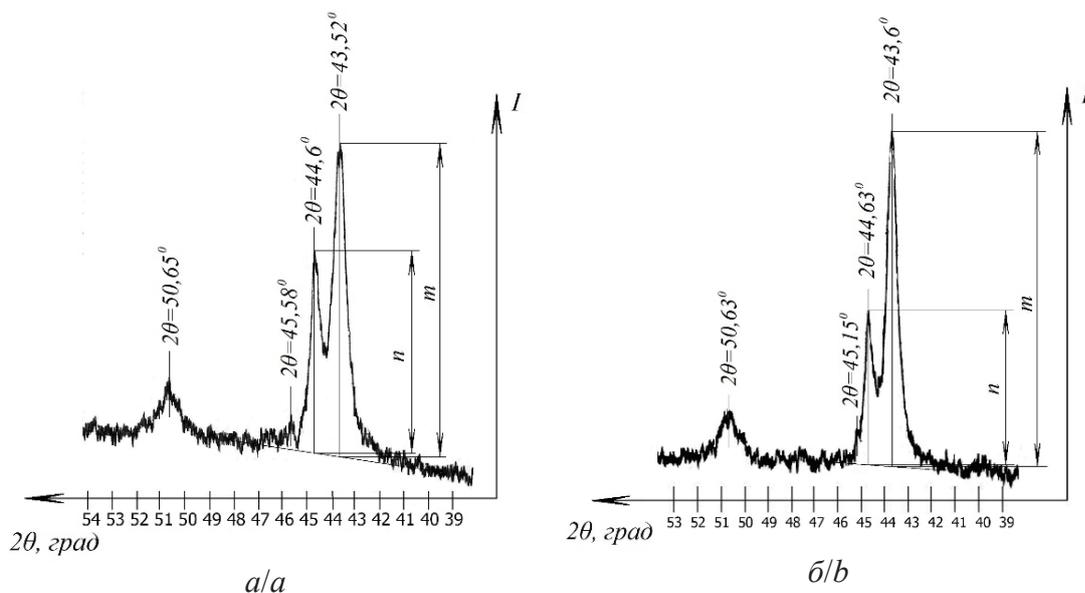


Рис. 15. Фрагмент рентгенограммы зоны шва (образец № 10): а) наружная поверхность; б) внутренняя поверхность

Fig. 15. Roentgenogram fragment of the weld zone (sample No. 10): a) outer surface; b) inner surface

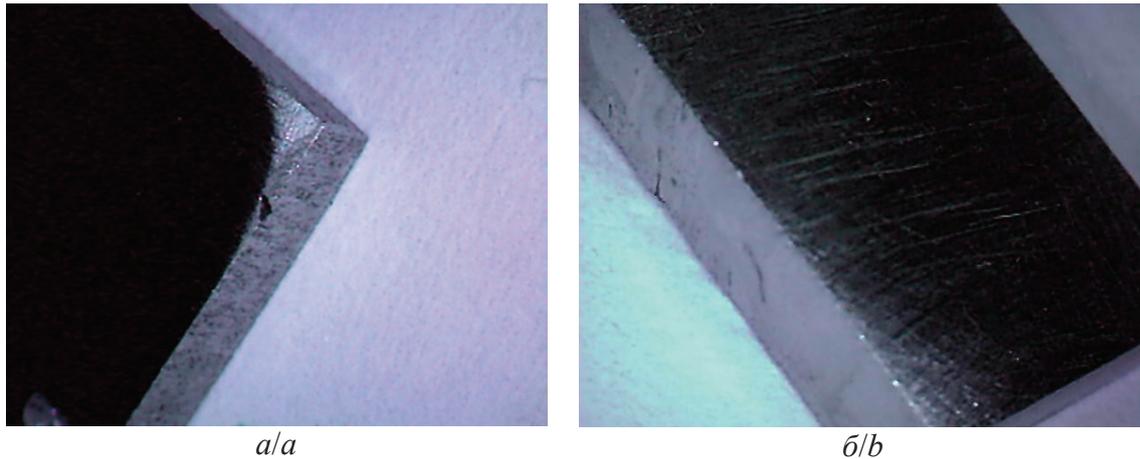


Рис. 16. Видимые разрушения в образцах № 11 и 12 стали Ди-59: а) трещина в образце № 11, переходящая к зоне сплавления; б) хрупкая поперечная трещина в образце № 12

Fig. 16. Visible fractures in samples No. 11 and 12 of 10Cr13Mn12Si2Ni2Cu2Nb steel: a) crack in sample No. 11, passing to the fusion zone; b) brittle transverse crack in sample No. 12

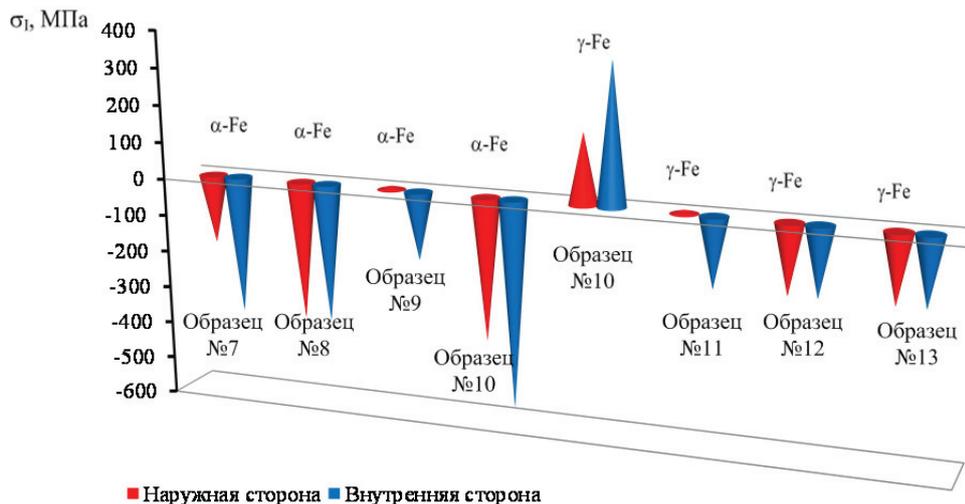


Рис. 17. Схема распределения внутренних напряжений в зонах сварного узла с начальной трещиной (исходное состояние)

Fig. 17. Distribution diagram of internal stresses in the weldment zones with an initial crack (initial state)

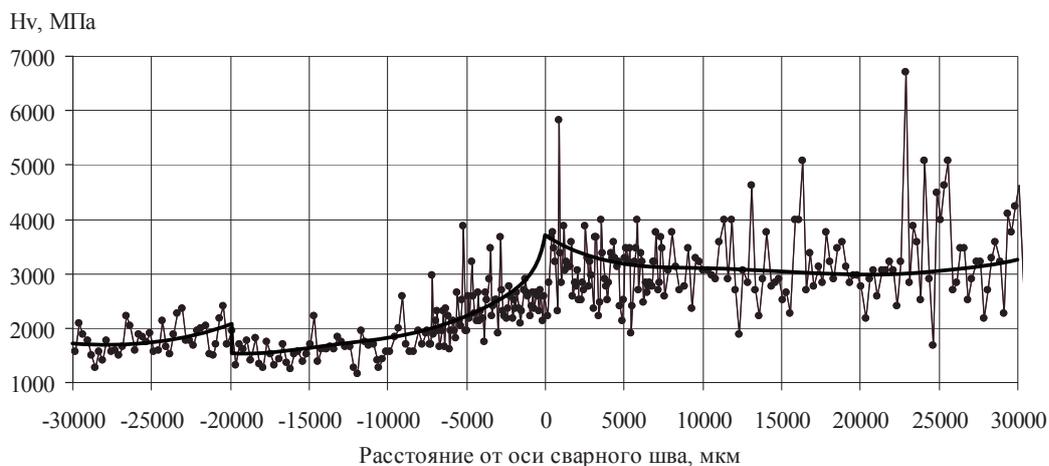


Рис. 18. Распределение микротвердости по длине продольного образца (зоны 7–13 по рис. 10)

Fig. 18. Microhardness distribution along the length of the longitudinal specimen (zones 7–13 in Fig. 10)

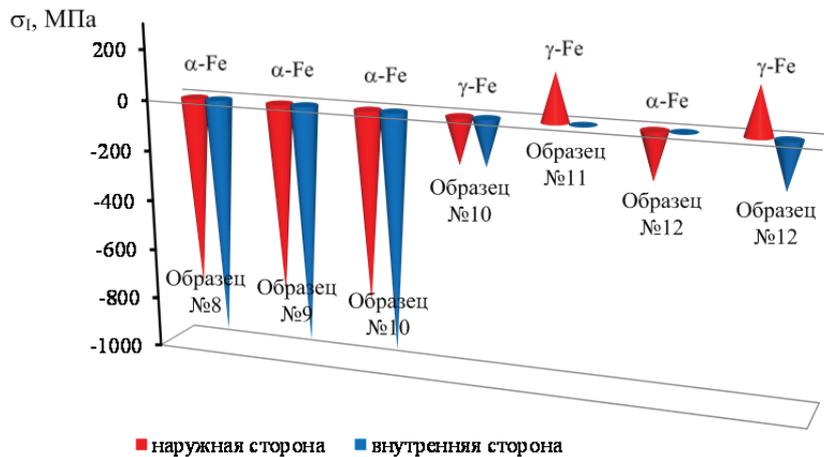


Рис. 19. Схема распределения напряжений первого рода (зональных) в зонах сварного узла с начальной трещиной после 9000 часов естественного старения в нормальных условиях

Fig. 19. Distribution diagram of the first kind stresses (zonal) in weldment zones with initial crack after 9000 hours of natural aging under normal conditions

образца с шагом 500 мкм. В зоне сварного шва шаг измерения составлял 100 мкм.

Анализ распределения микротвердости позволяет заключить, что тело шва является наиболее твердой и прочной зоной сварной конструкции.

На рис. 19 представлена схема распределения напряжений первого рода в зонах сварного узла с начальной трещиной после порядка 9000 часов естественного старения в нормальных условиях.

Процесс естественного старения привел к следующим существенным эффектам (рис. 19):

- в зоне шва (образец № 10) наблюдается одновременная релаксация α - и γ -фаз железа, что свидетельствует о наступлении состояния предразрушения в зоне сварного шва;
- существенно увеличился уровень сжимающих напряжений в зонах № 8 и 9, а также в альфа-фазе образца № 10 (практически в два раза от ~400 до ~800 МПа), что свидетельствует о расширении берегов всех существующих до этого момента трещин за счет сжатия фрагментов микроструктуры, которые в окружении свободных поверхностей стали вести себя как независимые объекты, не связанные атомными связями с другими фрагментами микроструктуры;
- образец № 11 остался однофазным, но напряжения из сжимающей области деформаций (рис. 17) перераспределились в растягивающую область (рис. 19), что, по признакам, соответствует раскрытию трещин в зоне № 11;
- образец № 12 претерпел фазовое превращение по типу $\gamma_0 \rightarrow \gamma + \alpha$. Распад твердого раствора наблюдается как на наружной, так и на внутренней стороне и сопровождается сложным перераспределением полей внутренних напряжений.

Эти результаты свидетельствуют о непрерывности структурных превращений и связанных с этим процессов разрушения, которые протекают как бы самопроизвольно, без дополнительной внешней нагрузки, но под влиянием весьма сильного факто-

ра, такого как неоднородные внутренние напряжения, зависящие от химической неомогенности (табл. 1), фазовой неоднородности (рис. 5, 15) и неоднородных распределений микротвердости (рис. 18).

Влияние неоднородности напряженного состояния на прочность трудно оценить теоретически, так как коэффициент неоднородности определяют из сравнения расчетных пределов прочности с соответствующей прочностью образцов [22], которая, не являясь величиной постоянной, осциллирует в диапазоне значений, отражающих индивидуальные структурные и ресурсные особенности материала, которые могут как снижать, так и увеличивать чувствительность стали к виду напряженного состояния.

Таким образом, экспериментальное определение условий релаксации внутренних напряжений (рис. 2, 3, 6, 8, 9), при которых создаются «благоприятные» условия для возникновения и роста трещин, гарантирует достоверность оценок корреляции вида напряженного состояния с трещинообразованием во всем пространстве критических зон сварного узла.

Выводы

1. Исследована гипотеза о корреляции механизма разрушения с процессами релаксации внутренних напряжений. Показано, что появление и рост трещины и релаксация напряжений являются взаимосвязанными процессами.
2. При термоциклических испытаниях в результате термофлуктуационных релаксаций обнаружены одни и те же качественные закономерности для однофазной и двухфазной системы фаз, приводящие к разрушению:
 - рост трещины в однофазной системе совпадает по времени с процессом, происходящим в момент глубокой релаксации внутренних зональных напряжений;

- рост трещины в двухфазной ($\alpha+\gamma$) системе рассматривается как два взаимосвязанных между собой процесса, происходящих при условии одновременной для обеих фаз релаксации с одновременным переходом действующих напряжений в растягивающую область в очередном цикле нагружения.
3. Для образца с начальной трещиной в условиях отсутствия внешних нагрузок и деформаций протекающие в образце процессы естественного старения контролируются только внутренними

напряжениями, которые приводят в действие все механизмы разрушения, в том числе и фазовый распад.

4. По условиям термофлуктуационной релаксации внутренних напряжений устанавливается температурная граница области напряженных состояний, определяющая надежную эксплуатационную температуру.

Работа выполнена при поддержке РФФИ «Фундаментальные основы инженерных наук» (проекты № 15-08-99544а в 2014 г., № 18-08-01265 в 2018 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reasons for and nature of weld joints failure in hot reheat steam lines of 800-MW power units / A.E. Anokhov, E.A. Grin, T.V. Perevezentseva, I.V. Fedina // *Thermal Engineering*. – 2009. – V. 56. – № 2. – P. 113–119.
2. Grin E.A., Zelenskii A.V. Studying the stressed state and operating characteristics of high-pressure deaerators' metal and assessment of their longevity // *Thermal Engineering*. – 2009. – V. 56. – № 2. – P. 103–112.
3. Pan Jian-hua, Fan Zhi-cao, Zong Ning-sheng. Research on weld cracking of TP321H stainless steel pipeline under elevated temperature // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2016. – V. 148. – P. 1–8.
4. Minin S.I., Trofimov A.I., Trofimov M.A. The technology of thermal welding of the circulation piping of NPPS containing the influence of ultrasound // *Nuclear Energy and Technology*. – 2017. – V. 3. – № 1. – P. 6–9.
5. Huang Tengfei, Zhang Guihe, Liu Feihua. Design, manufacturing and repair of tube-to-tube sheet welds of steam generators of CPR1000 units // *Nuclear Engineering and Design*. – 2018. – V. 333. – P. 55–62.
6. Sorrentino S. Welding technologies for ultra-supercritical power plant materials // *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. – 2017. – P. 247–319.
7. Исследование сенсibilизации околосварной зоны сварных соединений для подтверждения эффективности высокотемпературной термообработки аустенитных трубопроводов ДУ300 АЭС с реакторами РБМК-1000 / Н.В. Васильев, Г.П. Карзов, А.А. Блюмин, П.И. Боркин // *Вопросы материаловедения*. – 2016. – № 1 (85). – С. 99–107.
8. Богачев В.А., Таран О.Е. Влияние тепловой неравномерности на температуру и надежность металла конвективных пароперегревателей // *Электрические станции*. – 2002. – № 2. – С. 21–24.
9. Сорокин Л.С. Исследование остаточных напряжений в сварных соединениях труб из стали 12Х1МФ // *Электрические станции*. – 1994. – № 8. – С. 14–15.
10. Влияние послесварочной обработки на структурные особенности сварных соединений сталей 20 и 30ХГСА / С.В. Горбачев, А.П. Фот, А.М. Щипачев, Р.Я. Лутфуллин // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2015. – № 4 (179). – С. 159–164.
11. Popov A.B. Main factors causing damage to the high-temperature heating surfaces used in power-generating boilers // *Thermal Engineering*. – 2011. – V. 58. – № 2. – P. 101–108.
12. Residual stress distributions in arc, laser and electron-beam welds in 30 mm thick SA508 steel: a cross-process comparison / J. Balakrishnan, A.N. Vasileiou, J.A. Francis, M.C. Smith, M.J. Roy, M.D. Callaghan, N.M. Irvine // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2018. – V. 162. – P. 59–70.
13. Residual stress measurement round robin on an electron beam welded joint between austenitic stainless steel 316L (N) and ferritic steel P91 / Y. Javadi, M.C. Smith, K. Abburi Venkata, N. Na-veed, A.N. Forsey, J.A. Francis, R.A. Ainsworth, C.E. Truman, D.J. Smith, F. Hosseinzadeh, S. Gungor, P.J. Bouchard, H.C. Dey, A.K. Bhaduri, S. Mahadevan // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2017. – V. 154. – P. 41–57.
14. РД 153–34.1–003–01. Сварка, термообработка и контроль трубных систем котлов и трубопроводов при монтаже и ремонте энергетического оборудования (РТМ-1с). – М.: ПИО ОБТ, 2002. – 190 с.
15. СО 153–34.17.464–2003. Инструкция по продлению срока службы трубопроводов II, III и IV категорий. – М.: ЦПТИ ОРГРЭС, 2004. – 146 с.
16. Кобаев В.П. Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени / под ред. А.П. Гусенкова. – М.: Машиностроение, 1993. – 364 с.
17. Measures for Ensuring Reliable Operation of the Welded Joint Connecting the Reactor Coolant Circuit's Header to the Shell of a Steam Generator Used at a VVER-1000 Reactor-Based Nuclear Power Station / S.A. Kharchenko, N.B. Trunov, N.F. Korotaev, S.L. Lyakishev // *Thermal Engineering*. – 2011. – V. 58. – № 3. – P. 208–214.
18. Dubov A.A. Problems in estimating the remaining life of aging equipment // *Thermal Engineering*. – 2003. – V. 50. – № 11. – P. 935–938.
19. The effect of thermo-mechanical loading on fracture-related parameters of austenitic steel / L.L. Lyubimova, A.A. Tashlykov, R.B. Tabakaev, A.A. Levin, A.Y. Popov // *Engineering Failure Analysis*. – 2017. – V. 81. – P. 45–56.
20. Changes in the State of Heat-Resistant Steel Induced by Repeated Hot Deformation / L.L. Lyubimova, R.N. Fisenko, A.A. Tashlykov, R.B. Tabakaev // *Metals and Materials International*. – 2018. – V. 24. – № 1. – P. 121–129.
21. Hsin Jen Hoh, John Hock Lye Pang, Kin Shun Tsang. Stress intensity factors for fatigue analysis of weld toe cracks in a girth-welded pipe // *International Journal of Fatigue*. – 2016. – V. 87. – P. 279–287.
22. Кудрявцев И.В., Наумченков Н.Е. Усталость сварных конструкций. – М.: Машиностроение, 1976. – 270 с.
23. Adiban S.V., Ramu M. Study on the effect of weld defects on fatigue life of structures // *Materials Today*. – 2018. – V. 5. – № 9. – P. 1. – P. 17114–17124.
24. Present state of the problem of managing the service life of steam generators used at nuclear power stations equipped with VVER reactors / N.B. Trunov, S.E. Davidenko, V.S. Popadchuk, N.N. Davidenko, A.A. Berezanin, D.F. Gutsev, V.N. Lovchev, D.A. Usanov // *Thermal Engineering*. – 2011. – V. 58. – № 3. – P. 184–189.
25. Welding residual stresses as needed for the prediction of fatigue crack propagation and fatigue strength / J. Hensel, T. Nitschke-Pagel, D. Tchhoffo Ngoula, H.-Th. Beier, D. Tchuindjang, U. Zerbst // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2018. – V. 198. – P. 123–141.
26. Способ установления состояния предразрушения конструкционного изделия: пат. Рос. Федерация № 2613486; заявл. 21.12.15; опубл. 16.03.17, Бюл. № 8. – 18 с.

27. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. – М.: Металлургия, 1971. – 264 с.
28. Партон В.З., Морозов Е.М. Механика упруго-пластического разрушения. – М.: Наука, 1974. – 416 с.
29. Серенсен С.В. Сопротивление материалов усталостному и хрупкому разрушению. – М.: Атомиздат, 1975. – 192 с.
30. Мороз Л.С. Механика и физика деформаций и разрушения материалов. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1984. – 224 с.
31. Friedel J., Gullity B.D., Crussard C. Study of the surface tension of a grain boundary in a metal as a function of the orientation of the two grains which the boundary separates // Acta Metallurgica. – 1953. – V. 1. – P. 79–92.
32. Бугай Н.В., Березина Т.Г., Трунин И.И. Работоспособность и долговечность металла энергетического оборудования. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 272 с.

Поступила 24.09.2018 г.

Информация об авторах

Заворин А.С., доктор технических наук, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Любимова Л.Л., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Буваков К.В., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кулеш А.С., аспирант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ташлыклов А.А., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кулеш Р.Н., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.791.05:539.375:620.191.33

INFLUENCE OF RESIDUAL STRESSES ON RESISTANCE TO BRITTLE FRACTURE IN WELDMENT ZONES**Alexander S. Zavorin¹,**

zavorin@tpu.ru

Lyudmila L. Lyubimova¹,

lll@tpu.ru

Konstantin V. Buvakov¹,

buvakov@tpu.ru

Aygul S. Kulesh¹,

ronikul@tpu.ru

Alexander A. Tashlykov¹,

tashlykov@tpu.ru

Roman N. Kulesh¹,

ronikul@tpu.ru

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

The relevance of the research in the field of welded joints strength and failure is associated with the necessity of ensuring high operational reliability and safety running hazardous production facilities. Internal stresses and their relaxation as an independent cause of destruction are widely recognized nowadays. The final form of the maximum permissible state is cracks appearance, however the signs of the appeared maximum permissible state of the node or structure are not clearly defined.

The aim of the research is to establish the signs of weld zone pre-fracture and fracture under redistribution conditions of internal stresses during thermal relaxation.

The subject of the research is welded superheater units made of dissimilar steels.

Research methods: physical modeling of operating conditions by thermal cycling of samples in the MIMP-10UE electric furnace, X-ray dosimetry of the samples, internal structural stresses evaluation on DRON- type X-ray diffractometers, morphological analysis using the «Resource S7» metallographic analyzer, including an inverted Olympus GF41 microscope with the SIAMS Photolab software, cracks morphology with a PEN SCKOPE microanalyzer, microhardness analysis using a PMT-3 microhardness tester.

Results. According to the hypothesis of crack formation correlation with internal stress relaxation, crack appearance and growth and stress relaxation are interrelated processes. As a result of thermal fluctuation relaxation, the same qualitative regularities (which lead to destruction) for a single-phase and two-phase system are found. Natural aging processes occurring in the sample with an initial crack in the absence of external loads and deformations are controlled only by internal stresses that activate all mechanisms of destruction, including phase decay. Under the conditions of internal stresses thermofluctuation relaxation, the temperature limit of the stress state region is set, which determines the reliable operating temperature.

Key words:

Weldment, weld-affected zone, welding heat-affected zone, internal stresses, heat cycling, thermal relaxation, microhardness, crack formation.

The research was supported by the RFBR «Fundamental bases of engineering sciences» (projects no. 15–08–99544a, 2014, 18–08–01265, 2018).

REFERENCES

1. Anokhov A.E., Grin E.A., Perevezentseva T.V., Fedina I.V. Reasons for and nature of weld joints failure in hot reheat steam lines of 800-MW power units. *Thermal Engineering*, 2009, vol. 56, no. 2, pp. 113–119.
2. Grin E.A., Zelenskii A.V. Studying the stressed state and operating characteristics of high-pressure deaerators' metal and assessment of their longevity. *Thermal Engineering*, 2009, vol. 56, no. 2, pp. 103–112.
3. Pan Jian-hua, Fan Zhi-cao, Zong Ning-sheng. Research on weld cracking of TP321H stainless steel pipeline under elevated temperature. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2016, vol. 148, pp. 1–8.
4. Minin S.I., Trofimov A.I., Trofimov M.A. The technology of thermal welding of the circulation piping of NPPS containing the influence of ultrasound. *Nuclear Energy and Technology*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 6–9.
5. Huang T., Zhang G., Liu F. Design, manufacturing and repair of tube-to-tubesheet welds of steam generators of CPR1000 units. *Nuclear Engineering and Design*, 2018, vol. 333, pp. 55–62.
6. Sorrentino S. Welding technologies for ultra-supercritical power plant materials. *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, 2017, pp. 247–319.
7. Vasilyev N.V., Karzov G.P., Blyumin A.A., Borkin P.I. Issledovanie sensibilizatsii okoloshovnoy zony svarnykh soedineniy dlya podtverzhdeniya effektivnosti vysokotemperaturnoy termobrabotki austenitnykh truboprovodov DU300 AES s reaktoram RBMK-1000 [The research of the sensitization of the welded joint zone to confirm the efficiency of high-temperature heat treatment of austenitic pipelines DU300 NPPs with RBMK-

- 1000 reactors]. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 1 (85), pp. 99–107.
8. Bogachev V.A., Taran O.E. Vliyanie teplovy neravnomernosti na temperaturu i nadezhnost metalla konvektivnykh paroperegrevateley [Thermal unevenness influence on the quality and reliability of convective metal superheaters]. *Elektricheskie stantsii*, 2002, no. 2, pp. 21–24.
 9. Sorokin L.S. Issledovanie ostatochnykh napryazheniy v svarnykh soedineniyakh trub iz stali 12H1MF [The research of residual stresses in welded joints of steel 12H1MF pipes]. *Elektricheskie stantsii*, 1994, no. 8, pp. 14–15.
 10. Gorbachev S.V., Fot A.P., Shchupachev A.M., Lutfullin R.Y. Vliyanie poslesvarochnoy obrabotki na strukturnye osobennosti svarnykh soedineniy staley 20 i 30HGSA [Influence of post-welding treatment on structural features of welded joints of steels 20 and 30HGSA]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 4 (179), pp. 159–164.
 11. Popov A.B. Main factors causing damage to the high-temperature heating surfaces used in power-generating boilers. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, no. 2, pp. 101–108.
 12. Balakrishnan J., Vasileiou A.N., Francis J.A., Smith M.C., Roy M.J., Callaghan M.D., Irvine N.M. Residual stress distributions in arc, laser and electron-beam welds in 30 mm thick SA508 steel: a cross-process comparison. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2018, vol. 162, pp. 59–70.
 13. Javadi Y., Smith M.C., Abburi Venkata K., Naveed N., Forsey A.N., Francis J.A., Ainsworth R.A., Truman C.E., Smith D.J., Hosseinzadeh F., Gungor S., Bouchard P.J., Dey H.C., Bhaduri A.K., Mahadevan S. Residual stress measurement round robin on an electron beam welded joint between austenitic stainless steel 316L (N) and ferritic steel P91. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2017, vol. 154, pp. 41–57.
 14. RD 153–34.1–003–01. Svarka, termoobrabotka i kontrol trubnykh sistem kotlov i truboprovodov pri montazhe i remonte energeticheskogo oborudovaniya (RTM-1s) [Guidance 153–34.1–003–01. Welding, heat treatment and pipe systems control of boilers and pipelines during installation and repair of power equipment (RTM-1s)]. Moscow, PIO OBT Publ., 2002. 190 p.
 15. SO 153–34.17.464–2003. Instruksiya po prodleniyu sroka sluzhby truboprovodov II, III i IV kategoriy [Guidance 153–34.17.464–2003. The instruction on extending the service life of II, III and IV categories pipelines]. Moscow, CPTI ORGRES Publ., 2004. 146 p.
 16. Kogaev V.P. Raschety na prochnost pri napryazheniyakh, peryemnykh vo vremeni [Calculations on the strength at stresses, changing in time]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1993. 364 p.
 17. Kharchenko S.A., Trunov N.B., Korotaev N.F., Lyakishev S.L. Measures for Ensuring Reliable Operation of the Welded Joint Connecting the Reactor Coolant Circuit's Header to the Shell of a Steam Generator Used at a VVER-1000 Reactor-Based Nuclear Power Station. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, no. 3, pp. 208–214.
 18. Dubov A.A. Problems in estimating the remaining life of aging equipment. *Thermal Engineering*, 2003, vol. 50, no. 11, pp. 935–938.
 19. Lyubimova L.L., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B., Levin A.A., Popov A.Y. The effect of thermo-mechanical loading on fracture-related parameters of austenitic steel. *Engineering Failure Analysis*, 2017, vol. 81, pp. 45–56.
 20. Lyubimova L.L., Fisenko R.N., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B. Changes in the State of Heat-Resistant Steel Induced by Repeated Hot Deformation. *Metals and Materials International*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 121–129.
 21. Hsin Jen Hoh, John Hock Lye Pang, Kin Shun Tsang. Stress intensity factors for fatigue analysis of weld toe cracks in a girth-welded pipe. *International Journal of Fatigue*, 2016, vol. 87, pp. 279–287.
 22. Kudryavtsev I.V., Naumchenkov N.E. *Ustalost svarnykh konstruksiy* [Fatigue of welded structures]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1976. 270 p.
 23. Adiban S.V., Ramu M. Study on the effect of weld defects on fatigue life of structures. *Materials Today*, 2018, vol. 5, no. 9, P. 1, pp. 17114–17124.
 24. Trunov N.B., Davidenko S.E., Popadchuk V.S., Davidenko N.N., Berezanin A.A., Gutsev D.F., Lovchev V.N., Usanov D.A. Present state of the problem of managing the service life of steam generators used at nuclear power stations equipped with VVER reactors. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, no. 3, pp. 184–189.
 25. Hensel J., Nitschke-Pagel T., Tchoffo Ngoula D., Beier H.-Th., Tchuindjang D., Zerbst U. Welding residual stresses as needed for the prediction of fatigue crack propagation and fatigue strength. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, vol. 198, pp. 123–141.
 26. Lyubimova L.L., Zavorin A.S., Tashlykov A.A., Tabakaev R.B. *Sposob ustanovleniya sostoyaniya predrazrusheniya konstruksionnogo izdeliya* [The manufacturing method for a state of a structural work-piece pre-destruction]. Patent RF, No. 2613486, 2017.
 27. Ekobori T. *Fizika i mekhanika razrusheniya i prochnosti tverdykh tel* [Physics and Mechanics of Physical Bodies Destruction and Strength]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 264 p.
 28. Parton V.Z., Morozov E.M. *Mekhanika uprugoplasticheskogo razrusheniya* [Mechanics of elastic-plastic failure]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 416 p.
 29. Serensen V. *Soprotivlenie materialov ustalostnomu i khrupkomu razrusheniyu* [Resistance of materials to fatigue and brittle fracture]. Moscow, Atomizdat Publ., 1975. 192 p.
 30. Moroz L.S. *Mekhanika i fizika deformatsiy i razrusheniya materialov* [Mechanics and physics of materials deformation and fracture]. Leningrad, Mashinostroyeniye Publ., 1984. 224 p.
 31. Friedel J., Gullity B.D., Crussard C. Study of the surface tension of a grain boundary in a metal as a function of the orientation of the two grains which the boundary separates. *Acta Metallurgica*, 1953, vol. 1, pp. 79–92.
 32. Bugay N.V., Berezina T.G., Trunin I.I. *Rabotosposobnost i dolgovechnost metalla energeticheskogo oborudovaniya* [Efficiency and durability of metal power equipment]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1994. 272 p.

Received: 24 September 2018.

Information about the authors

Alexander S. Zavorin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lyudmila L. Lyubimova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Konstantin V. Buvakov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aygul S. Kulesh, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander A. Tashlykov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Roman N. Kulesh, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 621.365.52

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕМОНТНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДИСКОВ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Базаров Александр Александрович¹,
aleksbazarov@yandex.ru

Данилушкин Александр Иванович¹,
aidanilushkin@mail.ru

¹ Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Актуальность работы обусловлена экономической необходимостью повышения надежности и ресурса работы деталей и узлов газотурбинных двигателей, широко применяемых в качестве привода газоперекачивающих агрегатов в нефтегазовой отрасли. Диски и колеса турбин и компрессоров относятся к наиболее ответственным элементам газотурбинных двигателей, испытывающим в процессе работы критические нагрузки. Существенное влияние на выносливость этих деталей оказывает качество поверхностного слоя. Для увеличения ресурса работы деталей используются различные методы поверхностного упрочнения. Одним из методов повышения качества поверхностного слоя является термопластическое упрочнение, включающее две стадии: нагрев до заданной температуры и последующее спрейерное охлаждение. Данное исследование посвящено решению задачи применения эффективного экологически чистого способа локального нагрева обрабатываемых поверхностей диска в процессе термопластического упрочнения.

Цель работы: создание математических моделей электромагнитных и тепловых процессов при индукционном нагреве изделий сложной геометрической формы с учетом нелинейной зависимости электро- и теплофизических характеристик нагреваемого металла изделия от температуры для расчета конструктивных параметров системы индукционного нагрева, а также режимных параметров – мощности и времени нагрева.

Методы. Для решения взаимосвязанной электротепловой задачи использовались методы теории электромагнитного поля и теплопроводности, методы математического моделирования. Численное моделирование проводилось с помощью метода конечных элементов в современных инженерных пакетах.

Результаты. Разработан комплекс электромагнитных и тепловых моделей процесса индукционного нагрева изделий сложной формы, ориентированный на решение задач проектирования и автоматического управления специализированными нагревательными установками для ремонтных технологий роторов газотурбинных двигателей; предложен алгоритм определения конструктивных и режимных параметров индукционной системы, включающий последовательный расчет электромагнитных и тепловых полей с учетом их взаимного влияния и наличия ограничений на предельно допустимые температуры.

Ключевые слова:

Индукционный нагрев, математическое моделирование, тепловые процессы, электромагнитная задача, метод конечных элементов, подвижные источники тепла.

Введение

На предприятиях добычи, хранения и транспортировки газа эксплуатируется большое количество газоперекачивающих агрегатов с газотурбинными двигателями. Надежность газотурбинных двигателей в значительной степени зависит от действующих термических и механических нагрузок, возникающих в отдельных элементах конструкции в процессе эксплуатации [1–3]. Диски и колеса турбин и компрессоров относятся к наиболее ответственным элементам газотурбинных двигателей, испытывающим в процессе работы критические нагрузки, причем большая часть повреждений связана с возникновением и развитием усталостных трещин в местах соединения наиболее нагруженных деталей – лопаток и дисков турбин. Как показывает практика, большой процент выхода из строя таких деталей, как валы, лопатки, диски турбин и др., связан с усталостными разрушениями. Замена выработавшего свой ресурс диска или колеса турбины новым является дорогостоящей операцией. По причине износа дисков турбины наблюдается тенденция увеличения числа ремонтов газотурбинных агрегатов [4–10]. В связи с этим важной задачей является вос-

становление работоспособности дисков и колес, выработавших свой ресурс. Существенный интерес представляет проблема создания такой ремонтной технологии, которая позволяет продлить срок службы диска. Восстановление дисков осуществляется в несколько этапов [6, 8–13]. На первой стадии выявляются места с трещинами и производится их механическая обработка для обеспечения качественного заполнения трещин жидким металлом. Следующий этап – наплавление с помощью электросварки – во избежание возникновения недопустимых термонапряжений осуществляется с предварительным подогревом зоны сварки до температуры, находящейся в диапазоне 200–300 °С [6, 8, 13–17]. По окончании сварочных работ и механической обработки зоны шва производится отпуск обрабатываемого участка. Подогрев зоны сварки и отпуск после сварки осуществляется с помощью индукционной системы индуктором специальной конструкции. Наиболее эффективным вариантом является индуктор, рассмотренный в работах [18–22].

Заключительной стадией является термоупрочнение, которое включает в себя операции нагрева и спрейерного охлаждения.

В настоящее время на отечественных заводах машиностроительных отраслей для увеличения ресурса работы деталей используются различные методы поверхностного упрочнения. При использовании упрочняющей технологии, основанной на поверхностно-пластическом деформировании, поверхностный слой детали, как правило, имеет высокую степень деформационного упрочнения при соответствующем уровне сжимающих остаточных напряжений. При этом пластическая деформация поверхностного слоя сопровождается увеличением числа дефектов и искажений кристаллической решетки, изменением микроструктуры поверхностного слоя детали. В нем резко возрастает количество дислокаций и других несовершенств кристаллической решетки, повышая её напряженность [10–12].

Предложенный рядом авторов метод термопластического упрочнения [4, 9–12] позволяет существенно продлить срок службы агрегата. Способ нагрева при термопластическом упрочнении значительно определяет энергоэффективность и качество всего процесса термообработки [20, 23–32]. Применяемый в ряде случаев пламенный нагрев или нагрев в печах сопротивления не позволяет обеспечить нагрев отдельных элементов конструкции без их разборки или локальный и интенсивный нагрев отдельных участков узла или детали при разборке или сборке таких сложных изделий, каким является ротор газотурбинного двигателя. В связи с этим в работе ставится задача разработки быстродействующей системы индукционного нагрева, включающей нагревательные устройства для локального нагрева обрабатываемых участков диска и систему управления, обеспечивающие в совокупности избирательный нагрев, высокую интенсивность нагрева, быстродействие, минимум энергозатрат, экологичность процесса и требуемое качество упрочняемых изделий при полной автоматизации процесса термообработки.

Основная часть

Высокую избирательность и интенсивность нагрева позволяет осуществить экологически чистый энергоэффективный способ индукционного нагрева. Компактность источников нагрева при высокой плотности удельной мощности, передаваемой в изделие, позволяет выполнять ремонтно-восстановительные работы дисков и колес турбоагрегатов без трудоемких и дорогостоящих операций полной разборки и сборки.

Создание индукционной нагревательной системы для каждого технологического процесса требует индивидуального подхода к моделированию электромагнитных и тепловых полей в системе «индуктор–металл». Моделирование процессов энергообмена при индукционном нагреве [22, 24, 31, 33–36] осложняется тем, что детали и узлы ротора турбоагрегата имеют сложную геометрическую форму, а электрофизические и теплофизические характеристики нагреваемого металла зави-

сят от температуры. В этой связи при создании конструкции нагревательных устройств на основе индукционных технологий актуальными задачами являются: моделирование электромагнитных и тепловых полей при индукционном нагреве изделий сложного профиля, разработка методики проектирования энергоэффективных нагревательных устройств и создание на этой основе специализированных индукционных нагревательных систем для ремонтных технологий.

Для сложного профиля зубцовой зоны диска (рис. 1) точный учет условий теплообмена при расчете температурных полей чрезвычайно труден, так как невозможно определить зависимости коэффициентов теплообмена от формы, температуры, режимов и физического состояния системы на различных поверхностях изделия. Это вносит дополнительные трудности в определение температурных полей. Математический анализ режимов конвективного и лучистого теплообмена является чрезвычайно сложным, а получение точных аналитических решений для определения коэффициентов теплообмена не представляется возможным. В связи с этим моделирование температурных полей при индукционном нагреве тел сложной геометрии осуществляется при некоторых допущениях, не искажающих принципиальной сущности физических явлений, но позволяющих решить задачу с требуемой точностью приближения. В зависимости от этапа процесса погрешность расчета составляет от 5 до 15 %. Больше значение соответствует этапу спрейерного охлаждения [22].



Рис. 1. Вентиляторный диск газотурбинного двигателя

Fig. 1. Fan disk of a gas turbine engine

Температурное поле диска в процессе нагрева является одним из основных факторов, влияющих на качество упрочняемого изделия. На характер температурного распределения, кроме мощности нагревателей, влияют условия теплообмена в процессе нагрева. В процессе термообработки необходимо учитывать все три вида теплообмена – теплопроводность, конвективный и лучистый теплообмен, которые являются нелинейными и в значительной степени зависят от формы, физического

состояния и температуры диска. Проведенный анализ режимов конвективного и лучистого теплообмена показал, что для большинства практических задач достаточной оказывается оценка коэффициента теплообмена α по эмпирическим зависимостям, полученным обработкой экспериментальных результатов.

Операция охлаждения осуществляется путем подачи под большим давлением струй воды на упрочняемые поверхности диска. Коэффициент конвективного теплообмена на этих поверхностях, согласно данным [11, 12] и проведенным расчетам, составляет от 1000 до 100000 Вт/(м²град) в зависимости от вида охлаждающей жидкости, способа охлаждения (спокойная жидкость, струйное охлаждение) и давления. На других поверхностях из-за отсутствия информации о движении потоков стекающей воды сложно определить достаточно достоверно значение коэффициентов конвективного теплообмена, поэтому принимаем условия прежними, то есть как при теплообмене с воздушной средой.

Основным отличием установок индукционного нагрева от установок с внешним теплообменом является наличие распределенных по объему нагреваемого изделия внутренних источников тепла, индуцированных электромагнитным полем индуктора. Характер распределения вихревых токов зависит от многих факторов, обусловленных электро- и теплофизическими свойствами материала, частотой источника питания, температурой нагрева и др. Нагрев немагнитных материалов сопровождается существенным изменением удельного сопротивления в процессе нагрева, а индукционный нагрев ферромагнитных материалов, кроме того, характеризуется существенным изменением магнитной проницаемости металла и, соответственно, глубины проникновения тока. К тому же, как известно из работы [18], даже для тел правильной цилиндрической формы, у которых продольные и поперечные размеры соизмеримы, характерно наличие существенных краевых эффектов в распределении напряженности магнитного поля, которые в конечном итоге оказывают влияние на характер распределения внутренних источников тепла. Следовательно, для анализа динамических свойств объекта управления, синтеза высокоточных систем регулирования температуры необходимо знать зависимость характера распределения внутренних источников тепла в металле от температуры в процессе нагрева.

Для составления целостной картины изменения характера распределения плотности тока и мощности в нагрузке в процессе нагрева и возможности аналитического описания функции распределения внутренних источников тепла требуется последовательное решение электромагнитной и тепловой задач. Разделение во времени процедур расчета электромагнитного поля и теплового поля объясняется разной инерционностью этих процессов, а также возможностью изменения параметров

внутренних источников тепла в тепловой задаче без решения электромагнитной задачи. Электромагнитная задача формулируется как квазистационарная, а тепловая имеет в дифференциальном уравнении временную производную первого порядка. Все это позволяет создать полностью или частично независимые процедуры расчетов электромагнитных и тепловых полей.

Решение задачи моделирования электромагнитных процессов требует использования трехмерной постановки.

Для описания электромагнитного поля в трехмерной постановке требуется использовать формулировку в терминах векторного магнитного потенциала A и электрического скалярного потенциала V , чтобы обеспечить замыкание магнитных потоков и токов при повороте вектора тока на 90 градусов.

$$\begin{cases} -\nabla(j\omega\sigma\mathbf{A} + g\nabla V - \mathbf{J}^e) = 0; \\ j\omega g\mathbf{A} + \nabla \times \left(\frac{\nabla \times \mathbf{A}}{\mu_0\mu_r} \right) + g\nabla V = \mathbf{J}^e. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь ∇ – оператор набла, $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$;

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные векторы по осям x, y, z соответственно; μ_0, μ_r – магнитная проницаемость вакуума и относительная магнитная проницаемость материала; g – электропроводность материала диска, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота тока.

Оператор набла при применении к вектору A записывается в виде векторного произведения $\nabla \times A$, а при применении к скалярной величине V – в виде скалярного произведения ∇V .

В качестве граничных условий задана магнитная и электрическая изоляция в виде равенства нулю нормальной к поверхности границы составляющей векторного магнитного потенциала и электрического скалярного потенциала

$$\mathbf{n} \times \mathbf{A} = \mathbf{0}; V = 0. \quad (2)$$

В качестве материала при изготовлении рассматриваемого диска используются ферромагнитные стали. Магнитная проницаемость зависит от напряженности магнитного поля и описывается кривой намагничивания. При решении нелинейной электромагнитной задачи применяется итерационный метод.

Поиск параметров системы нагрева осуществляется с учетом цели нагрева. Для локального подгрева участка диска перед сваркой или после сварки с целью отпуска металла температура не превышает значения, при котором происходит переход в немагнитное состояние. При использовании термоупрочнения возможен нагрев выше точки Кюри. В таком случае изменение магнитной проницаемости может быть учтено в связанной постановке электромагнитной и тепловой задач.

Моделирование тепловых процессов само по себе не столь ресурсоемко. Однако, учитывая увели-

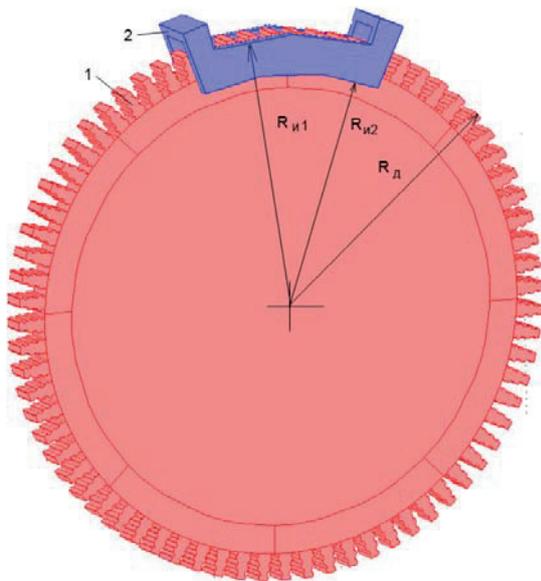


Рис. 2. Внешний вид диска с одновитковым щелевым индуктором: 1 – диск; 2 – индуктор

Fig. 2. Appearance of the disk with a single-screw slot inductor: 1 is the disk; 2 is the inductor

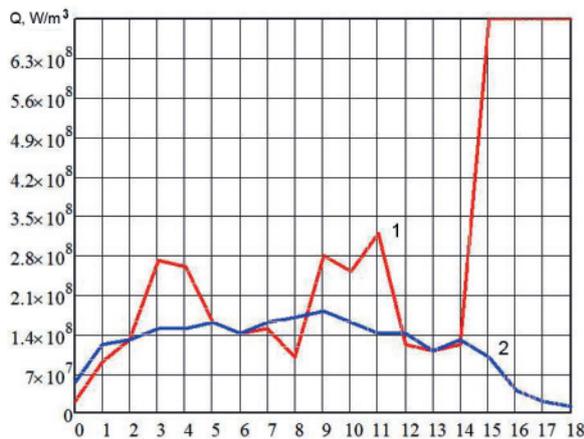


Рис. 3. Диаграммы распределения объемной мощности тепловыделения вдоль линии боковой поверхности зубца диска: 1 – угловые точки; 2 – точки срединной линии

Fig. 3. Diagrams of distribution of heat release volumetric power along the line of the disk tooth lateral surface: 1 are the angular points; 2 are the points of the equidistant line

Конструкция индуктора (рис. 2) позволяет смещать его по радиальной координате в зависимости от места расположения участка термоупрочнения. За радиус диска $R_{д}$ принимается координата крайней точки на выступе зубца диска, за радиус индуктора $R_{и1}$ – максимальный радиус линейного участка индуктора. Требуемое распределение температуры в области основания зубца или в верхней части зубцовой зоны обеспечивается перемещением индуктора вверх или вниз по радиальной координате.

На рис. 4 представлены диаграммы распределения удельной мощности вдоль осевой линии зуб-

ца. Ось абсцисс соответствует участку от верхнего края зубца до точки, находящейся ниже основания зубца на 50 мм. На рис. 2 показано, что индуктор перекрывает область под зубцами для обеспечения требуемых температурных распределений в упрочняемой зоне.

Расчетные параметры приведены для тока, равного 1375 А, при числе витков, равном пяти. Ширина индуктора равна 70 мм. Мощность в области зубца составляет 1570 Вт, а в нижней зоне 1230 Вт для верхнего положения индуктора. Для индуктора, смещенного вниз на 20 мм, мощность в области зубца составляет 1300 Вт, а в нижней зоне 1900 Вт. Суммарная мощность тепловыделения в загрузке для верхнего расположения индуктора равна 25200 Вт, а для нижнего – 28800 Вт.

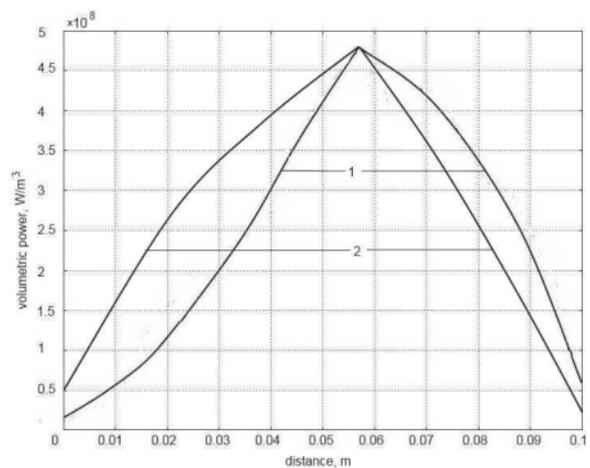


Рис. 4. Диаграммы распределения плотности мощности на осевой линии зубца при разных перепадах по высоте между краем зубца и индуктором: 1) 0 мм; 2) 20 мм

Fig. 4. Diagrams of power density distribution on the tooth center line at height differences between the edge of the tooth and the inductor: 1) 0 mm; 2) 20 mm

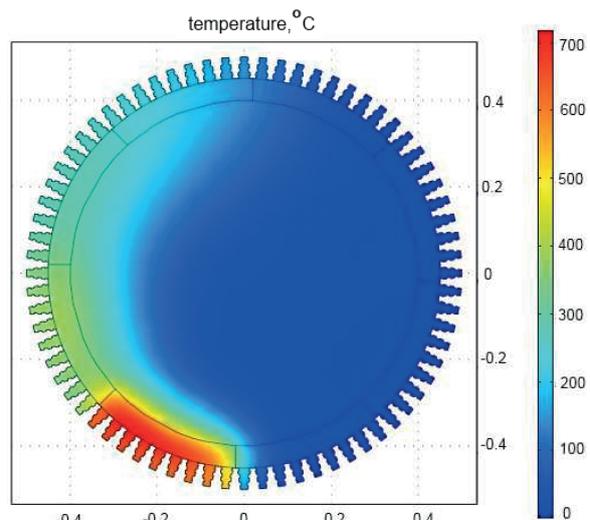


Рис. 5. Температурное поле на поверхности диска после нагрева четвертого сектора

Fig. 5. Temperature field on the disk surface after the fourth sector heating

Моделирование тепловых процессов выполнено при задании источников тепла в поверхностном слое зубцов и плоской части диска. Для имитации поворота диска на угол, соответствующий ширине нагреваемого сектора, при моделировании применено ступенчатое переключение функции внутренних источников тепла. Естественное охлаждение диска, обусловленное процессами конвективного и лучистого теплообмена, приводит к тому, что участки, выходящие из зоны действия индуктора, быстро снижают температуру (рис. 5). Здесь оказывает значительное влияние отвод тепла в центральные области диска, что благодаря большой площади ограничивает среднюю температуру диска. Установившееся распределение температуры в каждом секторе диска достигается при указанных значениях мощности за 400 секунд. Этот режим нагрева приемлем для этапов разогрева перед наплавкой и для отпуска. Отмеченные ранее проблемы с неравномерным распределением мощности полностью нивелируются за счет сравнительно невысокой скорости нагрева. Отдельно рассматривается вопрос поддержания температуры в длительном режиме. Во время сварочных работ индуктор закрывает доступ к рабочей поверхности. Поэтому после подогрева участка и поворота диска на заданный угол нужно вести наплавку в непрерывном режиме, чтобы мощность дуги компенсировала отвод тепла в окружающую среду.

Показанное на рис. 5 распределение температуры для режима отпуска стали претерпевает некоторые изменения, так как при выдержке в течение нескольких часов средняя температура диска несколько возрастает (рис. 6).

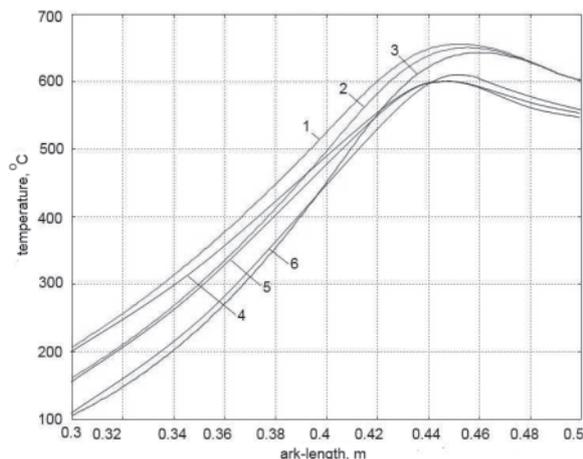


Рис. 6. Диаграммы температур вдоль осевой линии зубца: при стабилизации температуры на вершине зубца: 1, 2, 3 – в моменты времени 600, 800, 1000 с; при стабилизации температуры в основании зубца: 4, 5, 6 – в моменты времени 600, 800, 1000 с.

Fig. 6. Diagrams of temperatures along the tooth center line: during temperature steadying at the tooth apex: 1, 2, 3 – at the moments 600, 800, 1000 s; during temperature steadying at the tooth base: 4, 5, 6 – at the moments 600, 800, 1000 s

Диаграммы температуры на осевой линии плоской поверхности зубца показывают, что перепад температуры в прилегающей к месту наплавки области может быть снижен за счет правильного подбора смещения индуктора. Моделирование режима стабилизации температуры показало, что через 15 минут нагрева перепад температуры снижается до 50 градусов при смещении индуктора на 20 мм ниже верхнего положения индуктора.

Задача термоупрочнения требует более высоких скоростей охлаждения для того, чтобы в поверхностном слое не изменилась кристаллическая структура. При сложном профиле зубцовой зоны обеспечить равномерное распределение температуры в поверхностном слое при высокой скорости нагрева не представляется возможным. Поэтому процесс выравнивания температуры в поверхностном слое будет сопровождаться прогревом всего зубца. Применяемое при закалке спрейерное охлаждение с высоким давлением жидкости может обеспечить быстрое снижение температуры поверхностного слоя в течение короткого промежутка времени. Однако при этом внутренние области в течение длительного времени останутся горячими, и за их счет произойдет повторный нагрев закаленного слоя и его отпуск. Поддерживать высокое давление в системе охлаждения из-за большого расхода воды сложно. Расход охлаждающей жидкости становится очень большим, что создает проблему при реализации. Представленные на рис. 7 диаграммы температур в процессе упрочнения для нескольких точек зубца иллюстрируют возможность снижения температуры в зубцовой зоне в течение одной минуты при коэффициенте конвективного теплообмена $=1000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{град})$. Такое значение соответствует водяному струйному орошению при давлении в трубопроводе не более 2 атм. Увеличение интенсивности охлаждения позволяет обеспечить более высокие градиенты температуры и сформировать нужную глубину упрочненного слоя.

На базе полученных моделей разработан алгоритм процесса термообработки, предусматривающий выполнение последовательности операций наплавки, отпуска и термопластического упрочнения дисков. Разработана и реализована программа изменения мощности индуктора в процессе термообработки.

Управление процессом термообработки осуществляется с автоматизированного рабочего места оператора, реализованного на персональной ЭВМ, работающей под управлением операционной системы Microsoft и SCADA-системы сбора и предоставления информации. В качестве управляющего контроллера используется программируемый логический контроллер WAGO – I/O-SYSTEM.

В состав системы управления входит промышленный компьютер, который используется для отображения текущего состояния процесса термообработки диска. Кроме того, с его помощью выполняется управление установкой, на нём хранятся данные по проведению операций упрочнения.

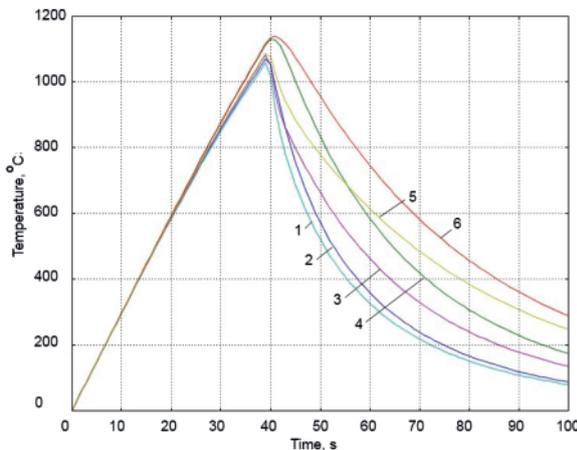


Рис. 7. Диаграммы температур в точках зуба при нагреве и последующем охлаждении: 1, 2 – точки на поверхности и на оси верхнего выступа; 3, 4 – точки на поверхности и на оси среднего выступа; 5, 6 – точки на поверхности нижней впадины

Fig. 7. Diagrams of temperatures at the tooth points during heating and subsequent cooling: 1, 2 are the points on the surface and on the axis of the upper projection; 3, 4 are the points on the surface and on the axis of the middle projection; 5, 6 are the points on the surface of the lower depression

Автоматическое управление предусматривает последовательное управление следующими действиями: позиционирование диска; нагрев перед наплавкой; наплавка; отпуск; нагрев для операции термоупрочнения; поворот диска для выхода упрочняемого сектора из зоны нагрева; подача воды на спрейер. Операция повторяется до завершения полного цикла упрочнения, после чего дается команда на завершение операции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безъязычный В.Ф. Влияние качества поверхностного слоя после механической обработки на эксплуатационные свойства деталей машин // Справочник. Инженерный журнал. – 2001. – № 4. – С. 9–16.
2. Усталость материалов при высокой температуре / под ред. Р.П. Скелтона / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1988. – 341 с.
3. Чижик А.А., Лапик А.А., Ермаков Б.С. Распространение коррозионных трещин в дисках паровых турбин // Энергомашиностроение. – 1988. – № 11. – С. 32–34.
4. An investigation on crack growth rate of fatigue and induction heating thermo-mechanical fatigue (TMF) in Hastelloy X superalloy via LEFM, EPFM and integration models / M. Esmailzadeh, F. Qods, H. Arabi, B.M. Sadeghi // International Journal of Fatigue. – 2017. – V. 97. – P. 135–149.
5. Investigation of effect of post weld heat treatment conditions on residual stress for ITER blanket shield blocks / Hun-Chea Jung, Sa-Woong Kim, Yun-Hee Lee, Seung-Wook Baek, Min-Su Ha, Hee-Jin Shim // Fusion Engineering and Design. – 2016. – V. 109–111. – P. A. – P. 747–751.
6. Jijin Xu Ligong, Chen Chunzhen Ni. A study on the mechanical stress relieving and safety assessment without post-weld heat treatment // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 443. – Iss. 1–2. – P. 107–113.
7. Исследование упрочнения поверхности сталей при комбинированном ионном и лазерном воздействии / А.М. Борисов,

Выводы

В работе предложено решение актуальной задачи проектирования конструкций и режимов работы индукционных нагревателей в специализированных технологиях по восстановлению работоспособности и увеличению ресурса турбоагрегатов газотурбинных двигателей. Выполненные исследования позволили получить следующие результаты.

1. Проведённый анализ существующих технологий нагрева деталей роторов газотурбинных двигателей в процессе ремонтно-восстановительных работ показал, что эффективным способом нагрева, позволяющим обеспечить высокую надежность, экологическую чистоту, оперативность и удобство управления процессом термоупрочнения, является индукционный нагрев.
2. Предложено численное решение взаимосвязанных электромагнитной и тепловой задач для осесимметричных тел сложного профиля, которое дает возможность достаточно точно учитывать основные нелинейности путем коррекции изменяющихся величин на каждом шаге по времени.
3. По результатам исследований предложено устройство индукционного нагрева и система автоматического управления, обеспечивающие программное управление всеми устройствами. Система автоматического управления режимами термообработки, реализованная на базе микропроцессорного программируемого контроллера WAGO-I/O-SYSTEM и станции оператора АСУ IPC-510-SYSI-3, обеспечивает требуемое качество управления в стационарных и переходных режимах и высокое качество процесса термоупрочнения.

- Б.Л. Крит, В.С. Куликаускас, Н.Л. Семенова, И.В. Суминов, С.А. Тихонов // Известия ТПУ. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 137–142.
8. Борздыка А.М., Гецов Л.Б. Релаксация напряжений в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
9. Повышение несущей способности деталей машин поверхностным упрочнением / Л.А. Хворостухин, С.В. Шишкин, И.П. Ковалев, Р.А. Ишмаков. – М.: Машиностроение, 1988. – 144 с.
10. Круцило В.Г. Повышение усталостной прочности и износоустойчивости лопаток и дисков ГТД термопластическим упрочнением // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2016. – Т. 18. – № 4 (2). – С. 336–340.
11. Термоупрочнение рельсовой накладки струйным водяным охлаждением / Ю.И. Липунов, К.Ю. Эйсмодт, Ю.Г. Ярошенко, М.В. Старцева, Е.В. Некрасова // Сталь. – 2014. – № 8. – С. 88–91.
12. Струйное водяное охлаждение при термоупрочнении проката несимметричного профиля / Ю.И. Липунов, К.Ю. Эйсмодт, Е.В. Некрасова, М.В. Захарченко, Ю.Г. Ярошенко, Э.В. Абрамов // Сталь. – 2015. – № 3. – С. 83–87.
13. Rational approaches to high temperature induction heating / V. Drobenko, P. Vankevych, Y. Ryzhov, M. Yakovlev // International Journal of Engineering Science. – 2017. – V. 117. – P. 34–50.
14. Panchal V.D. Relieving stress in stainless steels // World Pumps. – 2013. – V. 2013. – Iss. 1. – P. 28–32.

15. Pingsha Dong Shaopin, Song Jinmiao Zhang. Analysis of residual stress relief mechanisms in post-weld heat treatment // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2014. – V. 122. – P. 6–14.
16. Stress relieving and its effect on life of welded tubular joints / A.M. Paradowska, J.W.H. Price, B. Kerezi, P. Dayawansa, X.L. Zhao // *Engineering Failure Analysis*. – 2010. – V. 17. – Iss. 1. – P. 320–327.
17. Hong Tae Kang, Yung-Li Lee, Xichen Jackson Sun. Effects of residual stress and heat treatment on fatigue strength of weldments // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – V. 497. – Iss. 1–2. – P. 37–43.
18. Расчет и анализ щелевого индуктора для термообработки замковой зоны диска турбины / А.А. Базаров, А.Л. Головачев, А.И. Данилушкин, В.А. Данилушкин // *Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки»*. – 2008. – Вып. 1 (21) – С. 144–148.
19. Немков В.С., Демидович В.Б. Теория и расчет устройств индукционного нагрева. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 280 с.
20. Кувалдин А.Б. Индукционный нагрев ферромагнитных сталей. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 200 с.
21. Индукционный нагрев ферромагнетиков плоским круговым многовитковым соленоидом / А.В. Гнатов, Щ.В. Аргун, Е.А. Чаплыгин, О.С. Сабокаръ // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2015. – Вып. 70. – С. 113–118.
22. Демидович В.Б. О точности вычисления температурных полей при индукционном нагреве // *Индукционный нагрев*. – 2013. – № 1 (23). – С. 46.
23. Иванов И.А., Киселев И.Г. Исследование термических процессов при индукционном нагреве железнодорожных колес при ремонте // *Вестник Уральского государственного университета путей сообщения*. – 2010. – № 4. – С. 38–45.
24. Кувалдин А.Б., Лепешкин А.Р. Исследования теплового и термонапряженного состояния цилиндрических заготовок при скоростном индукционном нагреве // *Индукционный нагрев*. – 2008. – № 2. – С. 4–13.
25. Установка для предварительного индукционного нагрева трубопроводов перед сваркой / А.А. Шуляк, Н.И. Петриды, А.В. Старцев, Е.В. Токарев, А.К. Белкин // *Индукционный нагрев*. – 2008. – № 3. – С. 17–20.
26. Жуков Д.А., Иванов И.А., Соболев А.А. Влияние индукционного нагрева на структуру колесной стали в процессе ремонта // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. – 2013. – № 17. – С. 31–33.
27. Effect of magnetizer geometry on the spot induction heating process / Kai Gao, Xunpeng Qin, Zhou Wang, Shengxiao Zhu, Zhongming Gan // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2016. – V. 231. – P. 125–136.
28. Shiou-Yueh Shih, Shih-Chih Nian, Ming-Shyan Huang. Comparison between single- and multiple-zone induction heating of large curved mold surfaces // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – 2016. – V. 75. – P. 24–35.
29. Optimization of the Induction Heating Process in Order to Achieve Uniform Surface Temperature / L. Jakubovičová, A. Gašparec, P. Kopas, M. Sága // *Procedia Engineering* – 2016. – V. 136. – P. 125–131.
30. Koudela L., Kotlan V. High-speed rotation induction heating in thermal clamping technology // *Applied Mathematics and Computation* – 2015. – V. 267. – P. 445–455.
31. An axisymmetrical non-linear finite element model for induction heating in injection molding tools / P. Guerrier, K.K. Nielsen, S. Menotti, J.H. Hattel // *Finite Elements in Analysis and Design*. – 2016. – V. 110. – P. 1–10.
32. Chovan J., Slodička M. Induction hardening of steel with restrained Joule heating and nonlinear law for magnetic induction field: Solvability // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 2017. – V. 311. – P. 630–644.
33. Simulation of steel microstructure evolution during induction heating / B.J. Yang, A. Hattiangadi, W.Z. Li, G.F. Zhou, T.E. McGreevy // *Materials Science and Engineering: A* – 2010. – V. 527. – P. 2978–2984.
34. A novel method of measurement of loss in a track of a turn of a planar transformer for induction heating application / A.Z. Khe-makhem, K.B. Smida, A. Ammouri, F. Kourda // *Electric Power Systems Research*. – 2018. – V. 154. – P. 95–109.
35. Numerical analysis and thermographic investigation of induction heating / M. Kranjc, A. Zupanic, D. Miklavcic, T. Jarm // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2010. – V. 53. – Iss. 17–18. – P. 3585–3591.
36. Huaiyu Wen, Yi Han. Study on mobile induction heating process of internal gear rings for wind power generation // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 112. – P. 507–515.

Поступила 03.04.2018 г.

Информация об авторах

Базаров А.А., доктор технических наук, доцент кафедры электроснабжения промышленных предприятий электротехнического факультета Самарского государственного технического университета.

Данилушкин А.И., доктор технических наук, профессор кафедры электроснабжения промышленных предприятий электротехнического факультета Самарского государственного технического университета.

UDC 621.365.52

DEVELOPMENT OF ENERGY EFFICIENT INDUCTION SYSTEM FOR REPAIR-RESTORATION TECHNOLOGIES OF DISKS OF GAS TURBINE ENGINES

Alexander A. Bazarov¹,
aleksbazarov@yandex.ru

Alexander I. Danilushkin¹,
aidanilushkin@mail.ru

Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskay street, Samara, 443100, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the economic need to improve the reliability and service life of parts and components of gas turbine engines widely used as a drive for gas pumping units in the oil and gas industry. Disks and wheels of turbines and compressors belong to the most critical elements of gas turbine engines, which experience critical loads during operation. The quality of the surface layer has a significant effect on the endurance of these parts. To increase the service life of parts, various methods of surface hardening are used. One of the methods for improving the quality of the surface layer is thermoplastic hardening, which involves two steps: heating to a predetermined temperature and subsequent spray cooling. This research is devoted to the solution of the problem of applying an efficient, environmentally friendly method of local heating of the machined surfaces of a disk during thermoplastic hardening.

The main aim of the study is to develop the mathematical models of electromagnetic and thermal processes for induction heating of products of complex geometric shape, taking into account the nonlinear dependence of the electro- and thermophysical characteristics of the heated metal of the article on temperature for calculating the structural and regime parameters of the induction heating system.

Methods. To solve the interconnected electrothermal problem the authors have used the methods of the theory of electromagnetic field and thermal conductivity, methods of mathematical modeling. Numerical simulation was carried out using the finite element method in modern engineering packages.

Results. The authors developed the complex of electromagnetic and thermal models of induction heating of products with complex shape, designed to solve the problems of design and automatic control of specialized heating installations for repair technologies of rotors of gas turbine engines; proposed the algorithm for determining the design and regime parameters of an induction system, including a sequential calculation of electromagnetic and thermal fields, taking into account their mutual influence and the presence of restrictions on the maximum permissible temperatures.

Key words:

Induction heating, mathematical modeling, thermal processes, electromagnetic problem, finite element method, mobile heat sources.

REFERENCES

1. Bezyazychny V.F. Vliyaniye kachestva poverkhnostnogo sloya pose mekhanicheskoy obrabotki na ekspluatatsionnye svoystva detaley mashin [The influence of the quality of the surface layer after machining on the performance properties of machine parts]. *Spravochnik. Inzhenernyy zhurnal*, 2001, no. 4, pp. 9–16.
2. *Ustalost materialov pri vysokoy temperature* [Fatigue of materials at high temperature]. Ed. by R.P. Skeltona. Translated from English. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 341 p.
3. Chizhik A.A., Lapik A.A., Ermakov B.S. Rasprostraneniye korrozionnykh treshchin v diskakh parovykh turbin [Spread of corrosion cracks in steam turbine disks]. *Energomashinostroeniye*, 1988, no. 11, pp. 32–34.
4. Esmailzadeh M., Qods F., Arabi H., Sadeghi B.M. An investigation on crack growth rate of fatigue and induction heating thermo-mechanical fatigue (TMF) in Hastelloy X superalloy via LEFM, EPFM and integration models. *International Journal of Fatigue*, 2017, vol. 97, pp. 135–149.
5. Hun-Chea Jung, Sa-Woong Kim, Yun-Hee Lee, Seung-Wook Baek, Min-Su Ha, Hee-Jin Shim. Investigation of effect of post weld heat treatment conditions on residual stress for ITER blanket shield blocks. *Fusion Engineering and Design*, 2016, vol. 109–111, P. A, pp. 747–751.
6. Jijin Xu Ligong, Chen Chunzhen Ni. A study on the mechanical stress relieving and safety assessment without post-weld heat treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 443, Iss. 1–2, pp. 107–113.
7. Borisov A.M., Krit B.L., Kulikauskas V.S., Semenova N.L., Suminov I.V., Tikhonov S.A. Investigation of the surface hardening of steels with combined ion and laser effects. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 2, pp. 137–142. In Rus.
8. Borzdyka A.M., Getsov L.B. *Relaksatsiya napryazheniy v metallakh i splavakh* [Stress relaxation in metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 256 p.
9. Khvorostukhin L.A., Shishkin S.V., Kovalev I.P., Ishmakov R.A. *Povysheniye nesushchey sposobnosti detaley mashin poverkhnostnym uprochneniem* [Increasing the bearing capacity of machine parts by surface hardening]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1988. 144 p.
10. Krutsilo V.G. *Povysheniye ustalostnoy prochnosti i iznosoustoychivosti lopatok i diskov GTD termoplasticheskim uprochneniem* [Increasing fatigue strength and wear resistance of blades and disks of gas turbine engines by thermoplastic hardening]. *Izvestiya Samarского nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2016, vol. 18, no. 4 (2), pp. 336–340.
11. Lipunov Yu.I., Eysmond K.Yu., Yaroshenko Yu.G., Startseva M.V., Nekrasova E.V. *Termouprochneniye relsovoy nakladki struynym vodyanym okhlazhdeniem* [Thermal hardening of the rail pad by water-cooled jet]. *Stal*, 2014, no. 8, pp. 88–91.
12. Lipunov Yu.I., Eysmond K.Yu., Nekrasova E.V., Zakharchenko M.V., Yaroshenko Yu.G., Abramov E.V. *Struynoe vodyanoe okhlazhdeniye pri termouprochnenii prokata nesimmetrichnogo profilya* [Jet water cooling during heat strengthening of rolled asymmetric profile]. *Stal*, 2015, no. 3, pp. 83–87.

13. Drobenko B., Vankevych P., Ryzhov Y., Yakovlev M. Rational approaches to high temperature induction heating. *International Journal of Engineering Science*, 2017, vol. 117, pp. 34–50.
14. Panchal V.D. Relieving stress in stainless steels. *World Pumps*, 2013, vol. 2013, Iss. 1, pp. 28–32.
15. Pingsha Dong Shaopin, Song Jinmiao Zhang. Analysis of residual stress relief mechanisms in post-weld heat treatment. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2014, vol. 122, pp. 6–14.
16. Paradowska A.M., Price J.W.H., Kerezsi B., Dayawansa P., Zhao X.L. Stress relieving and its effect on life of welded tubular joints. *Engineering Failure Analysis*, 2010, vol. 17, Iss. 1, pp. 320–327.
17. Hong Tae Kang, Yung-Li Lee, Xichen Jackson Sun. Effects of residual stress and heat treatment on fatigue strength of weldments. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 497, Iss. 1–2, pp. 37–43.
18. Bazarov A.A., Golovachev A.L., Danilushkin A.I., Danilushkin V.A. Raschet i analiz shchelevogo induktora dlya termobrabotki zamkovoy zony diska turbiny [Calculation and analysis of a slotted inductor for heat treatment of the locking zone of the turbine disk]. *Vestnik SamGTU. Seriya «Tekhnicheskie nauki»*, 2008, vol. 1 (21), pp. 144–148.
19. Nemkov V.S., Demidovich V.B. *Teoriya i raschet ustroystv induktsionnogo nagreva* [Theory and calculation of induction heating devices]. Leningrad, Energoatomizdat Publ., 1988. 280 p.
20. Kuvaldin A.B. *Induktsionny nagrev ferromagnitnykh staley* [Induction heating of ferromagnetic steels]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1988. 200 p.
21. Gnatov A.V., Argun Shch.V., Chaplygin E.A., Sabokar O.S. Induktsionny nagrev ferromagnetikov ploskim krugovym mnogovitkovym solenoidom [Induction heating of ferromagnets by a flat circular multi-turn solenoid]. *Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo avtomobilno-dorozhnogo universiteta*, 2015, vol. 70, pp. 113–118.
22. Demidovich V.B. O tochnosti vychisleniya temperaturnykh poley pri induktsionnom nagreve [On accuracy of calculating temperature fields for induction heating]. *Induktsionny nagrev*, 2013, no. 1 (23), pp. 46.
23. Ivanov I.A., Kiselev I.G. Issledovanie termicheskikh protsessov pri induktsionnom nagreve zheleznodorozhnykh koles pri remonte [Investigation of thermal processes during induction heating of railway wheels during repairs]. *Vestnik Uralskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya*, 2010, no. 4, pp. 38–45.
24. Kuvaldin A.B., Lepeshkin A.R. Issledovaniya teplovogo i termopryazhennogo sostoyaniya tsilindricheskikh zagotovok pri skorstnom induktsionnom nagreve [Investigations of thermal and thermally stressed state of cylindrical blanks with high-speed induction heating]. *Induktsionny nagrev*, 2008, no. 2, pp. 4–13.
25. Shulyak A.A., Petridi N.I., Startsev A.V., Tokarev E.V., Belkin A.K. Ustanovka dlya predvaritelnogo induktsionnogo nagreva truboprovodov pered svarkoy [Device for pre-induction heating of pipelines before welding]. *Induktsionny nagrev*, 2008, no. 3, pp. 17–20.
26. Zhukov D.A., Ivanov I.A., Sobolev A.A. Vliyanie induktsionnogo nagreva na strukturu kolesnoy stali v protsesse remonta [Influence of induction heating on wheel steel structure in repairing]. *Novye materialy i tekhnologii v mashinostroenii*, 2013, no. 17, pp. 31–33.
27. Kai Gao, Xunpeng Qin, Zhou Wang, Shengxiao Zhu, Zhongming Gan. Effect of magnetizer geometry on the spot induction heating process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, vol. 231, pp. 125–136.
28. Shiou-Yueh Shih, Shih-Chih Nian, Ming-Shyan Huang. Comparison between single- and multiple-zone induction heating of large curved mold surfaces. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 75, pp. 24–35.
29. Jakubovičová L., Gašparec A., Kopas P., Sága M. Optimization of the Induction Heating Process in Order to Achieve Uniform Surface Temperature. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 136, pp. 125–131.
30. Koudela L., Kotlan V. High-speed rotation induction heating in thermal clamping technology. *Applied Mathematics and Computation*, 2015, vol. 267, pp. 445–455.
31. Guerrier P., Nielsen K.K., Menotti S., Hattel J.H. An axisymmetrical non-linear finite element model for induction heating in injection molding tools. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2016, vol. 110, pp. 1–10.
32. Chovan J., Slodička M. Induction hardening of steel with restrained Joule heating and nonlinear law for magnetic induction field: Solvability. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2017, vol. 311, pp. 630–644.
33. Yang B.J., Hattiangadi A., Li W.Z., Zhou G.F., McGreevy T.E. Simulation of steel microstructure evolution during induction heating. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, vol. 527, pp. 2978–2984.
34. Khemakhem A.Z., Smida K.B., Ammouri A., Kourda F. A novel method of measurement of loss in a track of a turn of a planar transformer for induction heating application. *Electric Power Systems Research*, 2018, vol. 154, pp. 95–109.
35. Kranje M., Zupanic A., Miklavcic D., Jarm T. Numerical analysis and thermographic investigation of induction heating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, vol. 53, Iss. 17–18, pp. 3585–3591.
36. Huaiyu Wen, Yi Han. Study on mobile induction heating process of internal gear rings for wind power generation. *Applied Thermal Engineering*, 2017, vol. 112, pp. 507–515.

Received: 3 April 2018.

Information about the authors

Alexander A. Bazarov, Dr. Sc., associate professor, Samara State Technical University.

Alexander I. Danilushkin, Dr. Sc., professor, Samara State Technical University.

УДК 550.3, 550.31

ОЦЕНКА ОБЪЕМОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ГАЗОГИДРАТОВ АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО СЕКТОРА ЮЖНОГО КАСПИЯ ПО СЕЙСМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Александр Владимирович Полетаев¹,
avo1@mail.ru

Елена Владимировна Полетаева¹,
yelenapv@mail.ru

Национальная Академия Наук Азербайджана,
AZ1000, Азербайджан, г. Баку, ул. Ф. Амирова, 9.

Актуальность исследования заключается в изучении верхней части разреза глубоководной части Южного Каспия с целью выделения зон газогидратов по сейсмическим данным, оценки их мощности, а также подсчета объемов газа газогидратов. Исследование газогидратов Южного Каспия необходимо для достоверной оценки энергетического потенциала углеводородных газов Азербайджана. Результаты изучения газогидратов также могут быть применены для оценки роли газовых гидратов в приповерхностных слоях геосферы, особенно в связи с их возможным влиянием на экологию Каспийского моря, региона и глобальные климатические изменения.

Цель исследования заключается в выделении и оценке объемов углеводородных газов газогидратов глубоководной части Южного Каспия по сейсмическим данным.

Объектом исследования послужили 17 региональных сейсмических профилей и данные термодинамики региона. По двум площадям Южного Каспия использованы данные скоростного анализа. При интерпретации сейсмических профилей особое внимание уделено идентификации горизонтов, содержащих газогидраты.

Методы исследования основаны на наличии прямой связи между особенностями геологического строения зон газогидратов и распределением в среде физических параметров. Индикаторами газогидрата на временном разрезе могут служить аномальные изменения сейсмических характеристик волн: амплитуда, частота, фаза, скорости продольных и поперечных волн. Наиболее широко применяемым сейсморазведочным признаком газогидрата является наличие на сейсмических записях отражающего сейсмического горизонта BSR, а также ярких пятен. По этим критериям интерпретированы все временные разрезы и установлены верхняя и нижняя границы зон с отражениями, характерными для зон газогидратов. Интерпретация данных производилась с помощью лицензионного программного комплекса Kingdom Suite 2017.

В результате исследования построены карты нижней и верхней границ зон газогидратов, а также рассчитаны мощности отложений, содержащих газогидраты. Объемы пород, установленные по сейсмическим данным, позволили рассчитать объемы углеводородных газов, содержащихся в газогидратах. Максимальный объем газа в исследуемой зоне составляет 8,06 трил м³ газа. Также рассчитан объем газогидратов, содержащихся в породе в пределах структур. Ранжирование данных по объемам показало, что в южной части Каспия содержится максимальное количество газа. Исходя из вышеизложенного в глубоководной части Южного Каспия можно выделить две перспективно-газогидратные зоны: высокоперспективная зона в южной части; перспективная зона в северной глубоководной части. Перечисленные зоны накопления газогидратов обеспечат энергетическую безопасность Азербайджана на многие годы.

Ключевые слова:

Газогидраты, сейсмические профили, оценка, газ, Южный Каспий, углеводороды.

Введение

В Азербайджане первая крупная работа по изучению газогидратов Каспийского моря проведена в период с 1972 по 1986 гг. Анализ равновесных параметров давления и температуры показал, что зона газогидратообразования в условиях Каспийского моря существует ниже изобаты 250 м. В результате морских исследований на дне Каспийского моря открыты скопления газогидратов, названные Буздаг, Элм, и одно проявление газогидратов на валу Абиха. Установлено, что скопление Буздаг располагается на грязевом вулкане вала Шатского на глубинах 480–500 м. В 17-ти поднятых грунтовых колонках были обнаружены газогидраты в виде ледоподобных полупрозрачных метановых образований различной формы и размеров. Газогидратное скопление «Элм» располагается на глубинах 560 м. Протяженность около 4 км. В пяти из семи случаев колонки оказались газогидратоносными [1].

В работе [2] приведены результаты морских исследований, выполненных в 5 милях от газогидратопроявления Элм. В этой зоне проведено сейсмоакустическое профилирование серийной аппаратурой «Аквamarin» на частотах 200–800 Гц с глубиной просвечивания ≈ 700 м от дна и разрешающей способностью ≈ 10 м. По сейсмоакустической записи была выделена диапировая структура. В центральной части диапира наблюдалось характерное затухание акустического сигнала, что, вероятно, обусловлено газоносностью отложений. Эта структура представляет собой усеченно-конусовидное образование высотой 180 м и диаметром у основания приблизительно 2,5 км. В 16 поднятых грунтовых колонках обнаружены гидратосодержащие грязевулканические отложения.

В 2004 г. опубликована работа [3], основанная на изучении термобарических параметров ЮКВ, в которой были подтверждены выделенные ранее зоны гидратообразования, указанные [1, 2, 4] в

1986 г. Работы проведены с использованием математического решения: уравнения изменения термического градиента в разрезе пород и уравнения равновесного стабильного существования гидрата в данной пористой среде. Исходя из анализа вышеуказанных данных автор прогнозирует наличие газогидратов в осадочных породах до глубин 3000 м, в зоне глубин моря – 1000 м [3].

Комплексирование сейсмических и термодинамических данных региона проведено группой исследователей [5] для площади Абшерон. Авторы рассмотрели два глубоководных 20 с профиля, пересекающих Южный Каспий, и выяснили, что газогидраты выявляются до 2 с. Они изучали газогидраты на глубинах воды от 200 до 715 м. На этих профилях выделены мелководные высокоскоростные аномалии ($V_p=2,1$ км/с, $V_s=0,8$ км/с). Авторы связывают эти аномалии с газогидратами. Кровля газогидрата маркировалась сильным положительным отражением ($R_c=0,123$), а подошва – высоким отрицательным отражением ($R_c=0,11$). Из анализа термобарической модели авторы сделали вывод, что глубина залегания газогидратов в отложениях площади Абшерон может устанавливаться до ≈ 1350 м.

В 2012 г. опубликована книга [6], в которой приводится описание различных видов газовых гидратов с момента их образования, термодинамических образующих факторов и кинетики их образования. В книге также обсуждаются технологии формирования и разрушения гидратов, раскрывается тема газогидратных залежей, найденных в природе, и их разработка и эксплуатация.

Таким образом, несмотря на большой фактический материал [1, 2, 4, 7–14], имеющийся в различных организациях, верхняя часть разреза глубоководных отложений Южного Каспия с целью поисков газогидратов является наименее изученной и описанной в литературе зоной. Причем изучение зон газогидратов по сейсмическим данным произведено только на одной структуре Абшерон.

Фактический материал и методика исследований

При изучении верхней части разреза (ВЧР) глубоководных отложений Южного Каспия использованы 17 региональных сейсмических профилей (рис. 1) и данные термодинамики региона [15]. По двум площадям Южного Каспия использованы данные скоростного анализа [13].

Газогидраты очень неустойчивое вещество, существующее в узком диапазоне температур и давления. Они встречаются на дне океанов (на глубинах около 500 м) и в полярных районах, где господствуют низкие температуры [16–18]. Оценивая диаграммы и графики зависимости термодинамического равновесия газогидратов, опубликованные разными авторами [18–20], можно прийти к выводу, что верхний предел формирования газогидратов располагается в интервале от 24 до 27 градусов для разных типов газа. Для метана максимум со-

ставляет 24 градуса. Эти температуры [15] охватывают интервал до 500 м [17, 18]. В связи с этим основная зона для поисков газогидратов ограничена результатами термодинамического моделирования (рис. 3, РТ). Перевод сейсмического материала из временного разреза в глубинный осуществлялся с помощью глубинно-временной диаграммы [13]. Расположения сейсмических профилей представлены на рис. 1. Интерпретация данных производилась с помощью лицензионного программного комплекса Kingdom Suite 2017. Применение сейсмических методов при изучении газогидратов основано на наличии прямой связи между особенностями геологического строения зон газогидратов и распределением в среде физических параметров. Индикатором газогидрата на временном разрезе могут быть аномальные изменения сейсмических характеристик волн: амплитуда, частота, фаза, скорости продольных и поперечных волн и т. д. Наиболее широко применяемым сейсморазведочным признаком газогидрата является наличие на сейсмических записях отражающего сейсмического горизонта BSR [18, 20, 21], а также ярких пятен [18, 20–22]. По этим критериям интерпретированы все временные разрезы, указанные на рис. 1, и установлены верхняя и нижняя границы зон с отражениями, характерными для зон газогидратов.

Результаты интерпретации

На сейсмических профилях ВЧР характеризуется сложным волновым полем. Здесь выявляются разломы, грязевые вулканы, зоны с высоким содержанием газа, зоны газогидратов. При анализе сейсмических профилей (рис. 1) можно проследить аналогичные аномалии, выделенные при изучении зон газогидратов на площади Апшерон [5] и в разных регионах мира [20–37]. Ниже приведем описание сейсмических временных разрезов.

На рис. 2 (VII, 1) приведен фрагмент сейсмического временного разреза. Здесь морское дно прослеживается на времени от 0,4 до 0,5 с. Происходит последовательное погружение дна моря. В интервале от 0,6 до 0,75 с выделяются участки с характерными аномалиями, соответствующими зонам газогидратов. По разрезу в интервале от 0,7 до 1,0 с прослеживаются разломы разного направления и порядка. Ниже этих зон по данным анализа амплитуды записи и теоретических основ устанавливается зона со свободным газом. На рис. 2 (VII, 2) представлен участок зоны газогидратов. Как видно, в нижней части профиля четко выделяются зоны газогидратов, а также зоны разломов. В ряде случаев по обе стороны от разлома наблюдаются разные углы наклона осей синфазности.

На рис. 2 показано продолжение временного разреза по профилю VII, фрагмент 3. Дно моря фиксируется в интервале времени от 0,97 до 1,1 с. Зона газогидратов прослеживается в интервале 1,15 до 1,35 с. В нижней части разреза выделяется серия разломов.

Большой интерес представляет фрагмент временного разреза по профилю VIII, 4 (рис. 2). Стрелкой обозначено место отбора керна, содержащего газогидраты. По профилю установлено несколько протяженных горизонтов с интенсивной формой записи, соответствующих зонам газогидратов. Ниже этих зон не обнаружено присутствие разломов, выделенных ранее на других участках профиля VII, 2, 3. Однако в этих зонах выделяются аномалии, характерные для газа. В левой части профиля наблюдается прерывание осей синфазности горизонтов и некоторое изменение в форме записей.

На профиле I-I (рис. 3) выделяется соответствующая газогидратам граница и характерные аномалии. В зоне структур, а также в зонах расположения грязевых вулканов эти границы выделяются менее четко. Газогидраты установлены не по всей площади, а имеют определённые зоны распространения. Здесь установлены значительные глубины моря от 500 до 800 м.

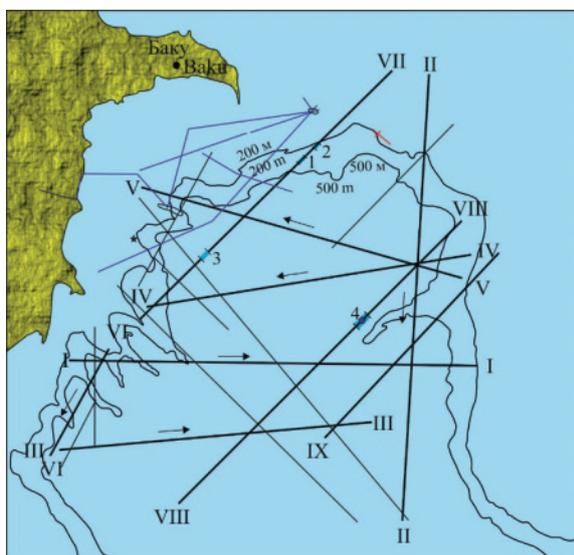


Рис. 1. Расположение сейсмических профилей в глубоководной зоне Южного Каспия

Fig. 1. Location of seismic profiles in the deep-sea zone of the South Caspian

На профиле V-V (рис. 3) также прослеживаются аналогичные зоны. Однако здесь интервал интенсивных аномалий, соответствующих границам BSR, располагается в интервале глубин от 0,8 до 1,6 с. Граница раздела среды морская вода–порода создает границу кратных отраженных волн, зарегистрированную на двойном времени пробега. В связи с этим на временном разрезе наблюдаются волны как от границ зон газогидратов, так и от границы кратко-отраженных волн, образованных от границы морского дна.

На профиле IX-IX (рис. 1) граница газогидратов маркируется в интервале времени от 0,4 до 0,9 с. В верхней части разреза ниже зон газогидратов наблюдаются разрывные нарушения и характерные газовые аномалии. Отражения от зон газо-

гидратов выдержанные, четкие и при переходе в приподнятые участки прослеживаются фрагментарно.

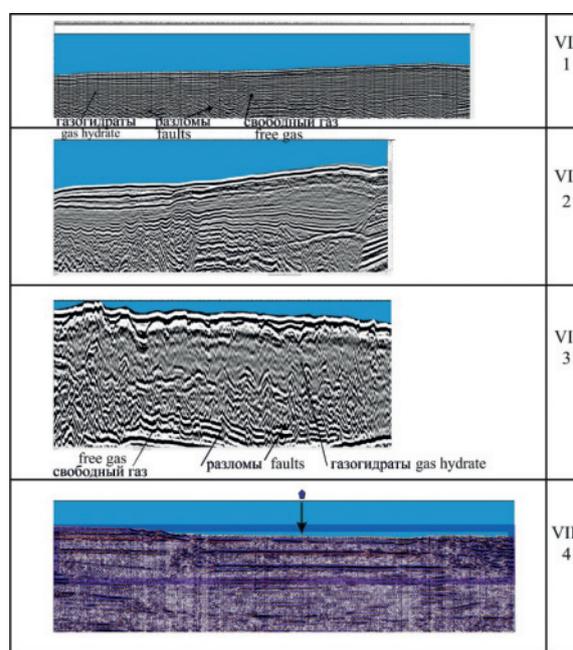


Рис. 2. Фрагменты временных сейсмических разрезов по профилям VII и VIII

Fig. 2. Fragments of temporary seismic sections along profiles VII and VIII

Указанные зоны маркированы на разных интервалах профиля III-III (рис. 3). Контрастность отражающих границ, расположенных на разрезе выше горизонта с газогидратами, меньше, чем расположенных под ним, то есть наблюдается некоторое «осветление» разреза. «Осветление» рассматривается как следствие уменьшения акустической контрастности отложений за счет присутствия гидратов в них. Далее фрагментарно установлены горизонты, форма записи которых указывает на их соответствие зонам газогидратов. На этом профиле структуры осложнены многочисленными разрывными нарушениями, наблюдаются аномалии, связанные с грязевулканической деятельностью, наличием газа.

Выделение границ газогидратов по профилям (I-IX) и дальнейшая их обработка в программном комплексе Kingdom Software 2017 позволила построить карты залегания границ газогидратов по площади. На рис. 4, 5 приведены глубины залегания кровли и подошвы зон газогидратов. Путем вычитания значений первой карты из второй получены мощности отложений (рис. 6). В центральной и юго-западной частях карты выделяются несколько зон с высокими мощностями отложений. В этих частях карты мощности отложений достигают более чем до 400 м, на фоне более пониженных участков от 180 до 260 м. Максимальные значения мощностей наблюдаются на структурах Д-13, Д-12 и между структурами Д-10 и Д-12. По сейс-

мическим данным в этой зоне по кровле продуктивной толщи установлены разломы. Максимум также отмечен и в зоне структуры Д-44. Разломы установлены и на других структурах, однако мощности слоя здесь незначительные – от 100 до 260 м. Расчет объемов УВ газов газогидратов осуществлен для всей глубоководной части Южного Каспия, ограниченной изобатой 200 м.

Оценка объемов углеводородных газов

В результате интерпретации сейсмических временных разрезов, секущих глубоководную зону, выделены границы с интенсивными формами записи, указывавшие на границы аномальной зоны. Следует отметить, что степень заполнения порового пространства газогидратами по профилю неодинаковая, и этим обуславливается изменчивость в форме записи и интенсивности проявления газогидратов на профилях.

С целью оценки объемов газов в зонах газогидратов (GH) используется общепринятая формула:

$$GH = V \times \varnothing \times S_h \times FV,$$

где V – объем породы, определенный по данным сейсмических методов исследований; \varnothing – средняя пористость в зоне газогидратов; S_h – степень емкостного заполнения пористости газогидратов, FV – коэффициент расширения метана при разложении газогидрата (обычно принят как 160). Вводные и расчетные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчеты объемов УВ газов в зонах газогидратов

Table 1. Calculations of hydrocarbon gas volumes within gas hydrate zones

Площадь исследования Area of study	Объем породы, определенный по данным сейсмических методов исследований (V), m^3 Rock volume, determined by seismic research methods (V), m^3	Средняя пористость в зоне газогидратов (\varnothing) Average porosity in the gas hydrate zone (\varnothing)	Степень емкостного заполнения пористости газогидратов (S_h) Degree of capacitive filling of porosity of gas hydrates (S_h)	Коэффициент расширения метана при разложении газогидрата (FV) Coefficient of methane expansion during decomposition of gas hydrate (FV)	Объем газа (GH), m^3 Gas volume (GH), m^3
Общая General	$6,99365 \cdot 10^{12}$	0,20	0,036	160	$8,06 \cdot 10^{12}$

Следует отметить, что средняя величина пористости в зоне газогидратов была занижена на 50 %, что позволит более обосновано подойти к изучению объемов УВ газа газогидратов. S_h -значения выбраны и использованы исходя из анализа результатов, полученных на двух скоплениях газогидратов – Боздаг и Элм, а также из анализа данных [1, 2, 4, 38]. Значение S_h для глин составляет 0,036. Расчеты произведены для всей глубоководной зоны, объем пород которой составляет $6,99365 \cdot 10^{12}$. Как видно

из приведенных расчетов суммарные объемы газа, рассчитанные для изучаемой площади отложений, составляют 8,06 трил. m^3 газа.

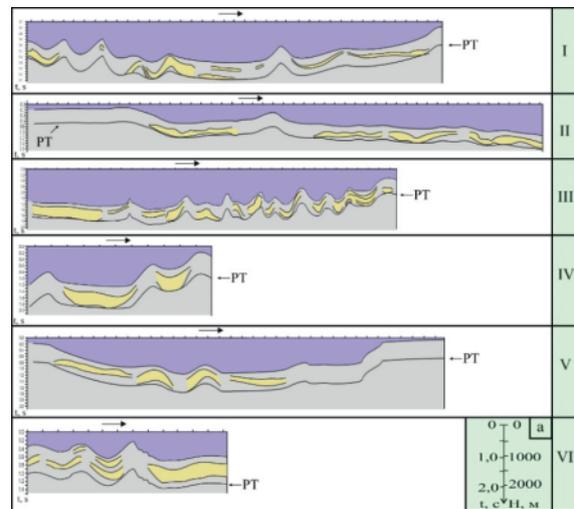


Рис. 3. Результаты интерпретации сейсмических данных с выделением зон газогидратов (желтый фон), VI а – скоростная кривая (приблизительно)

Fig. 3. Results of interpretation of seismic data with the identification of gas hydrate zones (yellow background), VI а – TD conversion (approximately)

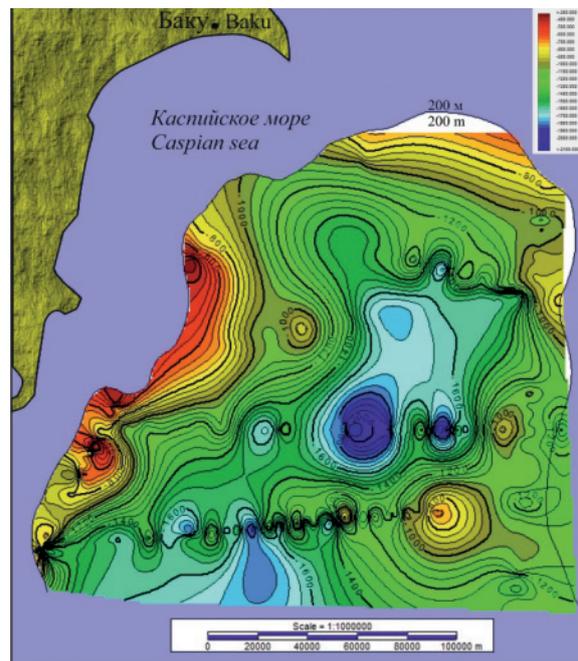


Рис. 4. Карта верхней границы зоны газогидратов в пределах Южного Каспия

Fig. 4. Map of the upper boundary of the gas hydrate zone within the South Caspian

Также рассчитан объем газогидратов, содержащихся в породе в пределах структур. По карте нефтяных залежей и структур, составленной Государственной Нефтяной Компанией Азербайджанской Республики [8], рассчитаны размеры всех глубоководных структур глубоководной части Юж-

ного Каспия. Объем пород рассчитывался по данным мощностей газогидратов, выявленных в зонах расположения структур (рис. 7), установленных по сейсмическим данным. Результаты расчетов занесены в табл. 2. Расчеты произведены для всей глубоководной зоны, объем пород которой составляет $6,99365 \cdot 10^{12}$, в то время как общий объем пород в зоне расположения структур $1,25159 \cdot 10^{12}$. Ранжирование данных по объемам в пределах структур (рис. 7) показало, что в 10 первых структурах: 1) Д-11; 2) Д-60; 3) Д-10; 4) Д-28; 5) Д-25; 6) Д-16; 7) Д-41; 8) Д-19; 9) Д-13; 10) Д-71 содержится $6,12 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$ газа, в то время как для всех остальных 46 структур объем составляет $6,40 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$ газа. Исходя из сопоставления различных данных установлено, что многие из этих структур осложнены разломами, выделеными по кровле продуктивной толщи.

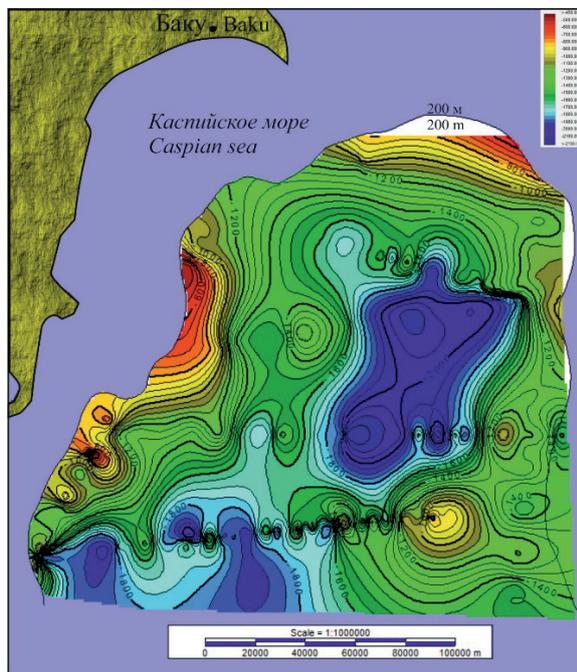


Рис. 5. Карта нижней границы зоны газогидратов в пределах Южного Каспия

Fig. 5. Map of the lower boundary of the gas hydrate zone within the South Caspian

Исходя из вышеизложенного в глубоководной части Южного Каспия выделяются две перспективно-газогидратные зоны:

- высокоперспективная зона в южной части (I);
- перспективная зона в северной глубоководной части (II).

Перечисленные зоны накопления газогидратов обеспечат энергетическую безопасность Азербайджана на многие годы.

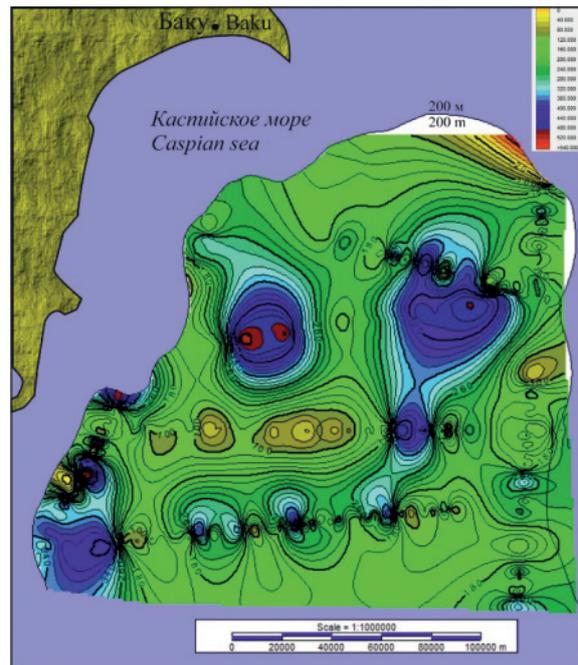


Рис. 6. Карта мощностей зоны газогидратов в пределах Южного Каспия

Fig. 6. Map of thicknesses of gas hydrate zone within the South Caspian

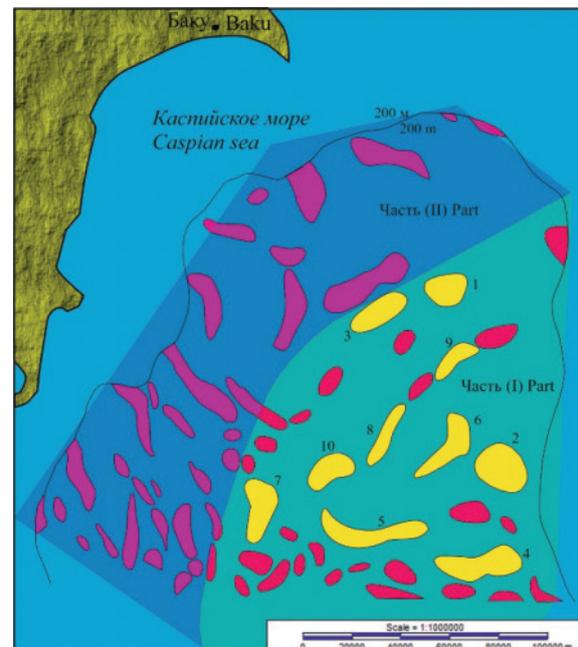


Рис. 7. Карта распределения объемов газа по площади

Fig. 7. Map of gas volumes distribution by area

Таблица 2. Расчет объемов УВ газов в пределах нефтяных и газовых месторождений

Table 2. Calculations of hydrocarbon gas volumes within oil and gas fields

Месторождения Oil and gas fields	Объем породы, Rock volume (V), 10 ⁶ m ³	$GH=V \times \varnothing \times S_h \times FV$ $\varnothing=0,20, S_h=0,0036$ $FV=160, 10^6 \text{ m}^3$
D-2	32958,4405	37968,12346
D-10	60807,7944	70050,57915
D-1	27785,1855	32008,5337
D-4	7978,9601	9191,762035
D-6	21559,7154	24836,79214
D-7	6358,1219	7324,556429
D-11	75759,1614	87274,55393
D-12	33115,5981	38149,16901
D-13	41041,4154	47279,71054
D-14	22273,9195	25659,55526
D-15	19311,2966	22246,61368
D-16	48512,3787	55886,26026
D-17	5566,6143	6412,739674
D-18	11635,6220	13404,23654
D-19	41819,3852	48175,93175
D-20	7760,4542	8940,043238
D-21	26504,8346	30533,56946
D-23	20437,0597	23543,49277
D-24	6636,4740	7645,218048
D-25	49283,2461	56774,29951
D-26	5446,3951	6274,247155
D-27	5016,3230	5778,804096
D-28	55471,8664	63903,59009
D-28	13173,7810	15176,19571
D-29	11913,2817	13724,10052
D-35	35471,2944	40862,93115
D-37	8713,2820	10037,70086
D-39	12626,9149	14546,20596
D-40	7955,3805	9164,598336
D-41	48025,2394	55325,07579
D-42	13417,0433	15456,43388
D-43	7201,4820	8296,107264
D-44	15755,2266	18150,02104
D-45	5450,9067	6279,444518
D-46	4603,0470	5302,710144
D-47	3252,1998	3746,53417
D-50	11728,8915	13511,68301
D-52	6126,5750	7057,8144
D-53	2084,4478	2401,283866
D-55	6747,4352	7773,04535
D-56	8997,5932	10365,22737
D-58	8253,3560	9507,866112
D-59	13593,2846	15659,46386
D-60	71139,4168	81952,60815
D-61	10627,9879	12243,44206
D-62	17334,8249	19969,71828
D-64	11846,5955	13647,27802
D-65	2641,5269	3043,038989
D-66	1691,9655	1949,144256
D-67	4998,2340	5757,965568
D-68	3793,5570	4370,177664
D-69	5097,3253	5872,118746
D-71	38960,1687	44882,11434
D-72	5726,2312	6596,618342
D-74	12360,4016	14239,18264
D-38	22100,8823	25460,21641

Выводы

Несмотря на большой фактический материал, имеющийся в различных организациях, верхняя часть разреза глубоководных отложений Южного Каспия с точки зрения поисков газогидратов является наименее изученной и описанной в литературе зоной. Анализ опубликованных и неопубликованных материалов по газогидратам Каспийского моря показал, что в основном все работы базируются лишь на изучении скопления газогидратов Элм, Боздаг, площади Абшерон, а также термодинамических факторах региона с целью определения возможной зоны их скопления. Следует отметить, что по сейсмическим данным проведены исследования только для структуры Абшерон.

При изучении газогидратов глубоководных отложений Южного Каспия использованы 17 региональных сейсмических профилей и данные термодинамики региона. По двум площадям Южного Каспия использованы данные скоростного анализа.

Анализ термодинамических данных показал, что в пределах Южного Каспия газогидраты могут быть установлены в интервале 0,2–2,2 с, выбранном для последующей интерпретации. Интерпретация данных производилась с помощью лицензионного программного комплекса Kingdom Suite 2017 и по признакам выделения зон газогидратов на сейсмических записях отражающего сейсмического горизонта BSR, а также ярких пятен. Перевод сейсмического материала из временного разреза в глубинный осуществлялся с помощью глупинно-временной диаграммы.

В результате интерпретации сейсмических временных разрезов, секущих глубоководную зону, выделены границы с интенсивными формами записи, указывающими на аномальность этих границ. Следует отметить, что степень заполнения порового пространства газогидратами по профилю различная, и этим обуславливается изменчивость в форме записи и интенсивности проявления газогидратов на профилях.

Расчеты произведены для всей глубоководной зоны, объем пород которой составляет $6,99365 \cdot 10^{12}$. Суммарные объемы газа, рассчитанные для изучаемой площади, составляют 8,06 трил м³ газа. Также рассчитан объем газогидратов, содержащихся в породе в пределах структур. Ранжирование данных по объемам показало, что в южной части Каспия содержится максимальное количество газа.

Исходя из вышеизложенного в глубоководной части Южного Каспия выделяются две перспективно-газогидратные зоны: высокоперспективная зона в южной части; перспективная зона в северной глубоководной части.

Перечисленные зоны накопления газогидратов обеспечат энергетическую безопасность Азербайджана на многие годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусейнов Р.А., Дадашев Ф.Г. Углеводородные газы Каспийского моря. – Баку: Нафта-Пресса, 2000. – 128 с.
2. Подводногрязевулканический тип скоплений газовых гидратов / Г.Д. Гинсбург, И.С. Грамберг, И.С. Гулиев, Р.А. Гусейнов, А.А. Дадашев, В.Л. Иванов, А.Г. Кротов, Ч.С. Мурадов, В.А. Соловьев, Е.В. Телепнев // Доклады Академии Наук СССР. – 1988. – Т. 300. – № 2. – С. 416–418.
3. Muradov Ch.S. The Area of formation of the South Caspian gas hydrates // South-Caspianbasin: geology, geophysics, oil and gas content. – Baku: Nafta-Press, 2004. – P. 322–332.
4. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. – 193 с.
5. Diaconescu C.S., Kieckhefer R.M., Knapp J.H. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin Azerbaijan // Marine and Petroleum Geology. – 2001. – V. 18. – P. 209–221.
6. Панахов Р.А., Адуллаев Э.А., Новрузова С.Г. Газовые гидраты. – Баку: Элм, 2012. – 298 с.
7. Хəзəр дənizinin Aþseron arxipelagı və Bakı arxipelagının şimal hissəsində Azərbaycan sektorunda kəsilmiş üst hissəsinin qazlılığı və dəniz dibi qaz çıxışlarının (qaz-hidratlar) öyrənilməsi məqsədilə geoloji-geofiziki və qazma məlumatlarının ümumiləşdirilməsi. – Bakı: ARDNŞ, 2012. – 215 s.
8. Геология Азербайджана. Нефть и газ / под ред. Ак.А. Али-заде. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2008. – Т. VII. – 380 с.
9. Геология Азербайджана. Гидрогеология и инженерная геология / под ред. Ак.А. Али-заде. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2008. – Т. VIII. – 380 с.
10. Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г. Полетаев А.В. Изотопы углеводородных газов Азербайджана. – Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2013. – 107 с.
11. Методология изучения и освоения месторождения Булладениз / под ред. Ак.А. Али-заде. – Баку: Национальная Академия Наук Азербайджана, Институт глубинных проблем, 1995. – 138 с.
12. Guliyev I.S., Levin L.E., Fedorov D.L. Hydrocarbons potential of the Caspian region (System Analysis). – Baku: Nafta-Press, 2003. – 120 p.
13. South Caspian Basin project. Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences (GIA), Azerbaijan research Institute of Geophysics (SOCAR), Earth Sciences and Resources Institute of the South Carolina (ESRI). – 1995. – 171 p.
14. South-Caspian Basin: geology, geophysics, oil and gas content / ed. by A.A. Ali-Zadeh. – Baku: Nafta-Press, 2004. – 333 p.
15. Geothermal Atlas of Azerbaijan. Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences / Eds. A.A. Ali-Zadeh, S.A. Aliyev. – 2001. – 151 p.
16. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е. Газогидраты морей и океанов – источник углеводородов будущего. – М.: ООО ИРЦ Газпром, 2009. – 415 с.
17. Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – № 2. – P. 1–17.
18. Naresh Kumar Thakur, Sanjeev Rajput. Exploration of Gas Hydrates Geophysical Techniques. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 281 p.
19. Полетаев А.В., Полетаева Е.В. Изученность диаграмм гетерогенного равновесия в координатах давления и температуры: гидратообразования // Перспективы развития научного знания в XXI веке. Экономика России: проблемы, тенденции, перспективы. – Тамбов: ИД ТГУ, 2015. – Вып. 4. – С. 104–111.
20. Sloan D.E., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 721 p.
21. Bangs N.L.B., Hornbach M.J., Berndt Ch. The mechanics of intermittent methane venting at South Hydrate Ridge inferred from 4D seismic surveying // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – V. 310. – P. 105–112.
22. Kalachand Sain, Harsh Gupta. Gas hydrates in India: Potential and development. – India: Gondwana Research, 2012. – P. 112–131.
23. Hamidreza Yarveicy, Mohammad M. Ghiasi, Amir H. Mohammadi. Determination of the gas hydrate formation limits to isenthalpic Joule-Thomson expansions // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – V. 132. – P. 208–214.
24. Geophysical characterization of a fine-grained gas hydrate reservoir in the Shenhu area, northern South China Sea: Integration of seismic data and downhole logs / Jiliang Wang, Shiguo Wu, Xiu Kong, Qingping Li, Jianxin Wang, Rong Ding // Marine and Petroleum Geology. – 2018. – V. 92. – P. 895–903.
25. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L., The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – V. 118. – P. 455–461.
26. Şükri Merey, Sotirios Nik Longinos. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2018. – V. 52. – P. 248–266.
27. Lorenson Th.D., Collett T.S. National Gas Hydrate Program Expedition 01 offshore India; gas hydrate systems as revealed by hydrocarbon gas geochemistry // Marine and Petroleum Geology. – 2018. – V. 92. – P. 477–492.
28. Estimation of seismic velocities and gas hydrate concentrations: a case study from the Shenhu area, northern South China Sea/ Jie Liu, Jianzhong Zhang, Fei Ma, Ming Wang, Yunbao Sun // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 88. – P. 225–234.
29. High-resolution seismic characterization of the gas and gas hydrate system at Green Canyon 955, Gulf of Mexico, USA / S.S. Haines, P.E. Hart, T.S. Collett, W. Shedd, M. Frye, P. Weimer, R. Boswell // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 82. – P. 220–237.
30. Zijian Zhang, Wright Ch.S. Quantitative interpretations and assessments of a fractured gas hydrate reservoir using three-dimensional seismic and LWD data in Kutei basin, East Kalimantan, offshore Indonesia // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 84. – P. 257–273.
31. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – V. 118. – P. 455–461.
32. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry / Hao Xu, Wen Zhou, Qian Cao, Christopher Xiao, Qiumei Zhou, Haotian Zhang, Yeyu Zhang // Mar. Pet. Geol. – 2017. – V. 89. – P. 47–57.
33. Seismic evidence and formation mechanism of gas hydrates in the Zhongjiannan Basin, Western margin of the South China Sea / Yintao Lu, Xiwu Luan, Fuliang Lyu, Bin Wang, Zhili Yang, Taotao Yang, Genshun Yao // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 84. – P. 274–288.
34. Genetic types of gas hydrates in China/ Jinxing Dai, Yunyan Ni, Shipeng Huang, Weilong Peng, Wenxue Han, Deyu Gong, Wei Wei // Petroleum Exploration and Development. – 2017. – V. 44. – P. 887–898.
35. Hydrocarbon source for oil and gas indication associated with gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China / Bin Cheng, Jianbing Xu, Zhenquan Lu, Yonghong Li, Weichao Wang, Shan Yang, Hu Liu, Ting Wang, Zewen Liao // Mar. Pet. Geol. – 2017. – V. 89. – P. 202–215.
36. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: ore water geochemistry and numerical model constraints/ Yu Hu, Min Luo, Linying Chen, Qiany-

- ong Liang, Dong Feng, Jun Tao, Shengxiong Yang, Duofu Chen // Journal of Asian Earth Sciences. – 2018. – V. 44. – P. 2–15.
37. Contribution of thermogenic organic matter to the formation of biogenic gas hydrate: Evidence from geochemical and microbial characteristics of hydrate-containing sediments in the Taixinan Basin, South China Sea / Junli Gong, Xiaoming Sun, Li Xu, Hongfeng Lu // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 80. – P. 432–449.
38. Frye M., Shedd W., Boswell R. Gas hydrate resource potential in the Terrebonne Basin, Northern Gulf of Mexico // Marine and Petroleum geology. – 2011. – V. 34. – P. 1–19.

Поступила 18.09.2018 г.

Информация об авторах

Полетаев А.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института нефти и газа Национальной Академии Наук Азербайджана.

Полетаева Е.В., доктор философии по геологии и минералогии, ведущий научный сотрудник Института нефти и газа Национальной Академии Наук Азербайджана.

UDK 550.3, 550.31

EVALUATION OF VOLUME OF GAS HYDRATE HYDROCARBON GASES WITHIN AZERBAIJAN SECTOR OF SOUTHERN CASPIAN ON SEISMIC DATA

Alexander V. Poletaev¹,
avo1@mail.ru

Elena V. Poletaeva¹,
yelenapv@mail.ru

¹ National Academy of Sciences of Azerbaijan,
9, F. Amirov street, Baku, AZ1000, Azerbaijan.

The relevance of the research is in studying the upper part of the section of Southern Caspian deep part to distinguish gas hydrate zones by seismic data, to evaluate their thickness as well as calculation of gas hydrate gas volumes. The study of gas hydrates in the South Caspian is necessary for reliable assessment of energy potential of hydrocarbon gases in Azerbaijan. The results of the study of gas hydrates can also be applied to assess the role of gas hydrates in the near-surface layers of the geosphere, especially in connection with their possible impact on ecology of the Caspian Sea, the region and global climate change.

The aim of the research is to identify and estimate the volumes of hydrocarbon gases of gas hydrates of the deep-water part of the South Caspian by seismic data.

The object of the research – 17 regional seismic profiles and data on thermodynamics of the region. When interpreting seismic profiles the authors have emphasized the identification of horizons containing gas hydrates.

Research methods are based on the presence of a direct relationship between the features of the geological structure of the gas hydrate zones and distribution of physical parameters in the medium. Anomalous changes in the seismic characteristics of waves can serve as indicators of gas hydrate at a time section: amplitude, frequency, phase, velocity of longitudinal and transverse waves. The presence of the reflecting seismic horizon BSR, as well as bright spots on the seismic records is widely used seismic attribute of gas hydrate. All the time sections are interpreted according to these criteria and the upper and lower boundaries of the zones with reflections characteristic of the gas hydrate zones are established. The data were interpreted using the licensed software package Kingdom Suite 2017.

As a result of the research, the authors constructed the maps of the lower and upper boundaries of the gas hydrate zones, and calculated the thickness of the deposits containing gas hydrates. The rock volumes determined by seismic data enabled to calculate the volumes of hydrocarbon gases contained in gas hydrates. The maximum volume of gas in the investigated zone is $8,06 \cdot 10^2$ of gas. The volume of gas hydrates contained in the rock within the structures was calculated as well. Ranking of the data by volume showed that the southern part of the Caspian contains the maximum amount of gas. Proceeding from the above, two perspective-gas hydrate zones can be distinguished in the deep-water part of the South Caspian: highly prospective zone in the southern part; prospecting zone in the northern deep-water part. These gas hydrate accumulation zones will ensure the energy security of Azerbaijan for many years.

Key words:

Gas hydrates, seismic profiles, estimation, gas, South Caspian, hydrocarbon.

REFERENCES

- Guseynov R.A., Dadashev F.G. *Uglevodorodnye gazy kaspyskogo morya* [Hydrocarbon gases of the Caspian Sea]. Baku, Nafta-Press, 2000. 128 p.
- Ginsburg G.D., Gramberg I.S., Guliev I.S., Guseynov R.A., Dadashev A.A., Ivanov V.L., Krotov A.G., Muradov Ch.S., Solovov V.A., Telepnev E.V. *Podvodnogryazevulkanicheskiy tip skopleniy gazovykh gidratov* [Subsea mud volcanoes type of the gas hydrate fields]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1988, vol. 300, no. 2, pp. 416–418.
- Muradov Ch.S. The Area of formation of the South Caspian gas hydrates. *South-Caspian basin: geology, geophysics, oil and gas content*. Baku, Publishing House Nafta-Press, 2004. pp. 322–332.
- Ginsburg G.D., Solovov V.A. *Submarinnye gazovye gidraty* [Submarine gas hydrates]. St. Petersburg, VNI Okeangeologiya Publ., 1994. 199 p.
- Diaconescu C.C., Kieckhefer R.M., Knapp J.H. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, vol. 18, pp. 209–221.
- Panakhov R.A., Adullaev E.A., Novruzova S.G. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Baku, Elm Publ., 2012. 298 p.
- Xəzər dənizinin Abşeron arxipelağı və Bakı arxipelağının şimal hissəsində Azərbaycan sektorunda kəsilmiş üst hissəsinin qazlılığı və dəniz dibi qaz çıxışlarının (qaz-hidratlar) öyrənilməsi məqsədilə geoloji-geofiziki və qazma məlumatlarının ümumiləşdirilməsi* [Gas hearing capacity in upper part of section and sea bottom gas shows (gas hydrates) in Absheron archipelago and northern part of Baku archipelago of Azerbaijan sector Caspian Sea with aims geological, geophysical and drilling data collection]. Baku, SOCAR Publ., 2012. 215 p.
- Geologiya Azerbaydzhana* [Geology of Azerbaijan]. Tom VII. Nef-tigaz. Vol. VII. Oil and gas]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press Publ. house, 2008. 380 p.
- Geologiya Azerbaydzhana*. Tom VIII. Hidrogeologiya i inzhenernaya geologiya [Hydrogeology and engineering geology. Vol. VIII. Hydrogeology and engineering geology]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press, 2008. 380 p.
- Guliev I.S., Dadashev F.G. Poletaev A.V. *Izotopy uglevodorodnykh gazov Azerbaydzhana* [Isotopes of hydrocarbon gases of Azerbaijan]. Baku, Nafta-Press, 2013. 107p.
- Metodologiya izucheniy ai osvoeniya mestorozhdeniya Bulla-Deniz* [Methodology of study and developing the Bulla-Deniz field, the National Academy of Sciences of Azerbaijan]. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, National Academy of Sciences of Azerbaijan, the Institute of Deep Problems, 1995. 138 p.
- Guliyev I.S., Levin L.E., Fedorov D.L. *Hydrocarbons potential of the Caspian region (System Analysis)*. Baku, Nafta-Press, 2003. 120. p.

13. South Caspian Basin project. *Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences (GIA), Azerbaijan research Institute of Geophysics (SOCAR), Earth Sciences and Resources Institute of the South Carolina (ESRI)*. 1995. 171 p.
14. *South-Caspian Basin: geology, geophysics, oil and gas content*. Ed. by A.A. Ali-Zadeh. Baku, Nafta-Press, 2004. 333 p.
15. *Geothermal Atlas of Azerbaijan. Geological Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences*. Eds. A.A. Ali-Zadeh, S.A. Aliyev. 2001. 151 p.
16. Dmitrievskiy A.N., Balanyuk I.E. *Gazogidraty Morey i Okeanov – Istochnik Uglevodorodov Budushchego* [Gas hydrates of the sea and Ocean – the future hydrocarbon source]. Moscow, IRTs GAZPROM Publ., 2009. 416 p.
17. Makogon Yu.F. Gas hydrates. History of study and perspectives of development. *Geology and mineral resources of the world ocean*, 2010, no. 2, pp. 1–17. In Rus.
18. Naresh Kumar Thakur, Sanjeev Rajput. *Exploration of Gas Hydrates Geophysical Techniques*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011. 281 p.
19. Poletaev A.V., Poletaeva E.V. Izuchennost diagram geterogenno-ravnovesiya v koordinatakh davleniya i temperatury: gidrato-obrazovaniya [Study of heterogenous equilibrium in pressure and temperature coordinates: formation of hydrates]. *Perspektivy razvitiya nauchnogo znaniya V XXI veke. Ekonomika Rossii: problema, tendentsii, perspektivy* [Perspective of scientific knowledge development in the XXI century. Russian economic: problems, tendencies, perspectives]. Tambov, TSU Publ. house, 2015. Iss. 4, pp. 104–111.
20. Sloan D.E., Koh C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed. Boca Raton, CRC Press, 2007. 721 p.
21. Bangs N.L.B., Hornbach M.J., Berndt Ch. The mechanics of intermittent methane venting at South Hydrate Ridge inferred from 4D seismic surveying. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, vol. 310, pp. 105–112.
22. Kalachand Sain, Harsh Gupta. *Gas hydrates in India: Potential and development*. India, Gondwana Research, 2012. pp. 112–131.
23. Hamidreza Yarveicy, Mohammad M. Ghiasi, Amir H. Mohammadi. Determination of the gas hydrate formation limits to isenthalpic Joule-Thomson expansions. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, vol. 132, pp. 208–214.
24. Jiliang Wang, Shiguo Wu, Xiu Kong, Qingping Li, Jianxin Wang, Rong Ding. Geophysical characterization of a fine-grained gas hydrate reservoir in the Shenhu area, northern South China Sea: Integration of seismic data and down hole logs. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 92, pp. 895–903.
25. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L. The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 118, pp. 455–461.
26. Şükrü Meray, Sotirios Nik Longinos. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, vol. 52, pp. 248–266.
27. Lorenson Th.D., Collett T.S. National Gas Hydrate Program Expedition 01 offshore India; gas hydrate systems as revealed by hydrocarbon gas geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 92, pp. 477–492.
28. Jie Liu, Jianzhong Zhang, Fei Ma, Ming Wang, Yunbao Sun. Estimation of seismic velocities and gas hydrate concentrations: a case study from the Shenhu area, northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 88, pp. 225–234.
29. Haines S.S., Hart P.E., Collett T.S., Shedd W., Frye M., Weimer P., Boswell R. High-resolution seismic characterization of the gas and gas hydrate system at Green Canyon 955, Gulf of Mexico, USA. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 82, pp. 220–237.
30. Zijian Zhang, Wright Ch.S. Quantitative interpretations and assessments of a fractured gas hydrate reservoir using three-dimensional seismic and LWD data in Kutei basin, East Kalimantan, offshore Indonesia. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 84, pp. 257–273.
31. Musakaev N.G., Khasanov M.K., Borodin S.L., The mathematical model of the gas hydrate deposit development in permafrost. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 118, pp. 455–461.
32. Hao Xu, Wen Zhou, Qian Cao, Christopher Xiao, Qiumei Zhou, Haotian Zhang, Yeyu Zhang. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry. *Mar. Pet. Geol.*, 2017, vol. 89, pp. 47–57.
33. Yintao Lu, Xiwu Luan, Fuliang Lyu, Bin Wang, Zhili Yang, Taotao Yang, Genshun Yao. Seismic evidence and formation mechanism of gas hydrates in the Zhongjiannan Basin, Western margin of the South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 84, pp. 274–288.
34. Jinxing Dai, Yunyan Ni, Shipeng Huang, Weilong Peng, Wenxue Han, Deyu Gong, Wei Wei. Genetic types of gas hydrates in China. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, vol. 44, pp. 887–898.
35. Bin Cheng, Jianbing Xu, Zhenquan Lu, Yonghong Li, Weichao Wang, Shan Yang, Hu Liu, Ting Wang, Zewen Liao. Hydrocarbon source for oil and gas indication associated with gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China. *Mar. Pet. Geol.*, 2017, vol. 89, pp. 202–215.
36. Yu Hu, Min Luo, Linying Chen, Qianyong Liang, Dong Feng, Jun Tao, Shengxiang Yang, Duofu Chen. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: ore water geochemistry and numerical model constraints. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, vol. 44, pp. 2–15.
37. Junli Gong, Xiaoming Sun, Li Xu, Hongfeng Lu. Contribution of thermogenic organic matter to the formation of biogenic gas hydrate: Evidence from geochemical and microbial characteristics of hydrate-containing sediments in the Taixinan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 80, pp. 432–449.
38. Frye M., Shedd W., Boswell R. Gas hydrate resource potential in the Terrebonne Basin, Northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum geology*, 2011, vol. 34, pp. 1–19.

Received: 18 September 2019.

Information about the authors

Alexander V. Poletaev, Cand. Sc., leading researcher Oil and Gas Institute of National Academy of Sciences of Azerbaijan.

Elena V. Poletaeva, Dr. Sc., leading researcher Oil and Gas Institute of National Academy of Sciences of Azerbaijan.

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 22.10.2018. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,96. Уч.-изд. л. 17,15.
Заказ 224-18. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ