ISSN 2500-1019

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 335, № 12, 2024

Издается с 1903 г.

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY GEO ASSETS ENGINEERING

Volume 335, no. 12, 2024
Published since 1903

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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

ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 335, № 12, 2024

Издательство
Томского политехнического университета
2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленеков О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеенко 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)
Зюзев А.М., д-р техн. наук (Россия)
Третьяк А.Я., д-р техн. наук (Россия)
Арбузов С.И., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Ковалев В.З., д-р техн. наук (Россия)
Романенко С.В., д-р хим. наук (Россия)
Кирьянова Л.Г., канд. филос. наук (Россия)
Строкова Л.А., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Мазуров А.К., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Мостовщиков А.В., д-р техн. наук (Россия)
Хакимьянов М.И., д-р техн. наук (Россия)
Боярко Г.Ю., д-р экон. наук, канд. геол.-минерал. наук (Россия)
Стрижак П.А., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Мин Р.С., д-р хим. 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, 2024

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

Учредителем является Томский политехнический университет.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор) – Свидетельство ПИ № ФС 77-65008 от 04.03.2016 г.

ISSN (print) – 2500-1019
ISSN (on_line) – 2413-1830

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

Журнал представляет интерес для геологов, химиков, технологов, физиков, экологов, энергетиков, специалистов по хранению и транспортировке энергоресурсов, ИТ-специалистов, а также ученых других смежных областей.

Тематические направления журнала «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов»:

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY

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

BULLETIN
OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
GEO ASSETS ENGINEERING

Volume 335, № 12, 2024

Tomsk Polytechnic University Publishing House
2024

EDITORIAL BOARD

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
Belozerov V.B., Dr. Sc. (Russia)
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., PhD (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
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)
Tretiak A.Ya., Dr. Sc. (Russia)
Arbuzov S.I., Dr. Sc. (Russia)
Kovalev V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Romanenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., Cand. Sc. (Russia)
Strokova L.A., Dr. Sc. (Russia)
Mazurov A.K., Dr. Sc. (Russia)
Mostovshchikov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Khakimyanov M.I., Dr. Sc. (Russia)
Boyarko G.Yu., Dr. Sc., Cand. Sc. (Russia)
Strizhak P.A., Dr. Sc. (Russia
Min R.S., Dr. Sc.(Russia))
Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

© Tomsk Polytechnic University, 2024

AIMS AND SCOPES

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

The journal was founded in 1903.

The journal is registered internationally (ISSN 2413-1830) and nationally (Certificate PE no. FM 77-65008, March 04, 2016 from the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media (Roskomnadzor)).

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

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

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

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

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

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ | **CONTENTS**

Методика расчета динамических нагрузок в плунжерных глубинных насосах для добычи нефти
Уразаков К.Р., Горбунов Д.Д. — 7

Влияние термообработки на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти
Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Чеканцева Л.В. — 18

Влияние алюминиевой пудры на эффективность депарафинизации дизельного топлива центрифугированием
Яковлев Н.С., Жданович М.Ф., Агаев С.Г., Савченков А.Л. — 29

Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов
Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. — 38

Технологии улавливания и хранения углекислого газа при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства
Филимонова А.А., Гиззатуллин А.Р., Власова А.Ю., Чичирова Н.Д. — 48

Математическое моделирование перфорированного пода сталеплавильного агрегата непрерывного действия
Строгонов К.В., Бурмакина А.В., Львов Д.Д., Бастынец А.К., Мурашов В.А. — 59

Сравнительный анализ численного моделирования методов интенсификации притока к скважине, включая соляно-кислотную обработку
Бычков Д.А., Зятиков П.Н. — 72

Технология геоструктурного прогноза золоторудных проявлений на примере участка Верхояно-Колымской складчатой системы (Баягское рудное поле, Якутия)
Мовчан И.Б., Яковлева А.А., Садыкова З.И., Мединская Д.К., Гоглев Д.А. — 81

Инженерный метод оценки температуры и динамики ее изменения при отоплении помещения системой на основе газового инфракрасного излучателя
Борисов Б.В., Вяткин А.В., Максимов В.И., Нагорнова Т.А. — 99

Качественные характеристики и причины окраски аподоломитового нефрита Воймаканского месторождения, Средне-Витимская горная страна
Кислов Е.В., Гончарук И.С., Николаев А.Г., Вагизов Ф.Г., Вантеев В.В., Хасанова Н.М. — 107

Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1)
Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Чередниченко К.А., Вишневич А.С., Мин Р.С. — 124

Влияние хинолина на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа
Корнеев Д.С., Савченко А.С., Бутырин Р.И., Кульков, М.Г. Певнева Г.С. — 138

Влияние выхода жидких продуктов на длительность процесса СВЧ-пиролиза
Калинич И.К., Астафьев А.В., Мостовщиков А.В., Табакаев Р.Б. — 149

Calculation method of dynamic loads in plunger deep-well pumps for oil production
Urazakov K.R., Gorbunov D.D. — 7

Heat treatment impact on structural-rheological properties of high-parafin oil
Yudina N.V., Loskutova Yu.V., Chekantseva L.V. — 18

Aluminum powder impact on the efficiency of diesel fuel dewaxing by centrifugation
Yakovlev N.S., Zhdanovich M.F., Agaev S.G., Savchenkov A.L. — 29

Chemical thermodynamics of fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste
Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V. — 38

Technologies for capturing and storing carbon dioxide during conversion, use of fuel and gaseous waste from energy production
Filimonova A.A., Gizzatullin A.R., Vlasova A.Yu., Chichirova N.D. — 48

Mathematical modeling of a perforated continuous steel-smelting unit
Strogonov K.V., Burmakina A.V., Lvov D.D., Bastynets A.K., Murashov V.A. — 59

Comparative analysis of numerical modeling of methods for intensifying inflow to the well, including hydrochloric acid treatment
Bychkov D.A., Zyatikov P.N. — 72

Technology for geostructural forecasting of gold ore occurrences using the example of a section of the Verkhoyansk-Kolyma fold system (Bayag ore field, Yakutia)
Movchan I.B., Yakovleva A.A., Sadykova Z.I., Medinskaia D.K., Goglev D.A. — 81

Engineering method of assessing temperature and the dynamics of temperature change in the premise heated by a system based on a gas infrared heater
Borisov B.V., Vyatkin A.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A. — 99

Qualitative characteristics and color causes of dolomite type nephrite, Voimakan deposit, Meadle-Vitim mountain country
Kislov E.V., Goncharuk I.S., Nikolaev A.G., Vagizov F.G., Vanteev V.V., Khasanova N.M. — 107

Characteristics of fuel oil from the Krapivinskoe field (Part 1)
Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Vishnevich A.S., Min R.S. — 124

Quinoline impact on composition, structure and aggregative stability of asphaltenes from heavy oil of different chemical types
Korneev D.S., Savchenko A.S., Butyrin R.I., Kulkov M.G., Pevneva G.S. — 138

Effect of the yield of liquid products on microwave pyrolysis duration
Kalinich I.K., Astafev A.V., Mostovshchikov A.V., Tabakaev R.B. — 149

Распределение воздуха для снижения выбросов оксидов азота в топке котла с тангенциальной схемой сжигания
Гиль А.В., Мальцев К.И., Абрамов Н.В., Пузырев С.А., Заворин А.С.
161

Air distribution to reduce nitrogen oxide emissions in the furnace of a boiler with tangential combustion scheme
Gil A.V., Maltsev K.I., Abramov N.V., Puzyrev S.A., Zavorin A.S.
161

Связь химического и изотопного состава природных вод с новейшей тектонической структурой в районе оз. Глубокое (Московская область)
Глухова С.А., Харитонова Н.А., Ермаков А.В.
173

Relationship between the chemical and isotopic composition of natural waters and the newest tectonic structure in the area of Lake Glubokoe (Moscow region)
Glukhova S.A., Kharitonova N.A., Ermakov A.V.
173

Количественная оценка пузырькового метана, достигающего приводных слоев атмосферы в Арктике
Черных Д.В., Космач Д.А., Шахова Н.Е., Саломатин А.С., Салюк А.Н., Доманюк А.В., Спивак Э.А., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Красиков В.А., Ананьев Р.А., Семилетов И.П.
184

Quantification of bubble methane reaching atmosphere in the Arctic
Chernykh D.V., Kosmach D.A., Shakhova N.E., Salomatin A.S., Salyuk A.N., Domaniuk A.V., Spivak E.A., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Krasikov V.A., Ananiev R.A., Semiletov I.P.
184

Прогнозирование электропотребления на основе метода главных компонент (PCA)
Рахмонов И.У., Ниёзов Н.Н., Ушаков В.Я., Курбонов Н.Н., Нажимова А.М.
198

Forecasting electricity consumption using the Principal Component Analysis method
Rakhmonov I.U., Niyozov N.N., Ushakov V.Ya., Kurbonov N.N., Najimova A.M.
198

Impact of substrate gradient on start-up of partial nitritation-anammox process
Kosgey K., Kiambi S.L.
210

Влияние градиента субстрата на запуск частичного нитрования-анаммокс
Косгей К., Киамби С.Л.
210

Комплексный подход к определению эффективности системы поддержания пластового давления в карбонатных коллекторах
Исаев А.А., Левитина Е.Е.
220

Integrated approach to determining the effectiveness of the reservoir pressure maintenance system in carbonate reservoirs
Isaev A.A., Levitina E.E.
220

Классифицирование торфов по чувствительности к механическим техногенным воздействиям
Крамаренко В.В., Молоков В.Ю.
231

Peat classification by sensitivity to mechanical technogenic impacts
Kramarenko V.V., Molokov V.Yu.
231

Эколого-экономически эффективный способ утилизации фторангидрита
Федорчук Ю.М., Леонова Л.А., Солодов Е.В., Губа Э.А.
244

Eco-economically effective method of fluorangydrite utilization
Fedorchuk Yu.M., Leonova L.A., Solodov E.V., Guba E.A.
244

УДК 622.276.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4087
Шифр специальности ВАК: 05.04.07

Методика расчета динамических нагрузок в плунжерных глубинных насосах для добычи нефти

К.Р. Уразаков, Д.Д. Горбунов✉

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа

✉danilka.9898@yandex.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Плунжерные установки, в частности штанговые и бесштанговые плунжерные установки с наземным и погружным приводом, получили широкое распространение в нефтяной промышленности при добыче высоковязкой эмульсии из малодебитных скважин. Основное преимущество таких установок заключается в возможности работы в условиях высоковязких эмульсий при значениях вязкости до 200–300 сПз. Однако существуют особенности эксплуатации плунжерных установок, приводящие к некоторым осложнениям. Наиболее распространенное осложнение – высокое значение устьевого давления, при котором наблюдаются повышенные динамические нагрузки на узлы насоса и привода. Качественное и точное определение значения устьевого давления в зависимости от параметров скважины и установки поспособствует более эффективному проектированию, эксплуатации и оцениванию надежности плунжерных установок. Известные исследования и методики определения устьевого давления имеют ограничения, связанные с однофакторностью влияния некоторого параметра на значения устьевого давления. Такой подход не дает возможности учесть единовременное влияние нескольких параметров. ***Цель:*** разработка методики расчета, позволяющей учесть комплексное влияние параметров работы скважины на значение устьевого давления и динамических нагрузок на штанги плунжерных установок. ***Объекты:*** фонд скважин, оборудованных установками скважинных штанговых насосов. ***Методы:*** статистический и регрессионный анализ фонда скважин, оборудованных установками скважинных штанговых насосов, разработка нейронной сети. ***Результаты.*** Проведено исследование фонда скважин, оборудованных установками скважинных штанговых насосов, технологический режим которых предоставлен одной из компаний Приволжского федерального округа, в качестве примера на основании указанного фонда установлены факторы, влияющие на значение устьевого давления, и разработана методика по его прогнозированию. Предложен метод для отбраковки данных с широким разбросом значений при проведении анализа факторов, влияющих на устьевое давление, заключающийся в исключении значений вязкости жидкости, не ложащихся на «горбовую» характеристику функции «вязкость жидкости –обводненность». Разработана методика расчета, базирующаяся на регрессионных зависимостях и нейронной сети, позволяющая более точно спрогнозировать значение нагрузок на штанги насоса.

Ключевые слова: штанговый насос, плунжерный насос, устьевое давление, надежность, высоковязкая жидкость, газовый фактор, обводненность, регрессионный анализ, нейронная сеть

Для цитирования: Уразаков К.Р., Горбунов Д.Д. Методика расчета динамических нагрузок в плунжерных глубинных насосах для добычи нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 7–17. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4087

UDC 622.276.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4087

Calculation method of dynamic loads in plunger deep-well pumps for oil production

K.R. Urazakov, D.D. Gorbunov✉

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

✉danilka.9898@yandex.ru

Abstract. ***Relevance.*** Plunger units, in particular rod and rodless ones with surface and submerged drive, are widely used in the oil industry for extraction of high-viscosity emulsion from marginal wells. The main advantage of such units is the possibility to operate in conditions of highly viscous emulsions with viscosity values up to 200–300 cPs. However, there are peculiarities of plunger unit operation, which lead to some complications. One of the most widespread complications is high wellhead pressure, which leads to increased dynamic loads on pump and drive units. Qualitative and precise definition of wellhead pressure value depending on well and unit parameters will contribute to more effective design, operation and evaluation of plunger unit reliability. Known studies and methods of wellhead pressure determination have limitations related to single-factor influence of some parameter on wellhead pressure values. This approach is not suitable for taking into account the simultaneous influence of several parameters. ***Aim.*** Development of calculation methodology, which allows taking into account complex influence of well operation parameters on wellhead pressure value and dynamic loads on plunger rods. ***Objects.*** Fund of wells equipped with borehole rod pump units. ***Methods.*** Statistical and regression analysis of the stock of wells equipped with downhole rod pumping units, development of a neural network. ***Results.*** A stock of wells equipped with downhole sucker-rod pumps, the technological mode of which is provided by one of the companies of Privolzhsky federal district, was investigated as an example, on the basis of the specified stock the factors influencing the value of wellhead pressure were established and the technique on its forecasting was developed. The authors have proposed the method for discarding the data with a wide range of values when analyzing the factors affecting the wellhead pressure. The method consists in excluding the values of fluid viscosity not lying on the "hump" characteristic of the function "fluid viscosity – watercut". The authors developed the calculation method based on regression dependences and neural network. It allows forecasting more accurately the value of loads on the pump rods.

Keywords: rod pump, plunger pump, wellhead pressure, reliability, high-viscosity fluid, gas oil ratio, watercut, regression analysis, neural network

For citation: Urazakov K.R., Gorbunov D.D. Calculation method of dynamic loads in plunger deep-well pumps for oil production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 7–17 DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4087

Введение

Актуальность точного определения значения устьевого давления обусловлена высокими динамическими нагрузками на колонну насосных штанг при эксплуатации установок скважинных штанговых насосов (УСШН), в особенности в случае добычи высоковязких эмульсий. Авторами [1] проведен анализ амплитуды и характера пульсации давления в насосно-компрессорных трубах (НКТ) в стендовых и промысловых условиях при различных значениях вязкости перекачиваемой жидкости.

На основе полученных данных было выявлено, что при откачке воды и маловязкой эмульсии пульсация давления приобретает меньшее значение по перепаду давления, но обладает большей частотой. При эксплуатации скважин с высоковязкой эмульсией амплитуда колебаний давления значительно возрастает, а высокочастотные колебания сглаживаются.

Необходимо также отметить, что перепады давления способствуют увеличению нагрузок на привод установки, а также снижению надежности штанг. Возбужденные колебания давления жидкости могут привести к усталостному разрушению и деформации вспомогательных элементов. По оценкам экспертов, причинами разрыва трубопроводов примерно в 60 % случаев являются гидроудары, перепады давления и вибрации, вызванные пульсациями давления [2].

В общем случае устьевое давление может быть приближенно определено согласно известной зависимости:

$$P_{у} = P_{заб} - \rho_{см} gH - \Delta P_{пот}, \quad (1)$$

где $P_{заб}$ – забойное давление, МПа; $\rho_{см} gH$ – статическое давление столба жидкости на некоторой глубине, МПа; $\Delta P_{пот}$ – потери давления при движении жидкости от забоя к устью, МПа; $\rho_{см}$ – средняя плотность смеси по стволу скважины, кг/м^3; g – ускорение свободного падения, м/с^2; H – высота столба жидкости, м.

Недостаток уравнения (1) заключается в невозможности точного определения коэффициента потерь по длине скважины (при вычислении $\Delta P_{пот}$), в связи с чем применение такого подхода дает лишь приближенный характер и не учитывает параметры скважины и установки (в частности, вязкость жидкости), влияющие на значение устьевого давления.

Известны исследования [2], где представлена методика по определению устьевого давления УСШН, оборудованной пружинным компенсатором колебаний давления. В работе установлена зависимость амплитуды колебаний давления от значения вязкости жидкости, однако не учтены прочие параметры технологического режима скважин – газовый фактор, обводненность и т. д.

В работе [3] представлена математическая модель по определению давления и скорости газожидкостной смеси в лифтовых трубах. Математическая модель, учитывающая законы сохранения массы и импульса для газожидкостного потока, базируется на нестационарном течении смеси в лифтовых трубах. Однако в представленной работе

не учтен газовый фактор, влияющий на градиент давления по стволу скважины.

В этой связи проведен корреляционный анализ факторов, влияющих на устьевое давление плунжерных установок, разработана методика расчета по его прогнозированию и представлен способ по отбраковке данных с широким разбросом из выборки технологического режима.

Корреляционный анализ факторов, влияющих на устьевое давление установок скважинных штанговых насосов и установок плунжерных насосов с линейным электродвигателем

В качестве примера при проведении корреляционного анализа использован технологический режим параметров скважин, оборудованных УСШН и находящихся в работе по состоянию на конец декабря, одной из компаний Приволжского федерального округа в период с 2008 по 2022 гг. Исходная выборка включала более 200 скважин.

На основании характеристики, представленной в работе [4], произведена отбраковка скважин, неудовлетворяющих указанному физическому процессу (рис. 1). После корректировки выборка включала данные по более чем 50 скважинам. Исходя из представленного графика на рис. 1, текущее распределение значений не противоречит исследованиям в работе [4] при анализе указанной зависимости. Синие точки характеризуют фактические значения на основе промысловых данных, красная линия – аппроксимирующая кривая.

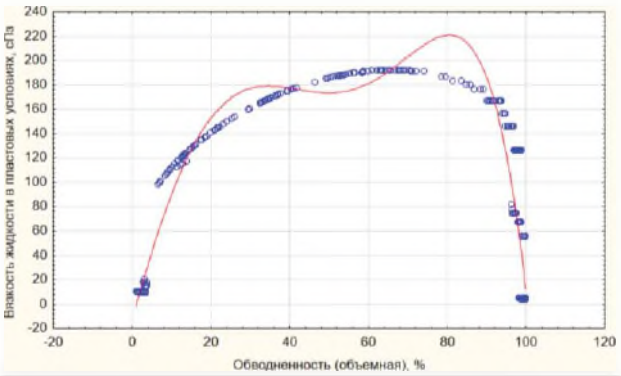


Рис. 1. *Зависимость вязкости жидкости от обводненности (скорректированная выборка данных)*

Fig. 1. *Dependence of fluid viscosity on water cut (corrected data sample)*

На основании полученного графика видно, что распределение вязкости приобрело вид близкий к полиномиальной функции, что подтверждается наличием высокой аппроксимации данных кривой, изображенной красным цветом.

Ввиду наличия нелинейной связи между параметрами при проведении корреляционного анализа использован критерий Спирмена [5–7]. В табл. 1 представлена матрица корреляций между различными параметрами и устьевым давлением.

Таблица 1. *Матрица корреляций параметров и устьевого давления*

Table 1. *Matrix of parameters and wellhead pressure correlations*

Параметры Parameters	Коэффициент корреляции параметров и устьевого давления, *r* Correlation coefficient of parameters and wellhead pressure, *r*	Коррелируемость Correlativity		
		Умеренная Moderate	Заметная Notable	Высокая/сильная High/very high
Внутренний диаметр эксплуатационной колоны, мм Inner diameter of the production well, mm	0,29	да yes	нет no	нет no
Дебит жидкости $Q_ж$, м³/сут Fluid flow rate Ql, m³/day	–0,39	да yes	нет no	нет no
Обводненность (объемная), % Watercut (volumetric), %	–0,33	да yes	нет no	нет no
Замеренный газовый фактор, м³/т Measured gas factor, m³/t	0,96	нет no	нет no	да yes
$P_{заб}$, атм P_{zab}, atm	–0,01	нет no	нет no	нет no
Пластовое давление, атм Reservoir pressure, atm	–0,42	да yes	нет no	нет no
Динамический уровень, м Dynamic level, m	0,006	нет no	нет no	нет no
Глубина спуска насоса, м Pump lowering depth, m	–0,27	да yes	нет no	нет no
Плотность нефти в поверхностных условиях Oil density in surface conditions	–0,8	нет no	нет no	да yes
Внешний диаметр НКТ, мм Tubing outer diameter, mm	–0,13	нет no	нет no	нет no
Вязкость жидкости в пластовых условиях, сПз Fluid viscosity in formation conditions, cPs	–0,83	нет no	нет no	да yes
Давление насыщения, атм Saturation pressure, atm	0,73	нет no	нет no	да yes

Для классификации значимости корреляций применена шкала Чеддока:

- менее 0,2 – слабая зависимость;
- от 0,2–0,3 до 0,5 – умеренная зависимость;
- 0,5–0,7 – заметная зависимость;
- 0,7–0,9 – высокая зависимость;
- 0,9–0,99 – сильная зависимость.

Согласно представленной шкале разработана классификация по значимости превалирования влияния параметров на величину устьевого давления:

- внешний диаметр НКТ, забойное давление, динамический уровень – слабая зависимость с устьевым давлением;
- внутренний диаметр эксплуатационной колонны, подача насоса, обводненность, пластовое давление, глубина спуска насоса – умеренная зависимость с устьевым давлением;
- плотность нефти в поверхностных условиях, вязкость жидкости в пластовых условиях, давление насыщения – высокая зависимость с устьевым давлением;
- замеренный газовый фактор – сильная зависимость с устьевым давлением.

Физический смысл полученных корреляций заключается в следующем. Слабые зависимости не отражают действительности протекания физических процессов, к примеру, с увеличением диаметра НКТ устьевое давление снижается, что противоречит известным положениям гидродинамических исследований – с ростом проходного сечения подъемных труб снижаются потери давления по длине, вследствие чего устьевое давление должно напротив увеличиваться [8, 9].

Увеличение внутреннего диаметра эксплуатационной колонны, согласно проведенному анализу, приводит к увеличению устьевого давления, что, с одной стороны, согласуется с уменьшением потерь, однако уровень столба газа, находящегося в межтрубном пространстве при установившимся режиме, практически не изменяется, то есть является фактически квазистатичным (движение газа в межтрубном пространстве отсутствует из-за изменения уровня столба газа, либо присутствуют небольшие изменения уровня в течение достаточно продолжительного времени), напротив, с увеличением диаметра эксплуатационной колонны столб газа будет давить с меньшим усилием на динамический уровень жидкости и приводить к снижению устьевого давления. Это подтверждается относительно низкими коэффициентами корреляции между диаметрами НКТ, эксплуатационной колонны и устьевым давлением.

С увеличением подачи и глубины спуска насоса наблюдается снижение устьевого давления, что обусловлено наличием потерь по длине в условиях перекачки высоковязких эмульсий.

Обводненность жидкости физически не связана напрямую с устьевым давлением. Обводненность может быть лишь косвенной характеристикой, так как обводненность влияет напрямую на вязкость жидкости. С увеличением обводненности в интервале от 0 до 60 % вязкость растет, далее при обводненности свыше 60–70 %, ее величина снижается.

Увеличение пластового давления приводит к уменьшению устьевого давления, это связано со снижением процесса дегазации жидкости по стволу скважины при ее движении от забоя к устью, что влияет на газовый фактор, то есть чем выше пластовое давление относительно давления насыщения, тем ниже количество выделившегося газа и ниже устьевое давление.

Плотность нефти в поверхностных условиях, как и непосредственно обводненность, также лишь косвенно характеризует влияние на устьевое давление. В данном случае увеличение плотности нефти свидетельствует об увеличении обводненности на определенных интервалах, что приводит к увеличению вязкости жидкости, возрастанию гидравлических потерь и, как следствие, снижению устьевого давления.

Вязкость жидкости, как было отмечено выше, напрямую влияет на устьевое давление, связано это с наличием межмолекулярного трения между слоями, вследствие чего возрастают гидравлические потери по длине ствола скважины.

Высокое значение давления насыщения приводит к повышению устьевого давления, так как при наличии давления насыщения, близкого к пластовому давлению, наблюдается высокая степень дегазации жидкости по стволу скважины (высокий газовый фактор). Аналогично с увеличением газового фактора косвенно наблюдается более быстрый процесс дегазации жидкости и рост устьевого давления.

Ввиду отсутствия физичности нескольких коэффициентов корреляций (диаметры НКТ, эксплуатационной колонны), а также практически полного отсутствия корреляций между забойным давлением, динамическим уровнем и устьевым давлением в дальнейшем при проведении анализа указанные параметры исключаются из рассмотрения [10–12].

Регрессионный анализ факторов, влияющих на устьевое давление установок скважинных штанговых насосов и установок плунжерных насосов с линейным электродвигателем

На основе представленного корреляционного анализа отобраны параметры с высокой и весьма высокой степенью взаимосвязи с устьевым давлением. Получено регрессионное уравнение (с коэффициентами корреляции $r = 0{,}98$ при анализе параметров с высокой и весьма высокой коррелируемостью и $r = 0{,}53$ при анализе параметров с умеренной степенью коррелируемости), описывающее устьевое давление вида [13–15]:

$$P_y = 14.3 + 2{,}4\log(\Gamma\Phi) + 1{,}04\ln(\Gamma\Phi) + 402\cdot10^{-12}\mu^5 - -1{,}397\ln(P_{нас}) + +30\cdot10^{-10}P_{нас}^5,\ r = 0{,}98;$$

$$P_y = 171{,}97 - 0{,}79\ln(Q_ж) - 1{,}83\log(Q_ж) + +118\cdot10^{-10}P_{пл}^5 + 4.29\cdot10^{-16}H_{сп}^5,\ r = 0{,}53, \quad (2)$$

где ГФ – газовый фактор, м^3/т; μ – вязкость жидкости, сПз; $P_{нас}$ – давление насыщения, атм; $Q_ж$ – дебит жидкости, м^3/сут; $P_{пл}$ – пластовое давление, атм; $H_{сп}$ – глубина спуска насоса, м.

Далее представлен анализ параметров, включенных в уравнение (2). Вязкость жидкости имеет высокую корреляционную связь с газовым фактором и обводненностью, представленное уравнение имеет коэффициент корреляции $r = 0{,}97$:

$$\mu = 90{,}9868 + 3{,}8835w - 5{,}254ГФ - 0{,}0335w^2 - \\ -0{,}0313w\cdot ГФ + 0{,}0532ГФ^2, \quad (3)$$

где ГФ – газовый фактор, м^3/т; w – обводненность, %.

На рис. 2 представлен пример графического решение уравнения (3).

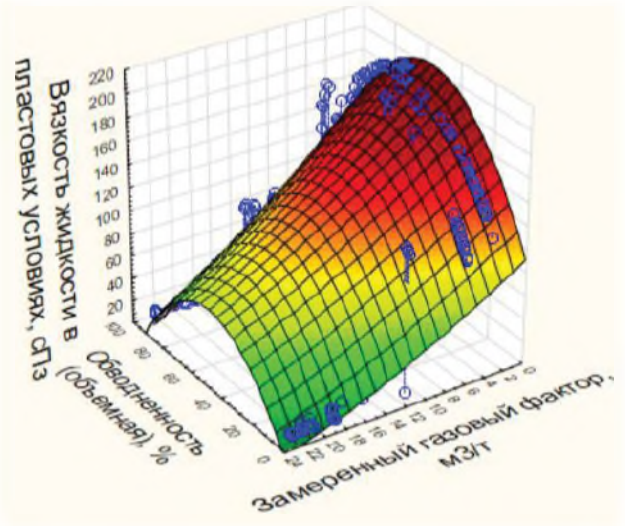


Рис. 2. *Функция вязкости жидкости от обводненности и газового фактора*

Fig. 2. *Function of liquid viscosity on water content and gas factor*

На основе полученного решения видно, что распределение значений выборки достаточно корректно описывается указанной функцией. С ростом газового фактора вязкость жидкости снижается, при этом учитывается единовременное влияние обводненности, в интервалах обводненности от 0 до 60 % вязкость жидкости растет, в интервалах от 60–70 до 100 % вязкость жидкости падает.

Далее произведен анализ параметров, влияющих на газовый фактор, установлено, что корреляция давления насыщения и газового фактора равна $r = 0{,}74$:

$$ГФ = -71{,}9154 + 49{,}7648\log_{10}(P_{нас}).$$

Аналогично получена зависимость давления насыщения от вязкости жидкости и плотности нефти в пластовых и поверхностных условиях соответственно. Получено, что с увеличением вязкости и плотности давление насыщения снижается. Связано это с тем, что при более низких значениях давления насыщения дегазация жидкости происходит менее интенсивно, что влияет на ее реологические свойства. Получено уравнение вида (с коэффициентом суммарной корреляции $r = 0{,}69$):

$$P_{нас} = 228{,}166 - 13{,}361\ln(\mu) + 1217{,}66\ln(\rho_н),$$

где $\rho_н$ – плотность нефти в поверхностных условиях, г/см^3.

Далее представлен анализ факторов, включенных в уравнение (2) и обладающих менее значимой коррелируемостью, а именно – $Q_ж$, $P_{пл}$, $H_{сп}$.

В ходе проведения анализа установлено, что на дебит жидкости $Q_ж$ влияют следующие параметры (с суммарным коэффициентом корреляции $r = 0{,}73$):

$$Q_ж = 27{,}2 - 543\cdot10^{-7}H_{дин}^2 + 17{,}75\ln(P_{пл}) - \\ -657\cdot10^{-7}P_{пл}^3 - 11{,}62\ln(H_{сп}), \quad (4)$$

где $H_{дин}$ – динамический уровень, м; $P_{пл}$ – пластовое давление, атм; $H_{сп}$ – глубина спуска насоса, м.

Графическое решение уравнения (4) не представлено ввиду наличия четырех неизвестных переменных, одна из которых является зависимой и три независимыми.

Далее представлен анализ параметров, влияющих на динамический уровень столба жидкости, получено, что динамический уровень зависит от забойного и пластового давления, а также обводненности (суммарный коэффициент корреляции $r = 0{,}96$):

$$H_{дин} = 1341{,}058 - 9{,}509P_{заб} + 283\cdot10^{-8} - 164\cdot10^{-9}P_{заб}^5 + \\ +292\cdot10^{-6}w^4 - 3{,}753w - 243\cdot10^{-10}P_{пл}^5 + 70{,}967\ln(P_{пл}),$$

где $P_{заб}$ – давление на забое, атм.

Пластовое и забойное давление связаны между собой следующим соотношением (коэффициент корреляции $r = 0{,}65$):

$$P_{пл} = 88{,}03321 - 0{,}66003P_{заб} + 0{,}00022P_{заб}^3 - 11\cdot10^{-9}P_{заб}^2.$$

Методика прогнозирования устьевого давления на основе нейронных сетей и регрессионных уравнений

Ввиду необходимости учета большего количества параметров технологического режима скважины возникает потребность в поиске более точного метода. В качестве такого метода следует рассмотреть применение нейронных сетей для прогнозирования любых рассмотренных параметров УСШН. При этом стоит отметить возможность анализа более широкого диапазона параметров, помимо рассмотренных выше.

Цель разработки нейронной сети – выявить зависимость между устьевым давлением и независимыми параметрами для определения его прогнозируемого значения и возможности дальнейшего определения значений нагрузки на колонну насосных штанг.

При рассмотрении исходных данных для нейронной сети принимается зависимый параметр – устьевое давление, а также независимые параметры [16, 17]:

- глубина установки насоса $H_{сп}$;
- вязкость жидкости $\mu_ж$;
- вязкость пластовой нефти $\mu_н$;
- подача насоса $Q_ж$;
- газовый фактор ГФ;
- плотность нефти $\rho_н$;
- плотность воды $\rho_в$;
- обводненность w;
- забойное давление $P_{заб}$;
- пластовое давление $P_{пл}$;
- давление насыщения $P_{нас}$;
- динамический уровень $H_{дин}$;
- внешний диаметр НКТ $D_{нкт}$;
- внутренний диаметр эксплуатационной колонны $D_э$.

Разработанная нейронная сеть базируется на модели многослойного персептрона (ММП). На рис. 3 представлена упрощенная схема нейронной сети ММП с учетом параметров, рассмотренных выше (N – нейроны, входящие в состав скрытого слоя нейронной сети, φ – функция активации). Процесс обучения нейронной сети основан на методе обратного распространения (процесс обучения идет путем подбора весов сигнала от выходного нейрона к нейронам в скрытом слое и далее на входные нейроны).

Функции активации слоев полученной нейронной сети описываются следующими уравнениями:

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}},$$

где x – значение веса сигнала, приходящего на один нейрон (от 0 до 1).

$$f(x) = \frac{2}{1+e^{-2x}} - 1.$$

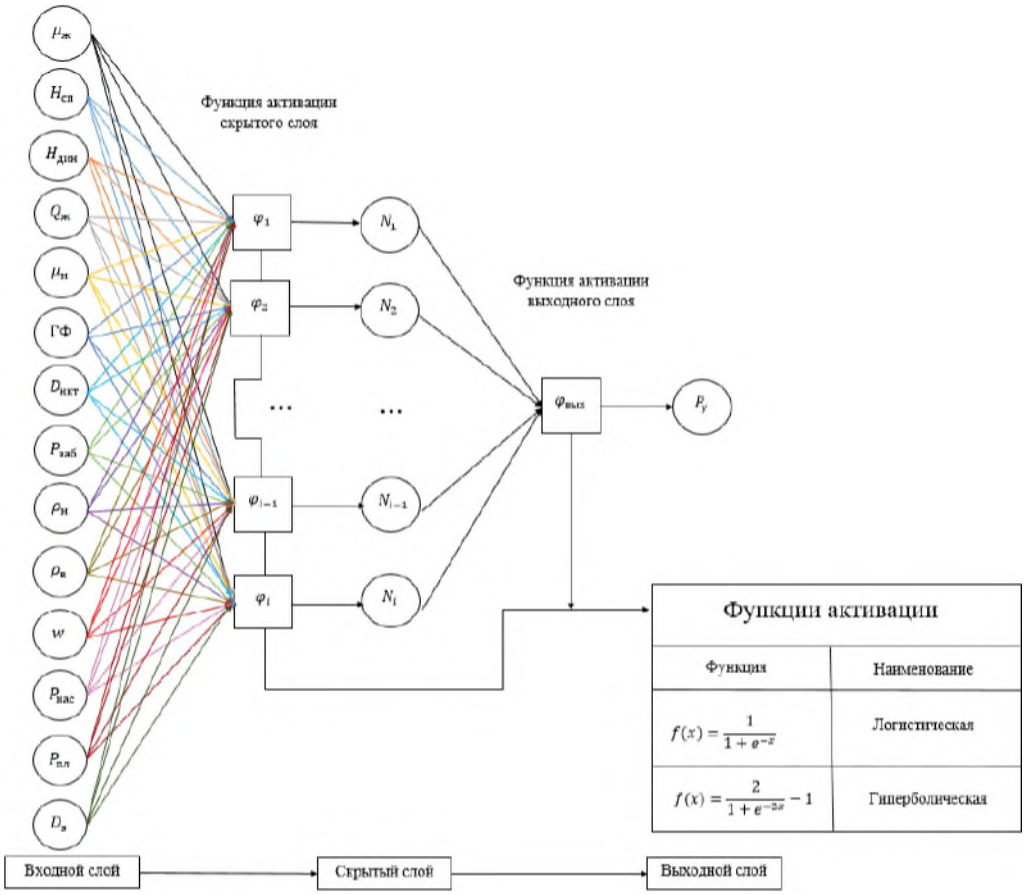


Рис. 3. *Схема разработанной нейронной сети для прогнозирования устьевого давления*
Fig. 3. *Schem of the developed neural network for wellhead pressure prediction*

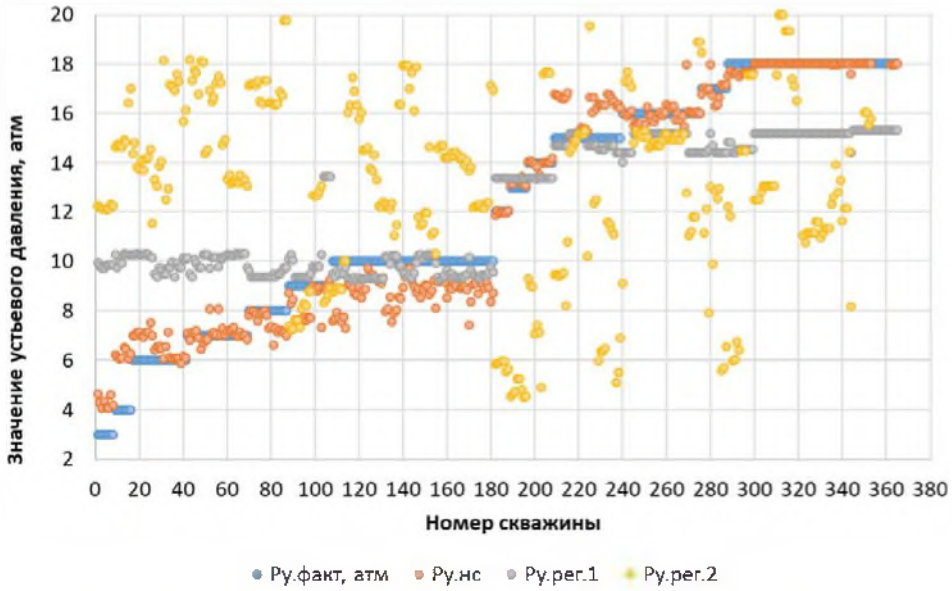


Рис. 4. *Распределение фактических и расчетных значений устьевого давления, вычисленных по нейронной сети и регрессионным уравнениям*

Fig. 4. *Distribution of actual and calculated values of wellhead pressure calculated by neural network and regression equations*

При расчете варьировалось число скрытых нейронов в диапазоне от 15 до 350 штук. Рассчитанное количество нейронных сетей по схеме, представленной на рис. 3, составляет 700 штук. В результате отбракованы нейронные сети с неудовлетворительными результатами и получена нейронная сеть с коэффициентом корреляции $r = 0{,}998$.

Далее представлен расчет по разработанным уравнениям регрессии, а также нейронной сети. На рис. 4 представлен общий график расчетных значений, наложенных на фактические значения устьевого давления. Синие точки – фактические значения, красные точки – расчетные значения по нейронной сети, серые точки – расчетные значения по регрессионному уравнению (2) с коэффициентом корреляции 0,97, оранжевые точки – расчетные значения по регрессионному уравнению (2) с коэффициентом корреляции 0,53.

На основе полученных результатов видно, что регрессионное уравнение с коэффициентом корреляции 0,53 ($P_{\text{у.рег.2}}$) практически не описывает устьевое давление. Наиболее близкими к фактическим значениям являются расчетные значения по нейронной сети и регрессионному уравнению с коэффициентом корреляции 0,98 ($P_{\text{у.нс}}$, $P_{\text{у.рег.2}}$).

Методика расчета по определению нагрузок на колонну насосных штанг установок скважинных штанговых насосов

На основе расчетных или прогнозируемых значений устьевого давления при ограниченных исходных данных можно определить нагрузку на колонну штанг с учетом влияния многих факторов – вязкости жидкости, газового фактора, подачи насоса, глубины спуска насоса и др., указанных раннее [16–18].

Первый этап – определение устьевого давления. На основе полученного уравнения регрессии и разработанной нейронной сети расчетное устьевое давление можно представить в виде функции, разработанной на основе нейронной сети, либо зависимостями, описанными регрессионными уравнениями:

$$P_{\text{у}} = \begin{cases} \left(\begin{array}{l} 14{,}3 + 2{,}4\log(\text{ГФ}) + 1{,}04\ln(\text{ГФ}) + \\ +402\cdot10^{-12}\mu^5 - 1{,}397\ln(P_{\text{нас}}) + 30\cdot10^{-10}P_{\text{нас}}^5 \end{array}\right); \\ \left(\begin{array}{l} 171{,}97 - 0{,}79\ln(Q_{\text{ж}}) - 1{,}83\log(Q_{\text{ж}}) + \\ +118\cdot10^{-10}P_{\text{пл}}^5 + 4{,}29\cdot10^{-16}H_{\text{сп}}^5 \end{array}\right); \\ \left(\begin{array}{l} H_{\text{сп}}, \mu_{\text{ж}}, \mu_{\text{н}}, Q_{\text{ж}}, \text{ГФ}, \rho_{\text{н}}, \rho_{\text{в}}, \\ D_{\text{нкт}}, D_{\text{э}}, P_{\text{заб}}, P_{\text{пл}}, P_{\text{нас}}, H_{\text{дин}}, w \end{array}\right). \end{cases}$$

где $H_{\text{сп}}$ – глубина установки насоса, м; μ – вязкость дегазированной нефти, мПа·с; $Q_{\text{ж}}$ – теоретическая подача насоса, м^3/сут; n – число качаний, мин$^{-1}$; ГФ – газовый фактор, м^3/м^3; $\rho_{\text{н}}$ – плотность нефти, кг/м^3; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, кг/м^3; $D_{\text{нкт}}$ – внешний диаметр НКТ, мм; $D_{\text{э}}$ – внутренний диаметр эксплуатационной колонны, мм; $P_{\text{пл}}$ – пластовое давление, атм; $P_{\text{нас}}$ – давление насыщения, атм; $P_{\text{заб}}$ – забойное давление, атм; $H_{\text{дин}}$ – динамический уровень, м; w – обводненность, доли.

Второй этап – определение нагрузок на штанги. Непосредственный вес штанг при ходе плунжера вверх без учета сил трения, влияния вибрации определяется по формуле:

$$F_{шт} = \rho_{шт} g \left(1 - \frac{\rho_{см}}{\rho_{шт}} \left(1 + \frac{P_у}{\rho_{см} g H_{сп}} \right) \right) H_{сп} f_{шт} + \\ + P_у f_{пл} + f_{шт} \rho_{см} g H_{сп}, \quad (5)$$

где $\rho_{шт}$ – плотность материала штанг кг/м^3; $\rho_{см}$ – средняя плотность смеси по длине скважины, кг/м^3; $f_{шт}$, $f_{пл}$ – площадь поперечного сечения тела штанг и плунжера соответственно, м^2; $P_у$ – устьевое давление, Па; $H_{сп}$ – глубина спуска насоса, м.

Тогда с учетом формулы (5) вес штанг может определяться как функция от устьевого давления, задаваемая в нейронной сети с зависимыми входными параметрами

$$f\begin{pmatrix} H_{сп}, \mu_ж, \mu_н, Q_ж, ГФ, \rho_н, \rho_в, \\ D_{нкт}, D_э, P_{заб}, P_{пл}, P_{нас}, H_{дин}, w \end{pmatrix},$$

либо как функция от устьевого давления на основе регрессионного уравнения $P_{у.рег}$:

$$F_{шт} = \begin{cases} \rho_{шт} g \left(1 - \frac{\rho_{см}}{\rho_{шт}} \left(1 + \frac{\left[\begin{array}{l} 14,3 + 2,4\log(ГФ) + \\ +1,04\ln(ГФ) + \\ +402 \cdot 10^{-12} \mu^5 - \\ -1,397\ln(P_{нас}) + \\ +30 \cdot 10^{-10} P_{нас}^5 \end{array} \right]}{\rho_{см} g H_{сп}} \right) \times \\ \times H_{сп} f_{шт} + P_у f_{пл} + f_{пл} \rho_{см} g H_{сп} \end{cases};$$

$$\rho_{шт} g \left(1 - \frac{\rho_{см}}{\rho_{шт}} \left(1 + \frac{\left[\begin{array}{l} 171,97 - 0,79\ln(Q_ж) - \\ -1,83\log(Q_ж) + \\ +118 \cdot 10^{-10} P_{пл}^5 + \\ +4,29 \cdot 10^{-16} H_{сп}^5 \end{array} \right]}{\rho_{см} g H_{сп}} \right) \times \\ \times H_{сп} f_{шт} + P_у f_{пл} + f_{пл} \rho_{см} g H_{сп} \end{cases};$$

$$\rho_{шт} g \left(1 - \frac{\rho_{см}}{\rho_{шт}} \left(1 + \frac{\left[f\begin{pmatrix} H_{сп}, \mu_ж, \mu_н, Q_ж, ГФ, \\ \rho_н, \rho_в, D_{нкт}, D_э, P_{заб}, \\ P_{пл}, P_{нас}, H_{дин}, w \end{pmatrix} \right]}{\rho_{см} g H_{сп}} \right) \times \\ H_{сп} f_{шт} + P_у f_{пл} + f_{пл} \rho_{см} g H_{сп} \end{cases}.$$

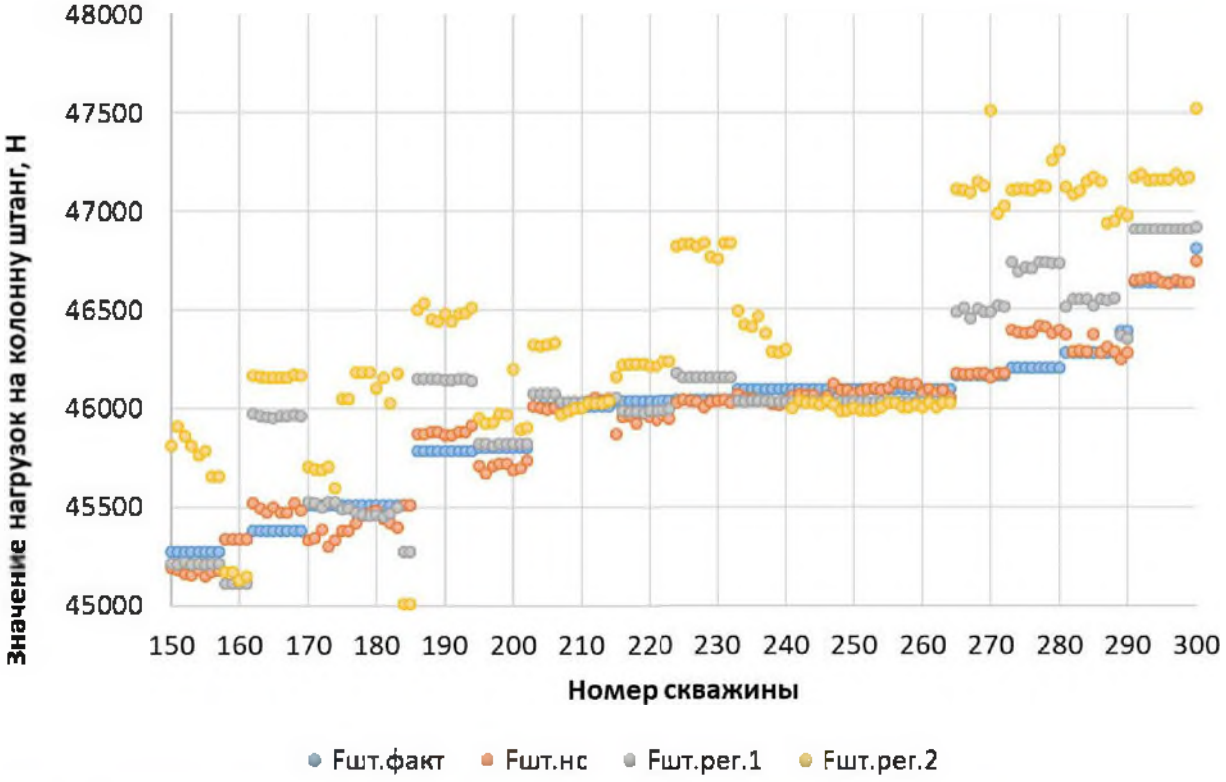


Рис. 5. *Вычисленные погрешности разработанных регрессионных уравнений и нейронной сети*
Fig. 5. *Calculated errors of the developed regression equations and neural network*

Предполагается, что при условии достаточной достоверности выборки значение веса штанг для дальнейшего расчета с учетом сил трения, вибрации принимается как наибольшее значение из указанных уравнений в системе для обеспечения некоторого запаса прочности [19, 20]. То есть вес штанг может определяться через значения устьевого давления на основе нейронной сети либо на основе полученного уравнения регрессии. На рис. 5 представлены графики расчетных и фактических значений нагрузок на колонну штанг при рассмотрении фонда скважин, обладающих интервалом устьевых давлений 3–18 атм. Серые точки $F_{шт.рег.1}$ – значения нагрузок на штанги на основе регрессионного уравнения устьевого давления, оранжевые точки – на основе $F_{шт.рег.2}$, красные точки $F_{шт.нс}$ – значения нагрузок, полученные с помощью нейронной сети, и синие точки $F_{шт.факт}$ – значения нагрузок, вычисленные на основе фактической величины устьевого давления (за основу для сравнения принимаются именно эти значения нагрузок ввиду отсутствия фактических значений с динамограмм).

На основе полученных результатов видно, что расчетные значения по нейронной сети $F_{шт.нс}$ и регрессионному уравнению $F_{шт.рег.1}$ достоверно описывают фактические значения, однако второе регрессионное уравнение $F_{шт.рег.2}$ имеет большой разброс на всех интервалах значений устьевых давлений. Поэтому в дальнейшем при проведении расчетов исключается из применения уравнение $P_{у.рег.2}$ до накопления выборки по параметрам, входящим в указанное уравнение.

Максимальная погрешность нейронной сети $F_{шт.нс}$ составляет 3,5 %, максимальная погрешность регрессионного уравнения $F_{шт.рег.1}$ – не более 1,35 %. Получено, что средняя погрешность нейронной сети составляет не более 0,19 %, а в случае применения регрессионного уравнения средняя погрешность составляет не более 0,37 %. В действительности средняя погрешность датчиков или приборов, применяемых при определении тех или иных параметров, может достигать свыше 5 %, поэтому фактическая погрешность указанной методики сопоставима с показаниями приборов.

Заключение

1. Выявлена регрессионная зависимость вязкости жидкости от газового фактора и обводненности: установлено, что с увеличением газового фактора вязкость жидкости снижается, при этом вязкость также увеличивается в интервалах обводненности от 0 до 60 % и снижается в интервалах обводненности свыше 60 %. Получена зависимость газового фактора от давления насыщения: установлено, что с увеличением давления насыщения возрастает и газовый фактор. Получена зависимость давления насыщения от вязкости жидкости и плотности нефти: установлено, что при более высоких значениях плотности нефти и вязкости жидкости давление насыщения имеет меньшие значения по сравнению с более низкими величинами вязкости и плотности (диапазон применимости уравнений: газовый фактор – 0–24 м^3/т, вязкость жидкости – 0–220 сПз, обводненность – 0–100 %, давление насыщения – 2–85 атм, плотность нефти – 0,884–0,906 г/см^3 для месторождений, сложенных карбонатными и терригенными породами).
2. На основе корреляционного анализа получено регрессионное уравнение (с коэффициентом корреляции 0,98) для определения устьевого давления в зависимости от значений газового фактора, вязкости жидкости и давления насыщения, а также разработана нейронная сеть, комплексно учитывающая параметры скважины и некоторые параметры насоса, позволяющая прогнозировать значение устьевого давления с коэффициентом корреляции 0.997.
3. Предложена методика расчета нагрузок на колонну штанг, заключающаяся в применении разработанных нейронной сети и регрессионного уравнения (из указанных принимается наибольшее значение устьевого давления для обеспечения запаса прочности); получено, что средняя погрешность методики при расчете на основе нейронной сети составляет не более 0,19 и 0,37 % при расчете на основе регрессионного уравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уразаков К.Р. Эксплуатация наклонно направленных насосных скважин. – М.: Изд-во «Недра», 1993. – 169 с.
2. Уразаков К.Р., Горбунов Д.Д., Зубанров С.Г. Влияние вязкости жидкости на эффективность работы устьевого пружинного пневмокомпенсатора штанговых установок // Нефтегазовое дело. – 2021. – Т. 19. – № 5. – С. 157–169.
3. Тимашев Э.О., Уразаков К.Р. Динамика скорости потока и давления в лифтовых трубах установок плунжерных насосов с погружным приводом // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – № 4. – С. 82–88.
4. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: Изд-во «Фэн», 2000. – 414 с.
5. Касаруг Е. Simple regression analysis. – Abingdon: Essential Econometric Techniques. Publ., 2022. – P. 12–29 DOI: 10.4324/9781003213758-2.
6. Taback N. Design and analysis of experiments and observational studies using R. 1st ed. – New York: Chapman & Hall Publ., 2022. – 292 p. DOI: https://doi.org/10.1201/9781003033691.

7. Математическая статистика / А.Н. Муратов, Р.Д. Бекасов, А.О. Нурутдинов, Р.Н Нурисламов, Э.Р. Муродов, А.Б. Нишов // Мировая наука. – 2020. – Т. 7. – С. 1–12.
8. Штанговый глубинный насос вставной конструкции: пат. № 217344 U1, Российская Федерация; заявл. 31.01.2023; опубл. 28.03.2023.
9. Способ эксплуатации вставного скважинного штангового насоса: пат. № 2796714 C1, Российская Федерация; заявл. 27.12.2022; опубл. 29.05.2023.
10. Ивченко Г.И., Медведев Ю.И. Математическая статистика. – М.: Либроком, 2020. – 352 с.
11. Stone J.V. Linear regression: a tutorial introduction to the mathematics of regression analysis (tutorial introductions). – Sheffield: Sebtel Press, 2022. – 126 p.
12. Hoffmann J.P. Linear regression models. – London: Chapman and Hall/CRC, 2021. – 420 p.
13. Abdalla R., Abu El Ela M., El-Banbi A. Identification of downhole conditions in sucker rod pumped wells using deep neural networks and genetic algorithms (includes associated discussion) // SPE Prod Oper. – 2020. – Vol. 35. – P. 435–447. DOI: https://doi.org/10.2118/200494-PA
14. Development and efficiency testing of sucker rod pump downhole desanders / C. Langbauer, M. Hartl, S. Gall, L. Volker, C. Decker, L. Koller, S. Hönig // SPE Prod Oper. – 2020. – Vol. 35. – P. 406–421. DOI: https://doi.org/10.2118/200478-PA
15. Frost J. Regression analysis: an intuitive guide for using and interpreting linear models. – State College: Statistics by Jim Publishing, 2020. – 355 p.
16. Energy saving by reducing motor rating of sucker-rod pump systems / W. Li, V. Vaziri, S. Aphale, S. Dong, M. Wiercigroch // Energy. – 2021. – Vol. 228. – P. 1–13. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120618.
17. Moreno A.G., Garriz A.E. Sucker rod string dynamics in deviated wells // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Vol. 184. – P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106534.
18. Захаров Б.С. Специальные типы штанговых насосов // Экспозиция Нефть Газ: Республика Татарстан, Набережные Челны, 2008. – № 2. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/spetsialnye-tipy-shtangovyh-nasosov (дата обращения: 15.01.2024).
19. Повышение эффективности эксплуатации установки скважинного штангового насоса / К.Ф. Тагирова, А.М. Вульфин, А.М. Рамазанов, А.А. Фатхулов // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 7. – С. 82–85. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-7-82-85.
20. Способ эксплуатации штанговой насосной установки: пат. Рос. Федерация. № 2773593, заявл. 23.06.2021; опубл. 06.06.2022.

Информация об авторах

Камил Рахматуллович Уразаков, доктор технических наук, профессор, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450038, г. Уфа, ул. Космонавтов 1. urazakk@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2202-396X

Данила Денисович Горбунов, аспирант, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450038, г. Уфа, ул. Космонавтов 1. danilka.9898@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0005-2326-6498

Поступила в редакцию: 16.02.2023
Поступила после рецензирования: 26.01.2024
Принята к публикации: 01.10.2024

REFERENCES

1. Urazakov K.R. *Operation of directional pumping wells*. Moscow, Nedra Publ., 1993. 169 p. (In Russ.)
2. Urazakov K.R., Gorbunov D.D., Zubairov S.G. The influence of fluid viscosity on the effectiveness of the wellhead spring pneumatic compensator of sucker-rod installations. *Oil and Gas Business*, 2021, vol. 19, no. 5, pp. 157–169. (In Russ.)
3. Urazakov K.R., Timashev E.O. Dynamics of flow rate and pressure in the elevator pipes of plunger-driven pump units. *Problems of collection, preparation and transport of oil and oil products*, 2019, no. 4, pp. 82–88. (In Russ.)
4. Tronov V.P. *Field oil treatment*. Kazan. Fen Publ., 2000. 414 p. (In Russ.)
5. Kacapyr E. *Simple regression analysis*. Abingdon, Essential Econometric Techniques Publ., 2022. pp. 12–29. DOI: 10.4324/9781003213758-2.
6. Taback N. *Design and analysis of experiments and observational studies using R*. 1st ed. New York, Chapman & Hall Publ., 2022. 292 p. DOI: https://doi.org/10.1201/9781003033691.
7. Muratov A.N., Bekasov R.D., Nurutdinov A.O., Nurislamov R.N., Murodov E.R., Nishov A.B. Mathematical Statistics. *World Science*, 2020, vol. 7, no. 40, pp. 1–12. (In Russ.)
8. Belov A.E. *Rod deep-well pump of inserted design*. Patent RF, no. 217344 U1, 2023. (In Russ.)
9. Akhmetshin R.A., Gafarov M.R., Timerzyanov M.G. *Method of operation of inserted downhole rod pump*. Patent RF, no. 2796714 C1. (In Russ.)
10. Ivchenko G.I., Medvedev Yu.I. *Mathematical statistics*. Moscow, Librokom Publ., 2020. 352 p. (In Russ.)
11. Stone J.V. *Linear regression: a tutorial introduction to the mathematics of regression analysis (tutorial introductions)*. Sheffield, Sebtel Press Publ., 2022. 126 p.
12. Hoffmann J.P. *Linear regression models*. London, Chapman and Hall/CRC, 2021. 420 p.

13. Abdalla R., Abu El Ela M., El-Banbi A. Identification of downhole conditions in sucker rod pumped wells using deep neural networks and genetic algorithms (includes associated discussion). *SPE Prod Oper*. 2020, vol. 35, pp. 435–447. DOI: https://doi.org/10.2118/200494-PA.
14. Langbauer C., Hartl M., Gall S., Volker L., Decker C., Koller L., Hönig S. Development and efficiency testing of sucker rod pump downhole desanders. *SPE Prod Oper*, 2020, vol. 35, pp. 406–421. DOI: https://doi.org/10.2118/200478-PA.
15. Frost J. *Regression analysis: an intuitive guide for using and interpreting linear models*. State College, Statistics By Jim Publishing. 2020. 355 p.
16. Li W., Vaziri V., Aphale S., Dong S., Wiercigroch M. Energy saving by reducing motor rating of sucker-rod pump systems. *Energy*. 2021. vol. 228, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120618.
17. Moreno A.G., Garriz A.E. Sucker rod string dynamics in deviated wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 184, pp. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106534.
18. Zakharov B.S. Special types of rod pumps. *Exposition Neft Gaz*. Naberezhnye Chelny, 2008. No. 2. (In Russ). Available at: https://cyberleninka.ru/article/n/spetsialnye-tipy-shtangovyh-nasosov (accessed 15 January 2024).
19. Tagirova K.F., Vulfin A.M., Ramazanov A.M., Fatkhulov A.A. 4. Improving the efficiency of operation of the downhole rod pump unit. *Oil economy*, 2017, no. 7, pp. 82–85. (In Russ). DOI: 10.24887/0028-2448-2017-7-82-85.
20. Urazakov K.R., Gorbunov D.D. *Method of operation of sucker-rod pumping unit*. Patent RF, no. 2773593, 2022. (In Russ).

Information about the authors

Kamil R. Urazakov, Dr. Sc., Professor, Ufa State Petroleum Technical University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450038, Russian Federation. urazakk@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2202-396X

Danila D. Gorbunov, Postgraduate Student, Ufa State Petroleum Technological University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450038, Russian Federation. danilka.9898@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0005-2326-6498

Received: 16.02.2023
Revised: 26.01.2024
Accepted: 01.10.2024

УДК 622.276.8:665.6.035.6
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758
Шифр специальности ВАК: 2.8.4

Влияние термообработки на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти

Н.В. Юдина[1], Ю.В. Лоскутова[1], Л.В. Чеканцева[2]✉

[1] Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉chlb@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Трубопроводная транспортировка тяжелых нефтей от места добычи до пункта переработки связана с серьезными проблемами из-за их высокой вязкости и температуры застывания. При прокачке тяжелых нефтей быстро образуются нефтяные отложения, снижающие свободный проход в трубе, а повышенное содержание сероводорода и хлористых солей приводит к росту скорости коррозии. Известно, что структурно-механические свойства и предел текучести высокозастывающих парафинистых нефтей зависят от многих факторов, в частности от температуры термостатирования нефти. Исследование влияния условий термообработки на вязкостно-температурные характеристики и процесс осадкообразования высокопарафинистой смолистой нефти позволит понизить энергопотребление и оптимизировать технологию перекачки и транспортировки проблемных нефтей в условиях пониженных температур. ***Цель:*** выявление критических интервалов температур термообработки высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения на основании анализа данных структурно-реологического поведения, состава нефтяного осадка и изменения радиусов нефтяных агрегатов, формирующихся в исследуемой нефти при различных условиях термообработки. ***Методы.*** Реологических свойства нефти определены на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ с измерительным устройством и системой управления HAAKE RheoWin; температуру застывания нефти анализировали с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл»; выделение асфальтенов проводили «холодным» способом Гольде; содержание масляных и смолистых компонентов в нефти определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии; индивидуальный состав н-алканов определяли методом хромато-масс-спектрометрии (Thermo Scientific); размеры нефтяных агрегатов фиксировались на спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex с программой обработки данных DynaLS методом фотонной корреляционной спектроскопии. ***Результаты.*** Изучено влияние температуры термообработки на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистой смолистой нефти, процесс осадкообразования и состав асфальтосмолопарафиновых отложений. Установлено значение критической температуры термообработки 40 °С, при которой в исследуемой нефти формируется наиболее плотная кристаллизационная структура, характеризуемая высокой вязкостью, интенсивным образованием осадка, энергией активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной структуры. Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, что после термообработки нефти при 40 °С происходит спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов в интервале температур 35–25 °С.

Ключевые слова: нефть, вязкость, парафины, смолы, асфальтены, температура застывания, термообработка, радиус частиц

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

Для цитирования: Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Чеканцева Л.В. Влияние термообработки на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

UDC 622.276.8:665.6.035.6
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

Heat treatment impact on structural-rheological properties of high-parafin oil

N.V. Yudina[1], Yu.V. Loskutova[1], L.V. Chekantseva[2]✉

[1] *Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation*
[2] *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*

✉chlb@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The pipeline transportation of heavy oils from the extraction site to the processing point is associated with serious problems due to their high viscosity and pour point. Oil deposits form quickly during pumping and causing flow reduction in pipe. Moreover, the increased content of hydrogen sulfide and chloride salts leads to increased rate of corrosion. Structural and mechanical properties and the yield point of highly pourable paraffinic oils depend on a variety of factors, like oil thermostatting temperature. Studying the impact of the heat treatment temperature of highly paraffinic resinous oil on its mobility will allow reducing energy consumption and optimizing the technology of oil pumping and transporting in winter conditions. ***Aim.*** To identify the critical temperature ranges for heat treatment of highly paraffinic resinous oil from the Yuzhno-Mayskoe field based on the analysis of data on structural and rheological behaviors, composition of oil sediments and changes in the radii of oil aggregates formed in the studied oil under various heat treatment conditions. ***Methods.*** Oil rheological properties were determined using a HAAKE Viscotester iQ rotational viscometer with HAAKE RheoWin measuring device and control system; oil pour point was analyzed using "Kristall" low-temperature indicator of petroleum products meter; asphaltenes were isolated using the "cold" Golde method; oil composition was determined by column liquid adsorption chromatography; oil particle size was recorded by a Photocor Complex spectrometer for dynamic and static light scattering with DynaLS data processing program. ***Results.*** The authors have studied heat treatment temperature impact on the viscosity-temperature and energy characteristics of highly paraffinic tarry oil, formation and composition of asphalt, resin and paraffin deposits. They established that the critical temperature of heat treatment is 40°C. At this temperature the densest crystallization structure is formed in the studied oil, characterized by high values of both viscosity, intensive formation of sediment, activation energy of viscous flow and internal energy of destruction of the dispersed structure. It was shown that with photon correlation spectroscopy, during oil heat treatment at 40°C, a spontaneous size increase of oil aggregates occurs in the temperature range of 35–25°C.

Keywords: oil, viscosity, paraffins, resins, asphaltenes, pour point, heat treatment, particle radius

Acknowledgements: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500049-8).

For citation: Yudina N.V., Loskutova Yu.V., Chekantseva L.V. Heat treatment impact on structural-rheological properties of high-parafin oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

Введение

В процессах добычи и транспортировки нефти из-за постоянно меняющегося температурного градиента нефтяного потока нередко наблюдается возрастание вязкости и температуры застывания, увеличение предела текучести и модуля упругости, что приводит к образованию твердых отложений на поверхности нефтяного оборудования [1–5]. С понижением температуры окружающей среды в парафинистых нефтях происходит формирование гелеобразной 3D-структуры, которая имеет вязкопластические свойства, зависящие от времени формирования [6–8].

Процесс гетерогенной кристаллизации парафина зависит от различных факторов, таких как температура, концентрация дисперсной фазы, наличие поверхностно-активных веществ, предварительная термическая обработка нефти. Ряд авторов отмечали зависимость температуры гелеобразования и реологических свойств нефти от скорости охлаждения [9–12]. Однако в литературе нет единого мнения о влиянии данного параметра на реологическое поведение нефти. Одни авторы считают, что чем выше скорость охлаждения, тем ниже предел текучести и температура гелеобразования нефти [13]. Другие исследователи [14, 15], напротив, описывают увеличение предела текучести с ростом скорости охлаждения термостатируемых нефтей.

В связи с тем, что парафинистые нефти представляют собой сложную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, их структурно-механические свойства и предел текучести зависят от многих факторов, в частности от начальной температуры охлаждения [16–18]. Эксперименты по термической обработке нефти при 60 °С, проводимой для удаления легких фракций и улучшения стабильности ее состава, показали увеличения предела текучести и температуры гелеобразования по сравнению с необработанной нефтью или нагретой до 35 и 45 °С [10, 19]. Известно, что термообработка без удаления легких фракций и при температуре нагревания выше температуры плавления парафина улучшает реологические свойства парафинистой нефти. Этот факт объясняется тем, что образование достаточно крупных кристаллов парафинов может происходить в термообработанной нефти. Одновременно с этим образованию прочной парафиновой структуры препятствует наличие на поверхности этих кристаллов адсорбированных асфальтенов и смол, между которыми значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления.

Термообработка нефти ниже температуры плавления парафина может вызвать повышение предела текучести и ухудшение реологических свойств. В работе [20] показано резкое ухудшение реологических параметров после термообработки при 28–40 °С. Наблюдаемые явления авторы объясняют особенностями диаграмм фазового состояния исследуемых жидких сред.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что требуются дополнительные исследования влияния температуры термообработки ($T_т$) на структурно-реологические свойства и процесс формирования нефтяного осадка для высокопарафинистых смолистых нефтей.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выбрана высокопарафинистая смолистая нефть Южно-Майского месторождения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Содержание в нефти масляных фракций составило 85,8 мас. %, в том числе парафиновых углеводородов (ПУ) – 7 мас. %, смол – 13 мас. % и асфальтенов – 1,2 мас. %. В нефти отсутствуют механические примеси и вода.

Термообработку нефти осуществляли в течение 60 минут при температурах 10, 20, 40 и 60 °С в герметичной емкости.

Температуру застывания нефти анализировали с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл» (Томск, ИХН СО РАН).

Для изучения осадкообразования в нефти использовали лабораторный аппарат Coldfinger. Он состоит из охлаждаемого стального цилиндра («холодного пальца»), погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий исследуемый образец нефти. Температура стенки «холодного пальца» 10 °С, а температура образца нефти 20 °С. Время формирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) – 1 ч.

Выделение асфальтенов из нефтяного осадка проводили «холодным» способом Гольде (ГОСТ 11858). Содержание насыщенных и ароматических углеводородов, бензольных и спиртобензольных смол определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018). Индивидуальный состав н-алканов определяли методом хромато-масс-спектрометрии (*Thermo Scientific*) на капиллярной колонке *TR-5MS* (30 м; 0,25 мм). Анализ выполнялся в режиме линейного программирования температуры: 2 мин при 80 °С, от 80 до 300 °С со скоростью нагрева 4 °С/мин. Калибровка проводилась с использованием н-C_{20}.

Исследование вязкостно-температурных свойств термообработанной нефти осуществляли с помощью реометра *HAAKE Viscotester iQ* с измерительным устройством и системой управления *HAAKE RheoWin*. Скорость охлаждения нефти 2 °/мин поддерживалась с помощью программируемого креостата, а выбранная сдвиговая скорость, при которой разрушение структуры нефтяной системы минимальна, составляла 1 $с^{-1}$. Результатом исследования являлось построение графических зависимостей $f(T)$ эффективной вязкости от температуры нефти (рис. 1, *а*).

Для определения энергии активации вязкого течения $E_{а(вт)}$ использовали уравнение Аррениуса–Френкеля–Эйринга: $\eta = B \cdot \exp^{Ea(вт)/RT}$, где η – эффективная вязкость, мПа·с; B – предэкспоненциальный коэффициент, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы; $E_{а(вт)}$ – энергия активации процесса вязкого течения, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Энергия активации вязкого течения $E_{а(вт)}$ жидкости – это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам дисперсной фазы жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия [21, 22]. В работе величина $E_{а(вт)}$ позволяет оценить силы межмолекулярных взаимодействий между нанокластерами и нефтяными ассоциатами, а также микроструктурную упорядоченность нефтяных систем и их стабильность. Величина $E_{а(вт)}$ определяется по тангенсу угла наклона касательной к криволинейным участкам кривой.

Размеры нефтяных агрегатов, формирующихся в термостатируемой нефти с понижением темпера-

туры, фиксировались на спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (г. Москва). Метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) основан на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц путем измерения корреляционной функции (или спектрального состава) динамического рассеянного света. Используемое оборудование включает в себя программируемый лазерный фотонный корреляционный спектрометр *Photocor-FC*, модуль управления коррелятором и аппроксимации экспериментальных данных и обработки измерений. Прибор позволяет проводить различные исследования нефтяных дисперсных систем. Метод основан на зависимости между диаметром частицы и уширением спектра отраженного от нее лазерного света. Радиус наноагрегатов может быть рассчитан по формуле Стокса–Эйнштейна, если принять допущение об их сферической форме.

В спектрометре использовался диодный инфракрасный лазер (λ=980 нм) в составе *Photocor-DL/R* – системы счета фотонов на основе высокочувствительного фотодиода с возможностью работать в инфракрасной и красной области спектра. Для проведения измерений использовались круглые кюветы из оптического стекла 6×50 мм. Угол рассеивания составил 90°. Измерения размеров частиц на приборе PhotoCor Complex прекращались, когда нефтяные агрегаты вырастали до таких размеров, что седиментационные процессы начинали преобладать над диффузионными, приводящими к некорректному измерению их размеров.

Целью работы было изучить влияние термообработки на структурно-реологические, энергетические характеристики, состав нефтяного осадка и размеры формирующихся нефтяных агрегатов высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения (Томская область).

Результаты исследования и их обсуждение

Начальная температура перекачки нефти может варьировать в широких пределах. Поэтому исследуемую нефть термостатировали ($T_т$) при 10, 20, 40 и 60 °С. Влияние температурного фактора на вязкость нефти изучали с понижением температуры в интервале от 35 °С до температуры, близкой к температуре потери текучести (рис. 1).

Для образцов, обработанных при T_m 10 °С (*1*) и 20 °С (*2*), эффективная вязкость η_{20} при понижении температуры нефти до 20 °С различается незначительно, для образца (*3*) с $T_т$ 40 °С значения η_{20} возрастают в 10 раз (табл. 1). Однако при дальнейшем увеличении T_m до 60 °С (*4*) происходит такое же резкое снижение вязкости. При этом все вязкостно-температурные зависимости исследуемых образцов имеют по два значительно различающиеся углом наклона участка с точкой перегиба, соответствующей температуре фазовых переходов «золь–гель» ($T_{фп}$), которые связанны с интенсивной кристаллизацией парафиновых углеводородов при понижении температуры и с образованием прочной пространственной 3D-структуры коагуляционно-кристаллизационного типа [23].

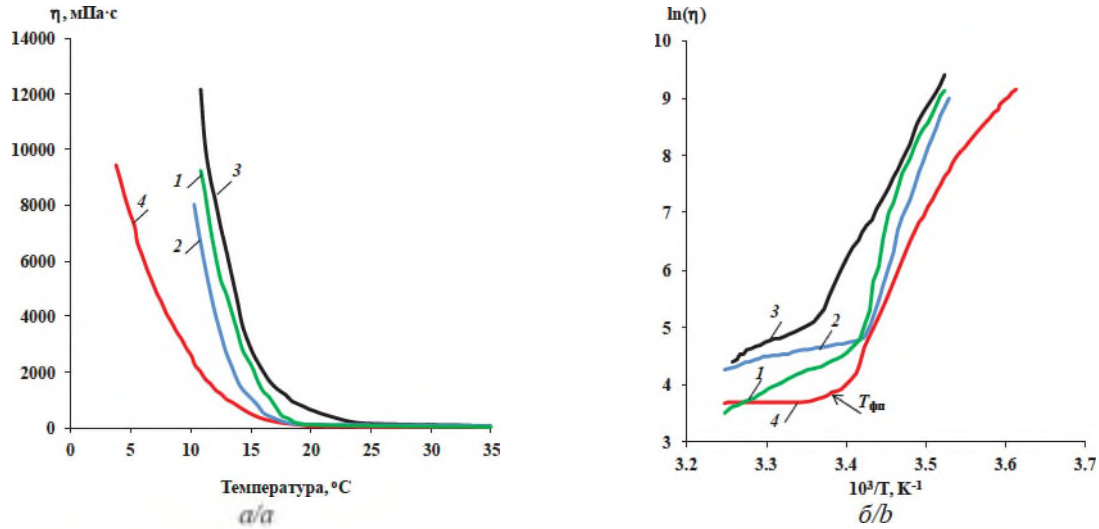


Рис. 1. *Зависимости (а) вязкости нефти от температуры; (б) в полулогарифмических аррениусовских координатах после термостатирования при T_m (°С): 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4)*

Fig. 1. *Dependences of (a) oil viscosity on temperature; (b) in semi-logarithmic Arrhenius coordinates after thermostatting at T_t(°С): 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4)*

На рис. 1, *б* представлены полулогарифмические зависимости $ln(\eta)$ вязкости нефти от обратной температуры $1/T$ при различных режимах термостатирования. Для всех образцов с понижением температуры до точки фазового перехода отмечено незначительное монотонное увеличение вязкости, после $T_{фп}$ для всех образцов наблюдается резкий скачок вязкости в области пониженных температур.

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для нефтяной дисперсной системы (НДС) оказываются взаимосвязанными значения энергии активации вязкого течения $E_{а(вт)}$ и параметры структурированности жидкости. В табл. 1 приведены значения температуры застывания $T_з$, температуры фазового перехода $T_{фп}$ и энергии активации вязкого течения ($E_{а(вт)1}$, $E_{а(вт)2}$) термообработанных образцов.

Таблица 1. *Влияние температуры термообработки T_m нефти на эффективную вязкость при 20 °С η_{20}, температуру застывания $T_з$, температуру фазового перехода $T_{фп}$ и энергию активации вязкого течения $E_{а(вт)}$*

Table 1. *Effect of oil heat treatment temperature T_t on effective viscosity at 20°C η_{20}, pour point T_p, phase transition temperature T_{pt} and activation energy of viscous flow E_a*

$T_т/T_t$, °C	η_{20}, мПа·с mPa·s	$T_з/T_p$, °C	$T_{фп}/T_{pt}$, °C	$E_{а(вт)}$, кДж/моль/kJ/mol	
				$E_{а(вт)1}/E_{a1}$	$E_{а(вт)2}/E_{a2}$
10	106,8	7,5	23,0	62,6	340,4
20	116,0	7,3	24,1	27,3	324,4
40	600,2	9,4	19,1	60,8	217,8
60	66,0	–4,7	19,0	9,2	187,2

Энергия активации $E_{а(вт)1}$ после термообработки нефти при 10, 20 и 60 °С в температурном интервале от 35 до $T_{фп}$ снижаются с ростом $T_т$ в 2,3 и 6,8 раз соответственно, а для обработанной при 40 °С нефти $E_{а(вт)1}$ близка к значению энергии для нефти, обработанной при 10 °С. С понижением температуры нефти ниже температуры фазового перехода начинается процесс образования в НДС кристаллической гелеобразной структуры, и величина $E_{а(вт)2}$ для всех образцов резко возрастает – в 20,3 и 3,6 раза для обработанной при 60 и 40 °С соответственно и в 5,4 и 11,9 раз для обработанной при 10 и 20 °С соответственно.

Температура застывания нефти $T_з$ после термообработки при 10 и 20 °С имеет близкие значения – 7,3 и 7,5 °С соответственно, при температуре обработки $T_т$ 40 °С возрастает до 9,4 °С. Напротив, термообработка нефти при 60 °С приводит к депрессии температуры застывания на 12 °С. Значительное влияние $T_т$ оказывает на температуру фазового перехода: наиболее низкая $T_{фп}$ 19,0 и 19,1 °С отмечена у нефти, обработанной при 60 и 40 °С, и максимальная 24,1 °С – для нефти, обработанной при 20 °С. Следовательно, термообработка при 60 °С оказывает большее влияние на температуру застывания, чем на температуру кристаллизации.

Для определения суммарного расхода внутренней энергии ΔW, необходимого при разрушении структуры высокопарафинистых нефтей за счет сдвиговой скорости при трубопроводном транспорте, рассчитывали энергетические параметры гидромеханического разрушения надмолекулярной структуры нефти по методике, описанной в [24]. Были получены петли гистерезиса, представляющие собой реологические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига $\tau(\gamma)$ для прямого (→) и обратного (←) хода снятия кривых течения нефти, термостатированной при различных температурах $T_т$ через фиксированные промежутки времени (20 с), при скоростях сдвига от 0,34 до 85 $с^{-1}$, характерных при перекачке по трубопроводу в реальных условиях. На рис. 2 приведены петли гистерезиса при температуре 5 °С, которая наиболее близка температуре застывания исследуемой нефти (~7 °С) после термообработки при разных температурах $T_т$.

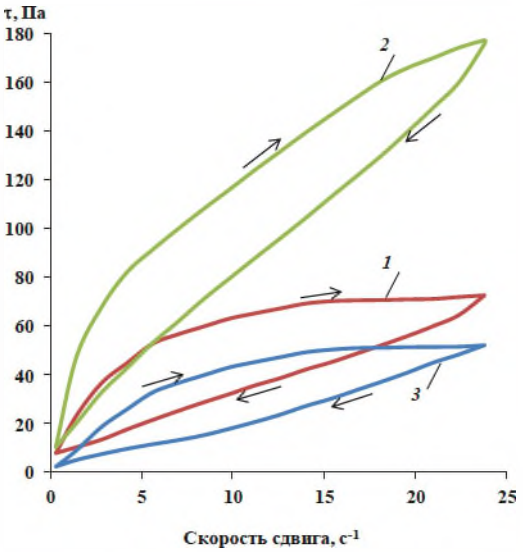


Рис. 2. *Реограммы прямого (→) и обратного (←) хода зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига при температуре нефти 5 °С после термообработке при T_m (°С): 20 (1), 40 (2), 60 (3)*

Fig. 2. *Rheograms of forward (→) and reverse (←) dependence of shear stress τ on shear rate at oil temperature of 5°C after heat treatment at T_t(°C): 20 (1), 40 (2), 60 (3)*

После термообработки нефти при 20 и 60 °С кривые прямого и обратного хода сближаются, скорости разрушения и восстановления тиксотропной структуры выравниваются (рис. 2, *1*, *3*). Термостатируемая при 40 °С нефть характеризуется максимальной по площади петлей (рис. 2, *2*).

Значения внутренней энергии разрушения дисперсной структуры ΔW нефти после термообработки при различных температурах нефти приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Значения внутренней энергии разрушения дисперсной структуры ΔW нефти после термообработки при различных температурах T_m*

Table 2. *Values of the internal energy of destruction of the dispersed structure ΔW of oil after heat treatment at different temperatures T_t*

Температура нефти Oil temperature, °C	ΔW при $T_т$, Дж/ΔW at T_t, J		
	20 °C	40 °C	60 °C
5	2,90	3,39	2,13
10	0,16	1,54	0,11
15	0,03	0,13	0,01
20	0,01	0,10	–

Значения внутренней энергии ΔW термообработанной при 20 и 60 °С нефти близки между собой, а после 40 °С – выше на 14 и 37 % при 5 °С, в 10 и 14 раз при 10 °С соответственно.

Таблица 3. *Количество и состав АСПО после термообработки при различных температурах T_m*

Table 3. *Amount and composition of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) after heat treatment at different temperatures T_t*

$T_т/T_t$, °C	Количество АСПО, мас. % Amount of ARPD, wt %	Состав АСПО, мас. % ARPD composition, wt %		
		масла oils	смолы resins	асфальтены asphaltenes
10	19,5	86,4	12,7	0,9
20	18,3	86,7	11,6	1,7
40	30,3	86,3	11,5	2,2
60	2,6	83,9	11,2	4,9

Известно, что градиент температур нефтяного потока и окружающей среды, наличие в НДС парафиновых углеводородов приводит к образованию нефтяных отложений на стенках оборудования [25]. Состав и интенсивность образования асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) определяется множеством различных факторов: компонентным составом нефти, снижением температуры нефтяного потока, разгазированием и обводненностью нефти и др. В табл. 3 показано влияние условий термообработки $T_т$ на количество и состав АСПО, выделенных из исследуемой нефти при градиенте температур нефть/стенка – 20 °С / 10 °С. С увеличением температуры $T_т$ от 10 до 20 °С количество осадка снижается, однако максимальное количество осадка формируется в нефти, обработанной при $T_т$=40 °С (30,3 мас. %). При дальнейшем росте $T_т$ до 60 °С отмечено резкое снижение до 2,6 мас. % количества АСПО. При термостатировании изменяется также состав АСПО: повышение температуры $T_т$ с 10 до 60 °С приводит к увеличению в составе осадка доли асфальтеновых и снижению доли смолистых компонентов в 5,4 раза и на 11,8 мас. % соответственно.

Таким образом, в отличие от термообработки исследуемой нефти при 20 и 60 °С, после термостатирования при 40 °С наблюдается аномальный рост не только вязкостно-температурных параметров и количества АСПО, но и характеристик, описывающих энергетическое состояние нефтяной дисперсной системы, энергии активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной структуры. Для объяснения данного явления были привлечены спектральные методы исследования н-алканов нефтяных осадков. Физико-химические свойства нефтяного осадка главным образом определяются количеством и составом парафиновых углеводородов (ПУ), кристаллизация которых является основной причиной образования нефтяных отложений. Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав н-алканов нефтяных осадков, выделенных из нефти после термообработки. Для всех образцов характерно мономодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) н-алканов с максимумом, приходящимся на C_{15}–C_{18} (рис. 3).

Содержание н-алканов в АСПО термообработанной при $T_т$ 10, 20, 40 и 60 °С нефти приведено в табл. 4.

Таблица 4. *Содержание н-алканов в АСПО нефтей, обработанных при разных температурах*

Table 4. *Content of n-alkanes in ARPD oils treated at different temperatures*

$T_т/T_t$, °C	Содержание н-алканов, мас. % Content of n-alkanes, wt %	Содержание, % отн. Content, % rel.		$\sum C_{11}$–C_{16}/ $\sum C_{17}$–C_{34}
		$\sum C_{11}$–C_{16}	$\sum C_{17}$–C_{34}	
10	14,7	33,6	66,4	0,51
20	14,7	28,9	71,1	0,41
40	15,5	32,6	67,4	0,48
60	13,7	20,0	80,0	0,25

В нефтяном осадке нефти после термообработки при 20 °С возрастает содержание н-алканов с числом атомов углерода C_{16} и выше в сравнении с осадком из нефти, обработанной при 10 °С. Более существенные различия наблюдаются в ММР н-алканов из осадков нефти, обработанной при $T_т$ 60 и 40 °С. Так, н-алканы осадка, полученного из нефти после $T_т$ 40 °С, обогащены углеводородами состава C_{11}–C_{16}.

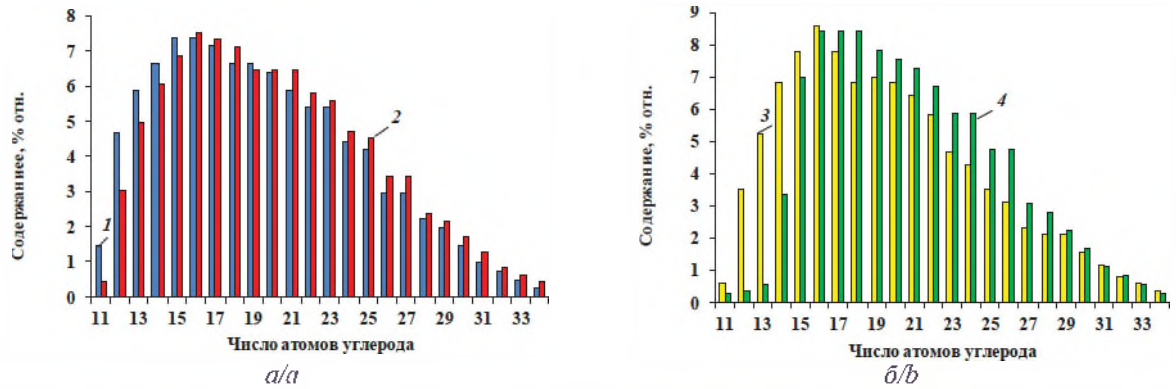


Рис. 3. *Молекулярно-массовое распределение н-алканов в осадках нефти при температуре термообработки T_m (°C): (а) 10 (1), 20 (2), (б) 40 (3), 60 (4)*

Fig. 3. *Molecular mass distribution of n-alkanes in oil sediments at heat treatment temperature T_t (°C): (a) 10 (1), 20 (2), (b) 40 (3), 60 (4)*

С ростом $T_т$ нефти от 10 до 20 °C общее содержание н-алканов в осадке изменяется незначительно, а доля в нем высокомолекулярных н-алканов возрастает. Из термообработанной при 60 °C нефти на «холодном стержне» формируется осадок с минимальным количеством н-алканов, в составе которых превалируют высокоплавкие углеводороды (80 отн. %), на которые в дальнейшем кристаллизуются н-алканы с более низкой температурой плавления. Это подтверждается минимальным соотношением суммы н-алканов $\sum C_{11}$–C_{16} к $\sum C_{17}$–C_{34}. При $T_т$ 40 °C в осадке содержится максимальное количество н-алканов (15,5 мас. %), количество легких н-алканов C_{11}–C_{16} возрастает, а твердых C_{17}–C_{34}, напротив, снижается.

По данным реологических исследований (высокие значения $T_{фп}$ и $E_{а(вт)}$, табл. 1) можно предположить, что исследуемая нефть содержит повышенное количество высокомолекулярных твердых парафинов, которые с понижением температуры нефти до температуры начала кристаллизации (50–40 °C) образуют пространственную кристаллическую решетку, в которой иммобилизуются жидкие углеводородные компоненты, обогащенные н-алканами C_{11}–C_{16}. В такой форме адгезионные свойства парафина усиливаются во много раз и его способность «прилипать» к твердым поверхностям значительно интенсифицируется, что приводит к резкому возрастанию количества осадка. Асфальтены и смолы в этом температурном диапазоне находятся в моно- или биагрегатном состоянии. При дальнейшем снижении температуры возможно формирование в дисперсионной среде новых, более крупных, смолисто-асфальтеновых агрегатов, препятствующих структурообразованию парафинов на металлической стенке.

Так, авторы статьи [26], обсуждая «аномальный» рост реологических параметров трех казахских высокопарафинистых высокосмолистых нефтей после термостатирования при 55–70 °C, указывают на особую роль соотношения смол и асфальтенов.

Наряду с традиционными методами исследований нефтей особое значение в настоящее время приобретают спектральные методы, позволяющие связать физико-химическую природу процессов структурообразования НДС со структурно-реологическими свойствами. Однако все известные спектральные методы определения размеров прозрачных частиц дисперсной системы в светлых нефтепродуктах по рассеиванию света различной длины не применимы к темным нефтепродуктам, каковыми являются большинство нефтей, так как в таких системах преобладает поглощение, а не рассеивание фотонов частицами [22]. Динамическое рассеяния света (ДРС) – это метод, использующий явление рассеяния света и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. В работе с помощью метода ДРС были получены данные по средним размерам радиусов нефтяных агрегатов, формирующихся в НДС при охлаждении от 55 °C до температуры, близкой к $T_з$ (рис. 4). Скорость охлаждения нефти составила 0.04 °/мин. С понижением температуры образца от 55 до 35 °C существенных изменений значений средних радиусов нефтяных агрегатов не наблюдается ($R_{ср}$=29,5–17.8 нм), после чего при дальнейшем охлаждении до 28 °C их размеры резко возрастают до 100 нм. Последующее понижение температуры нефти приводит к снижению $R_{ср}$ до минимальных размеров. И только при температуре, близкой к $T_з$, размеры агрегатов вновь растут в 3–8 раз.

Известно, что термообработка нефтесодержащих систем приводит к формированию в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы термодинамически устойчивых структур.

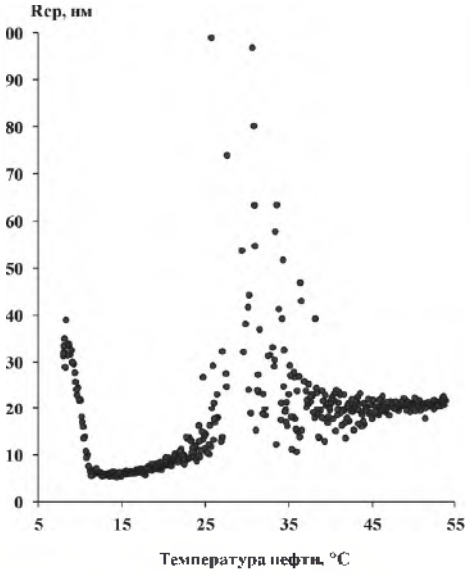


Рис. 4. *Зависимость изменения среднего радиуса нефтяных агрегатов Rср от температуры*

Fig. 4. *Dependence of changes in the average radius of oil aggregates R_{av} on temperature*

В работе [20] И.Н. Евдокимов утверждает, что при понижении температуры для термообработанных нефтей наблюдаются эффекты «переохлаждения», связанные с существенными структурными преобразованиями в асфальтеновых коллоидах. Причиной этих явлений могут стать долгоживущие метастабильные состояния при более низких температурах. При этом общие для различных нефтесодержащих систем значения характерных температур термообработки (ниже 38 °С) определяются особенностями энергий взаимодействия смолистых и асфальтеновых компонентов, а не взаимодействиями с участием ПУ. Формирование коллоидных структур с участием парафинов также связано с характерными изменениями подсистемы асфальтены/смолы и происходит за счет образования при температурах ниже $T_{фп}$ прочной пространственной 3D-структуры коагуляционно-кристаллизационного типа, охватывающей весь объем жидкости в зависимости от концентрации и молекулярного состава парафинов, присутствующих в данной нефтесодержащей системе. Предварительная термообработка при температурах 30–45 °С приводит к трансформации существующей НДС, формируя при понижении температуры новое метастабильное (переходное) состояние коллоидов. Вероятным механизмом перехода в метастабильное состояние является образование более сложных асфальтеновых агрегатов в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы, что подтверждается прямыми измерениями других авторов [20].

Таким образом, фазовые переходы в парафинистых смолистых нефтях определяются концентрацией н-алканов, природой среды, температурой и наличием природных ПАВ. Размер кристаллов парафинов также оказывает решающее влияние на образование осадков в таких высокопарафинистых смолистых нефтях, как нефть Западно-Майского месторождения. Агрегация и рост размеров нефтяных частиц при охлаждении нефти после различных режимов термообработки представляет собой кинетический неравновесный процесс с возможным периодом спонтанного роста в интервале температур 35–25 °С.

Заключение

Проблемы, связанные с образованием нефтяного осадка на месторождении, могут вызвать серьезные трудности для обеспечения безопасности добычи нефти и ее транспорта до пунктов сбора. Для решения этих проблем необходимы лабораторные исследования, позволяющие получить представление о характеристиках добываемых нефтей при различных температурных режимах. Анализ результатов и научная интерпретация полученных данных дают возможность сформулировать более точные модели для создания программ очистки трубопровода или предложить эффективные методы предотвращения выпадения осадка из нефти на его поверхности. Все это позволяет сформулировать практические рекомендации по выбору оптимальных температурно-временных режимов работы технологического оборудования.

В работе экспериментально обнаружен эффект термически индуцированной аномалии вязкости высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения после 60 минут термостатирования при температуре 40 °С. В отличие от термообработки при 10, 20 и 60 °С, после термостатирования при 40 °С наблюдается аномальный рост не только вязкостно-температурных параметров и количества сформировавшегося нефтяного осадка, но и характеристик, описывающих энергетическое состояние нефтяной дисперсной системы, таких как энергии активации вязкого течения и внутренней энергия разрушения дисперсной структуры.

После термообработке при 40 °С в образце нефти образуется максимальное количество осадка, н-алканы которого обогащены легкими углеводородами состава C_{11}–C_{16}.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, при охлаждении от 55 °С с фиксированной скоростью нефти, термообработанной при 40 °С, в интервале температур 35–25 °С происходит спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов в 3–5 раз. Это может быть связано со структурными фазовыми переходами в подсистеме асфальтены/смолы, приводящими к образованию долго-

живущих метастабильных состояний молекулярных асфальтеновых коллоидов при температурах, ниже температуры начала кристаллизации парафиновых углеводородов в термообработанной нефти. Формирующиеся при данных условиях смолисто-асфальтеновые агрегаты могут выступать как цементирующие частицы в протяженных 3D-сетках кристаллов парафинов. Для уточнения механизма формирования смолисто-асфальтеновых агрегатов в данных температурных условиях необходимо проведение дальнейших исследований с привлечением нефтей другого состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimitriou C.J., McKinley G.H. A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid // Soft Matter. – 2014. – № 10. – P. 6619–6644. DOI: 10.1039/c4sm00578c.
2. Effect of wax composition and shear force on wax aggregation behavior in crude oil: a molecular dynamics simulation study / S. Wang, Q. Cheng, Y. Gan, Q. Li, C. Liu, W. Sun // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – P. 4432. DOI: 10.3390/molecules27144432.
3. Mohammadi M., Bahrami M., Torkaman M. The effect of temperature on the size and the deposition of asphaltene particles // SPE Journal. – 2023. – Vol. 28. – № 06. – P. 3117–3127. DOI: 10.2118/217429-PA.
4. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels / R.F.G. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D'Antona, T.P. Lockhart // Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – № 14. – P. 6240–6249. DOI: 10.1021/la050705k.
5. Hou L., Zhang J.J. A study on creep behaviour of gelled Daqing crude oil // Petroleum Science and Technology. – 2010. – Vol. 28. – № 7. – P. 690–699. DOI: 10.1080/10916460902804648.
6. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils / B.A. Tarcha, B.P.P. Forte, E.J. Soares, R.L. Thompson // Rheologica Acta. – 2015. – Vol. 54. – № 6. – P. 479–499. DOI: 10.1007/s00397-15-0835-1.
7. Ewoldt R.H., McKinley G.H. Mapping thixo-elasto-visco-plasticbehavior // Rheologica Acta. – 2017. – Vol. 56. – P. 195–210. DOI: 10.1007/s00397-017-1001-8.
8. Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling / M. Lin, C. Li, F. Yang, Y. Ma // Petroleum Science and Engineering. – 2011. – Vol. 77. – № 3. – P. 351–358. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.010.
9. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils / D.E.V. Andrade, A.C.B. Cruz, A.T. Franco, C.O.R. Negrão // Rheologica Acta. – 2015. – Vol. 54. – P. 149–157. DOI: 10.1007/s00397-014-0812-0.
10. Влияние температуры формирования эмульсий на их структурно-реологические характеристики и эффективность ингибирующей присадки / И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, Н.В. Юдина, О.А. Казанцев // Нефтяное хозяйство. – 2021. – № 9. – С. 100–104. DOI: 10.24887/0028-2448-2021-9-100-104.
11. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow / M. Kané, M. Djabourov, J.L. Volle, J.P. Lechaire., G. Frebourg // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – P. 127–135. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00222-3.
12. Mendes R., Vinay G., Coussot P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline // Energy&Fuel. – 2016. – Vol. 31. – № 1. – P. 395–407. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02576.
13. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions / R. Venkatesan, N.R. Nagarajan, K. Paso, Y.B. Yi, A.M. Sastry, H.S. Fogler // Chemical Engineering Science. – 2005. – Vol. 60. – № 13. – P. 3587–3598. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045.
14. Webber R.M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40. – P. 195–203. DOI: 10.1021/ie000417d.
15. Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene) / X. Guo, B.A. Pethica, J.S. Huang, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme // Energy&Fuel. – 2006. – Vol. 20. – № 1. – P. 250–256. DOI: 10.1021/ef050163e.
16. Soares E.J., Thompson R.L., Machado A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparentyield- stress nature // Applied Rheology. – 2019. – Vol. 23. – № 6. – P. 62798–62809. DOI: 10.3933/ApplRheol-23-62798.
17. Dimitriou C., McKinley G.H., Venkatesan R. Rheo-PIVanalysis of the yielding and flow of model waxy crude oils // Energy&Fuels. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3040–3052. DOI: 10.1021/ef2002348.
18. Influence of heavy organics composition on wax properties and flow behavior of waxy crude oils / I.W. Eke, S.E.A. Otordile, A. Ozioma, J. Ajienka // Chemical Science International Journal. – 2019. – Vol. 27. – № 2. – P. 1–12. DOI: 10.9734/CSJI/2019/v27i230109.
19. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation / F.H. Marchesini, A.A. Alicke, P.R. de Souza Mendes, C.M. Ziglio // Energy&Fuel. – 2012. – Vol. 26. – № 5. – P. 2566–2577. DOI: 10.1021/ef201335c.
20. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids // Fluid Phase Eqilibria. – 2003. – Vol. 212. – Iss. 1–2. – P. 269–278. DOI: 10.1016/S0378-3812(03)00267-X
21. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Регулирование с помощью физической обработки физико-химических свойств состава на основе петролатума // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – 70–74. DOI: 10.31857/S0023117722020050.
22. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic field effect on the structural and rheological characteristics of resinous oils and their emulsions // Chemistry for Sustainable Development. – 2023. – Vol. 31. – № 1. – P. 108–114. DOI: 10.15372/CSD2023445.
23. Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading / L. Guo, X. Xu, Y. Lei, L. Wang, P. Yu, Q. Xu // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Vol. 208. – 109159. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109159.
24. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Данекер В.А. Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // Известия ВУЗов. Серия «Химия и Химическая Технология». – 2019. – Т. 62. – № 1. – С. 70–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5766.

25. Yudina N., Loskutova Yu., Prozorova I. Formation of asphalt–resin–paraffin deposits in crude oils of Western Siberia // Petroleum Chemistry. – 2023. – Vol. 63. – № 1. – P. 103–110. DOI: 10.1134/S0965544123020135.
26. Влияние термообработки на реологические параметры бузачинской нефти / Г.А. Габсаттарова, Л.Е. Боранбаева, Ж.К. Наурузбеков, Е.В. Благих // Нефть и Газ. – 2020. – № 6. – С. 109–118. DOI: 10.37878/2708-0080/2020-5.042.

Информация об авторах

Наталья Васильевна Юдина, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией реологии нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. natal@ipc.tsc.ru; https://orcid.org/0000-0002-7380-6668

Юлия Владимировна Лоскутова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. reoloil@ipc.tsc.ru; https://orcid.org/0000-0001-7853-3024

Лилия Васильевна Чеканцева, старший преподаватель отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. chlb@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0005-9438-1311

Поступила в редакцию: 28.06.2024
Поступила после рецензирования: 07.10.2024
Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Dimitriou C.J., McKinley G.H. A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid. *Soft Matter*, 2014, no. 10, P. 6619–6644. DOI: https://doi.org/10.1039/c4sm00578c.
2. Wang S., Cheng Q., Gan Y., Li Q., Liu C., Sun W. Effect of wax composition and shear force on wax aggregation behavior in crude oil: a molecular dynamics simulation study. *Molecules*. 2022, vol. 27, p. 4432. DOI: 10.3390/ molecules27144432.
3. Mohammadi M., Bahiami M., Torkaman M. The effect of temperature on the size and the deposition of asphaltene particles. *SPE Journal*, 2023, vol. 28, no. 06, pp. 3117–3127. DOI: 10.2118/217429-PA.
4. Visintin R.F.G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T.P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 14, pp. 6240–6249. DOI: 10.1021/la050705k.
5. Hou L., Zhang J.J. A study on creep behaviour of gelled Daqing crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 2010, vol. 28, no. 7, pp. 690–699. DOI: 10.1080/10916460902804648.
6. Tarcha B.A., Forte B.P.P., Soares E.J., Thompson R.L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oil. *Rheologica Acta*. 2015. vol. 54. no. 6. pp. 479–499. DOI: 10.1007/s00397-15-0835-1.
7. Ewoldt R.H., McKinley G.H. Mapping thixo-elasto-visco-plasticbehavior. *Rheologica Acta*, 2017, vol. 56, pp. 195–210. DOI: 10.1007/s00397-017-1001-8.
8. Lin M., Li C., Yang F., Ma Y. Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling. *Petroleum Science and Engineering*, 2011, vol. 77, no. 3, pp. 351–358. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.010.
9. Andrade D.E.V., Cruz A.C.B., Franco A.T., Negrão C.O.R. Influence of the initial cooling temperatue on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, 2015, vol. 54, pp. 149–157. DOI: 10.1007/s00397-014-0812-0.
10. Prozorova I.V., Nebogina N.A., Yudina N.V., Kazantsev O.A. The influence of the formation temperature of emulsions on their structural and rheological characteristics and the effectiveness of the inhibitory additive. *Oil industry*, 2021, no. 9, pp. 100–104. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2021-9-100-104.
11. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*. 2003, vol. 82, pp. 127–135. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00222-3.
12. Mendes R., Vinay G., Coussot P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline. *Energy&Fuel*. 2016, vol. 31, no. 1, pp. 395–407. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02576.
13. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.B., Sastry A.M., Fogler H.S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science*, 2005, vol. 60, no. 13, pp. 3587–3598. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045.
14. Webber R.M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001, vol. 40, pp. 195–203. DOI: 10.1021/ie000417d.
15. Guo X., Pethica B.A., Huang J.S., Adamson D.H., Prud'homme R.K. Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). *Energy&Fuel*. 2006, vol. 20, no. 1, pp. 250–256. DOI: 10.1021/ef050163e.
16. Soares E.J., Thompson R.L., Machado A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparentyield- stress nature. *Applied Rheology*, 2019, vol. 23, no. 6, pp. 62798–62809. DOI: 10.3933/ApplRheol-23-62798.
17. Dimitriou C., McKinley G.H., Venkatesan R. Rheo-PIVanalysis of the yielding and flow of model waxy crude oils. *Energy&Fuels*. 2011. vol. 25, no. 7, pp. 3040–3052. DOI: 10.1021/ef2002348.
18. Eke I.W., Otordile S.E.A., Ozioma A., Ajienka J. Influence of heavy organics composition on wax properties and flow behavior of waxy crude oils. *Chemical Science International Journal*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 1–12. DOI: 10.9734/CSJI/2019/v27i230109.
19. Marchesini F.H., Alicke A.A., de Souza Mendes P.R., Ziglio C.M. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation. *Energy&Fuel*. 2012. vol. 26, no. 5, pp. 2566–2577. DOI: 10.1021/ef201335c.
20. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids. *Fluid Phase Eqilibria*, 2003, vol. 212, Iss. 1–2, pp. 269–278.

21. Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Regulation of the physicochemical properties of a composition based on petrolatum using physical processing. *Solid Fuel Chemistry*, 2022, no. 2, pp. 70–74. DOI: 10.31857/S0023117722020050.
22. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic field effect on the structural and rheological characteristics of resinous oils and their emulsions. *Chemistry for Sustainable Development*, 2023, vol. 31, no. 1, pp. 108–114. (In Russ.) DOI: 10.15372/CSD2023445.
23. Guo L., Xu X., Lei Y., Wang L., Yu P., Xu Q. Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, vol. 208. 109159. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109159.
24. Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Daneker V.A. The influence of low-frequency acoustic field and polymer additive on the structural and mechanical parameters of oil. *Izvestia VUZov. Series "Chemistry and Chemical Technolog"*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 70–77. (In Russ.) DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5766.
25. Yudina N., Loskutova Yu., Prozorova I. Formation of asphalt–resin–paraffin deposits in crude oils of Western Siberia. *Petroleum Chemistry*, 2023, vol. 63, no. 1, pp. 103–110. DOI: 10.1134/S0965544123020135.
26. Gabsattarova G.A., Boranbayeva L.E., Nauruzbekov Zh.K., Blagikh Y.V. Effect of heat treatment on the rheological parameters of Buzachi oil. *Neft and gas*, 2020, no. 6, pp. 109–118. (In Russ.) DOI: 10.37878/2708-0080/2020-5.042.

Information about the authors

Natalia V. Yudina, Cand. Sc., Leading Researcher, Head of the Laboratory of Petroleum Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Akademicheskiy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. natal@ipc.tsc.ru; https://orcid.org/0000-0002-7380-6668

Yulia V. Loskutova, Cand. Sc., Senior Research Fellow, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Akademicheskiy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. reoloil@ipc.tsc.ru; https://orcid.org/0000-0001-7853-3024

Lilia V. Chekantseva, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. chlb@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0005-9438-1311

Received: 28.06.2024
Revised: 07.10.2024
Accepted: 21.10.2024

УДК 665.662.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582
Шифр специальности ВАК: 02.00.13

Влияние алюминиевой пудры на эффективность депарафинизации дизельного топлива центрифугированием

Н.С. Яковлев✉, М.Ф. Жданович, С.Г. Агаев, А.Л. Савченков

Тюменский индустриальный университет, Россия, г. Тюмень

✉jakovlevns@tyuiu.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив достигается с помощью различных методов депарафинизации и изомеризации, приводящих практически к полной потере н-алканов и, соответственно, к ухудшению детонационных свойств топлив. Представляет интерес частичная депарафинизация дизельных топлив, позволяющая сохранять большую часть н-алканов. ***Объекты.*** Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава, улучшение низкотемпературных свойств которого проводится с помощью его частичной депарафинизации методом центрифугирования с добавлением к топливу алюминиевой пудры. ***Методика.*** Депарафинизацию исходного дизельного топлива проводили на рефрижераторной центрифуге SL/8R Centrifuge, обеспечивающей скорость вращения ротора до 9500 об/мин в интервале температур от 40 до минус 10 °С. При низких температурах относительно высокоплавкие компоненты парафина выделялись в виде осадка в пробирках ротора. Эффективность депарафинизации исходного дизельного топлива оценивали по выходу депарафинированного дизельного топлива и по показателям его качества – температуре помутнения, показателю преломления, предельной температуре фильтруемости и температуре застывания. Методом газожидкостной хроматографии определяли распределение н-алканов в продуктах депарафинизации относительно исходного топлива. ***Цель.*** Целью работы является повышение эффективности процесса депарафинизации дизельного топлива центрифугированием с добавлением в сырье алюминиевой пудры в качестве утяжелителя парафина. ***Результаты и выводы.*** Определены оптимальные параметры депарафинизации дизельного топлива, обеспечивающие получение летнего дизельного топлива марки «С» соответствующего EN 590. Максимальный выход депарафинированного дизельного топлива при оптимальных параметрах процесса достигает 78,6 мас. %. Депарафинированное дизельное топливо имеет температуру помутнения минус 5 °С, его предельная температура фильтруемости минус 6 °С и температура застывания минус 15 °С.

Ключевые слова: дизельные топлива, низкотемпературные свойства, депарафинизация, центрифугирование, алюминиевая пудра

Для цитирования: Влияние алюминиевой пудры на эффективность депарафинизации дизельного топлива центрифугированием / Н.С. Яковлев, М.Ф. Жданович, С.Г. Агаев, А.Л. Савченков // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 29–37. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

UDC: 665.662.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

Aluminum powder impact on the efficiency of diesel fuel dewaxing by centrifugation

N.S. Yakovlev✉, M.F. Zhdanovich, S.G. Agaev, A.L. Savchenkov

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

✉jakovlevns@tyuiu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The improvement of the low-temperature properties of diesel fuels is achieved using various methods of dewaxing and isomerization, leading to almost complete loss of n-alkanes and, accordingly, to deterioration in the detonation properties of fuels. Partial dewaxing of diesel fuels is of interest. It allows the preservation of most of the n-alkanes. ***Ob-***

jects. Diesel fuel of a weighted fractional composition, the improvement of low-temperature properties of which is carried out by means of its partial dewaxing by centrifugation with the addition of aluminum powder to the fuel. ***Methods.*** Initial diesel fuel dewaxing was carried out on a refrigerated centrifuge SL/8R Centrifuge, which provides a rotor rotation speed of up to 9500 rpm in the temperature range from 40 to minus 10°C. At low temperatures, relatively high-melting paraffin components were released as a precipitate in the rotor tubes. The efficiency of the initial diesel fuel dewaxing was evaluated by the dewaxed diesel fuel yield and by its quality indicators – turbidity temperature, refractive index, filterability limit temperature and solidification temperature. The distribution of n-alkanes in the dewaxing products relative to the starting fuel was determined by gas-liquid chromatography. ***Aim.*** To increase the efficiency of the diesel fuel dewaxing by centrifugation with the addition of aluminum powder to the raw material as a paraffin weighting agent. ***Results and conclusions.*** The authors have determined the optimal parameters of diesel dewaxing to ensure the production of summer diesel fuel of the "C" brand corresponding to EN 590. The maximum yield of dewaxed diesel fuel at optimal process parameters reaches 78.6 wt %. Dewaxed diesel fuel has a turbidity temperature of minus 5°C, its maximum filterability temperature is minus 6°C and the solidification temperature is minus 15°C.

Keywords: diesel fuels, low-temperature properties, dewaxing, centrifugation, aluminum powder

For citation: Yakovlev N.S., Zhdanovich M.F., Agaev S.G., Savchenkov A.L. Aluminum powder impact on the efficiency of diesel fuel dewaxing by centrifugation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 29–37. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

Введение

Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив достигается за счет депрессорно-диспергирующих присадок [1–4], облегчения фракционного состава дизельных топлив [5], депарафинизации дизельных топлив в избирательных растворителях [6], гидрокаталитической депарафинизации и гидроизомеризации [7–10]. Для улучшения низкотемпературных свойств предлагаются также процессы частичной депарафинизации дизельных топлив в электрических полях [11–13] и процесс депарафинизации дизельных топлив с использованием центрифугирования [14]. Центрифугирование настолько эффективный процесс, что его можно использовать не только для дисперсных систем, но и для разделения взаимно растворимых смесей жидкостей [15, 16]. Ранее центрифугирование использовалось для улучшения низкотемпературных свойств минеральных масел [17. С. 199–205]. Растворителем в этом процессе является смесь дихлорэтана (78 мас. %) и бензола, обеспечивающая разделение жидкой (масло и большая часть растворителя) и твердой (парафин и остатки растворителя) фаз за счет существенной разницы их плотностей. Центрифугирование используется также и для фракционирования парафинов [18, 19]. Эффективность процесса депарафинизации нефтепродуктов и фракционирования парафинов с использованием центрифугирования определяется скоростью вращения ротора центрифуги [16, 19] и разницей плотностей жидкой и твердой фаз [17, 19]. В работе [19] повышение разницы плотностей жидкой и твердой фаз в процессе фракционирования парафина центрифугированием достигается за счет использования в качестве растворителя гексана, обеспечивающего большую разность плотностей твердой и жидкой фаз за счет низкой плотности гексана. Использование гексана при фракционировании парафина П-2 при оптимальных условиях позволило повысить содержание н-алканов C_{20-24} в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина с 27,7 до 43,6–47,6 мас. % при выходе низкоплавких фракций 45,5–66,0 мас. %. Теоретически повышение разницы плотностей жидкой и твердой фаз в процессе центрифугирования нефтепродуктов возможно также и за счет утяжеления парафинов. Известно, что парафины с алюминиевой пудрой в определенном соотношении образуют стабильные смеси [20. С. 80–82]. Плотность алюминия приблизительно в три раза больше, чем у парафиновых углеводородов, содержащихся в исходном дизельном топливе.

Целью работы является повышение эффективности процесса депарафинизации дизельного топлива центрифугированием с добавлением в сырье алюминиевой пудры в качестве утяжелителя парафина.

Методика эксперимента

В качестве сырья для центрифугирования использовали дизельное топливо утяжеленного фракционного состава. Плотность исходного дизельного топлива при 20 °С 858 кг/м^3; его вязкость при 20 °С 9,6 мм^2/с; показатель преломления при 50 °С 1,4732; температура помутнения 9 °С; предельная температура фильтруемости 9 °С и температура застывания 8 °С. 10 % дизельного топлива выкипает при 303,0 °С; 50 % – при 394,2 °С; 90 % – при 372,5 °С и 96 % – при 392 °С. Содержание углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом, 28,6 мас. %. Содержание н-алканов в дизельном топливе и в получаемых из него продуктах определяли на хроматографе «Кристалл-4000», снабженном колонкой МХТ 2887 10*0.53*2.65. Колонка предназначена для разделения н-алканов с длиной атомов углерода от С7 до С45. Содержание н-

алканов в топливе определялось по пикам с автоматическим интегрированием их площади на компьютере с использованием специальной программы. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0,06 мкл. Температурный режим 0–300 °С, скорость поднятия температуры 5–10 °С /мин. Газноситель – гелий. Детектор пламенно-ионизационный.

н-Алканы с длиной цепи менее С12 не учитывали, так как они содержатся в топливе в небольших количествах и не влияют на его низкотемпературные свойства.

Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава обогащено н-алканами с числом атомов углерода от 19 до 24, максимум содержания приходится на высокоплавкие углеводороды С20. Использовали стандартные методики определения показателей качества: температура помутнения – по ГОСТ 5066-2018 (ASTM D 2500-05), предельная температура фильтруемости – по ГОСТ 54269-2010 (ASTM D 6371-2005), температура застывания – по ГОСТ 20287-91 (ASTM D97-05).

В качестве утяжелителя парафина при центрифугировании дизельного топлива использовали пигментную алюминиевую пудру ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), представляющую собой высокодисперсный порошок с незначительным содержанием примесей меди, марганца, кремния, железа, влаги и др. Плотность алюминия при температуре 20 °С 2698,7 кг/м^3. Ранее алюминий в качестве утяжелителя использовали в методе дилатометрии парафинов [20]. Известно, что алюминиевая пудра при ее содержании в пределах от 17 до 75 мас. % образует стабильные смеси с парафином. При содержании парафина в смеси с алюминиевой пудрой менее 17 мас. % смесь теряет свою стабильность и распадается на составляющие компоненты. При содержании более 75 мас. % парафина смесь также теряет свою стабильность, и алюминиевая пудра может выпадать в виде осадка [20. С. 76].

Депарафинизацию дизельного топлива проводили на рефрижераторной центрифуге «Thermoscientific» (Германия). Центрифуга снабжена шестью пробирками объемом 50 мл каждая с общей загрузкой 300 мл и обеспечивает регулирование температуры в рабочей зоне в пределах от 40 до минус 10 °С. Скорость вращения ротора центрифуги регулируется в пределах от 1000 до 9500 об/мин. Радиус ротора центрифуги составляет 12,02 см. Исходное дизельное топливо предварительно подвергали термообработке в термостате при 50 °С до полного растворения парафиновых углеводородов. Дизельное топливо или его смесь с алюминиевой пудрой охлаждали в криостате Lauda RP 855 до температуры центрифугирования. Далее исходное дизельное топливо переносили в центрифугу, в программе которой предварительно задавали начальные параметры ее работы: скорость вращения ротора центрифуги и время центрифугирования τ. Во всех случаях в камере центрифуги перед центрифугированием устанавливали температуру минус 10 °С. Конечная температура в пробирках из-за трения ротора центрифуги с окружающим воздухом заметно повышается относительно начальной температуры в пробирках и заданной температуры в центрифуге.

В результате центрифугирования получали частично депарафинированное дизельное топливо и концентрат парафина.

Температуру помутнения депарафинированных дизельных топлив из соображений простоты и удобства выбрали взамен предельной температуры фильтруемости (ПТФ), предусмотренной для летних дизельных топлив по EN 590:2009.

Предельная температура фильтруемости несколько ниже температуры помутнения топлив, что с запасом обеспечивает соответствие депарафинированного дизельного топлива требованиям стандартов. Показатель преломления является дополнительной характеристикой, позволяющей оценить распределение н-алканов в продуктах депарафинизации. н-Алканы имеют более низкие значения показателя преломления относительно других углеводородов дизельного топлива. Повышение показателя преломления n_D^{50} депарафинированного дизельного топлива относительно сырья происходит за счет обеднения н-алканами получаемого топлива и за счет его обогащения ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами. По этой же причине в ходе центрифугирования показатель преломления n_D^{50} концентрата парафина понижается. Чем выше разница показателей преломления Δn_D^{50} между показателями преломления депарафинированного дизельного топлива и концентрата парафина (табл. 1), тем эффективнее процесс депарафинизации. Эффективность процесса центрифугирования исходного дизельного топлива оценивали по выходу депарафинированного дизельного топлива с учетом качества продуктов центрифугирования – температуры помутнения и показателя преломления. Содержание алюминия в товарном дизельном топливе контролировалось по ГОСТ 6370-2018: «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей».

Результаты и их обсуждение

Влияние каждого из параметров депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов изучали при прочих постоянных параметрах (табл. 1).

Таблица 1. *Влияние параметров процесса депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава на выход депарафинированного дизельного топлива (ДДТ) и показатели качества ДДТ и концентрата парафина (КП)*

Table 1. *Impact of the parameters of the dewaxing of diesel fuel of a weighted fractional composition on the dewaxed diesel fuel (DDF) yield and quality indicators of DDF and paraffin concentrate (PC)*

Параметры процесса депарафинизации Dewaxing parameters				Выход ДДТ, мас. % DDF output, wt %	Показатели качества Quality indicators				
					ДДТ/DDT		КП/PC		
Содержание алюминиевой пудры в топливе, мас. % Aluminum powder content in origin fuel, wt %	Температура центрифугирования, °С Centrifugation temperature, °С	Скорость вращения ротора центрифуги, об/мин Centrifuge rotor rotation speed, rpm	Время центрифугирования τ, мин Centrifugation time τ, min		Температура помутнения, °С Cloud point, °С	Показатель преломления при 50 °С Refractive index at 50°С	Температура помутнения, °С Cloud point, °С	Показатель преломления при 50 °С Refractive index at 50°С	Разница показателей преломления ДДТ и КП ($\cdot 10^4$) DDF and PC refractive indices difference ($\cdot 10^4$)
0,0	−5	9500	15	62,7	−2	1,4755	16	1,4716	39
0,1				69,9	−4	1,4757	21	1,4673	84
0,5				73,5	−4	1,4756	20	1,4666	90
1,0				75,0	−4	1,4759	20	1,4662	97
2,0				78,6	−5	1,4758	22	1,4652	106
3,0				77,0	−5	1,4758	21	1,4650	108
2,0	0			73,7	−2	1,4754	21	1,4676	78
	−5			78,6	−5	1,4758	22	1,4652	106
	−10			74,3	−5	1,4760	21	1,4652	108
	−15			75,2	−6	1,4760	21	1,4650	110
	−20			69,6	−8	1,4766	20	1,4671	95
	−5	3000		53,3	−2	1,4751	14	1,4708	43
		6000		63,7	−5	1,4753	17	1,4689	64
		9500		78,6	−5	1,4758	22	1,4652	106
		9500	1	60,6	−3	1,4754	16	1,4702	52
			2,5	74,8	−3	1,4754	20	1,4659	95
			5	74,9	−6	1,4761	21	1,4651	110
			10	75,1	−5	1,4758	23	1,4652	106
			15	78,6	−5	1,4758	22	1,4652	106
			20	77,5	−5	1,4757	23	1,4652	105
			25	77,1	−5	1,4757	22	1,4648	109
			30	77,5	−4	1,4757	22	1,4651	106

Влияние температуры центрифугирования на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов (табл. 1) оценивали при следующих постоянных параметрах: температура в камере рефрижераторной центрифуги минус 10 °С; содержание алюминиевой пудры в исходном дизельном топливе 2,0 мас. %; скорость вращения ротора центрифуги 9500 об/мин; время центрифугирования 15 мин. Температуру центрифугирования варьировали через 5 °С в пределах от 0 до минус 20 °С. Выход депарафинированного дизельного топлива при принятых параметрах увеличивался с 73,7 мас. % при температуре центрифугирования 0 °С, до 78,6 мас. % при температуре центрифугирования минус 5 °С.

Температура помутнения получаемого депарафинированного дизельного топлива возрастала с минус 2 °С в первом случае до минус 5 °С во втором. Показатель преломления депарафинированного дизельного топлива n_D^{50} при этом повышался с 1,4754 до 1,4758. Показатель преломления концентрата парафина n_D^{50} закономерно понижался с 1,4676 до 1,4652.

С понижением температуры центрифугирования с минус 5 до минус 20 °С (табл. 1) выход депарафинированного дизельного топлива понижался, несколько понижалась и его температура помутнения. Понижение температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива отставало от понижения температуры центрифугирования, что связано с повышением температуры в центрифуге из-за трения ротора центрифуги с окружающим воздухом. Температура помутнения концентрата парафина мало зависит от температуры центрифугирования и находится в пределах 21–22 °С. Однако с понижением температуры центрифугирования показатель преломления концентрата парафина понижался с 1,4676 (температура центрифугирования 0 °С) до 1,4650 (температура центрифугирования минус 15 °С), что свидетельствует о некотором

повышении содержания н-алканов в концентрате парафина и понижении в нем содержания низкозастывающих компонентов дизельного топлива (табл. 1).

Сравнение данных по выходу депарафинированного дизельного топлива и его качеству показывает, что оптимальной температурой центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава для получения летнего дизельного топлива является температура минус 5 °С.

Значительное снижение выхода депарафинированного дизельного топлива при температуре центрифугирования минус 20 °С относительно оптимальной температуры минус 5 °С приводит к некоторому повышению температуры помутнения получаемого топлива и получаемого концентрата парафина. Это сопровождается снижением четкости разделения твердой (концентрат парафина) и жидкой (депарафинированное топливо) фаз, о чем можно судить по снижению разности показателей преломления депарафинированного топлива и концентрата парафина.

Влияние скорости вращения ротора на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов оценивали при следующих постоянных параметрах: содержание алюминиевой пудры в исходном сырье 2,0 мас. %; температура центрифугирования минус 5 °С, время центрифугирования 15 мин. (табл. 1). Выход депарафинированного дизельного топлива вырос с 53,3 мас. % при скорости ротора 3000 об/мин до 78,6 мас. % при скорости вращения ротора 9500 об/мин., т. е. прирост выхода депарафинированного дизельного топлива составил 25,4 мас. %. Прирост выхода депарафинированного дизельного топлива при оптимальном содержании в исходном дизельном топливе алюминиевой пудры (2,0 мас. %) относительно его депарафинизации без утяжелителя составлял 15,9 мас. %. Следовательно, более существенным фактором, определяющим эффективность процесса депарафинизации дизельного топлива, по сравнению с использованием алюминиевой пудры, является скорость центрифугирования. Показатели качества получаемых продуктов также зависят от скорости центрифугирования сырья. Температура помутнения депарафинированного дизельного топлива понижалась с минус 2 °С при скорости вращения ротора 3000 об/мин до минус 5 °С при скорости вращения ротора 9500 об/мин. При центрифугировании дизельного топлива утяжеленного фракционного состава с ростом скорости вращения ротора центрифуги заметно повышалась температура помутнения и концентрата-парафина – с 14 °С (скорость вращения ротора 3000 об/мин) до 22 °С (скорость вращения ротора 9000 об/мин).

Понижение температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива и повышение температуры помутнения концентрата-парафина с ростом скорости вращения ротора центрифуги подтверждается данными и по показателям преломления.

Показатели преломления депарафинированного дизельного топлива n_D^{50} с ростом скорости вращения ротора центрифуги возрастают, а показатели преломления концентрата-парафина n_D^{50} заметно понижаются (табл. 1).

Влияние времени центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава при прочих постоянных параметрах на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов оценивали при варьировании времени центрифугирования от 1 до 30 мин. Скорость вращения ротора центрифуги составляла 9500 об/мин, содержание в исходном сырье алюминиевой пудры 2,0 мас. %; температура центрифугирования дизельного топлива минус 5 °С; температура криостата, встроенного в центрифугу, минус 10 °С. Зависимость выхода депарафинированного дизельного топлива от времени центрифугирования носит экстремальный характер. Увеличение времени центрифугирования дизельного топлива от 1 до 15 мин при прочих равных параметрах приводит к возрастанию выхода депарафинированного топлива (табл. 1). Увеличение времени центрифугирования дизельного топлива до 30 мин приводит или к снижению выхода депарафинированного топлива или к повышению его температуры помутнения до минус 4 °С. Вращение ротора центрифуги длительное время на высокой скорости сопровождается разогревом пробирок с дизельным топливом из-за трения воздуха с ротором и внутренними стенками центрифуги, что также приводит к повышению температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива. Времени центрифугирования от 1 до 2,5 мин недостаточно для достижения количественного разделения жидкой и твердой фаз. Поэтому температура помутнения депарафинированного топлива при температуре центрифугирования минус 5 °С в этом случае всего минус 3 °С. Оптимальное время вращения ротора центрифуги с точки зрения достижения минимальной температуры помутнения депарафинированного топлива 5 мин. При этом времени центрифугирования достигается минимальная температура помутнения депарафинированного топлива – минус 6 °С. Этого времени достаточно для относительно высокой степени разделения исходного дизельного топлива на твердую и жидкую фазы и недостаточно для разогрева пробирок с дизельным топливом из-за трения воздуха внутри центрифуги. Отмеченные закономерности подтверждаются данными по депрессии температуры помутнения депа-

рафинированного топлива относительно сырья, данными по показателю преломления депарафинированного топлива и по изменению показателя преломления депарафинированного топлива относительно исходного топлива (табл. 1). С увеличением времени центрифугирования исходного топлива с 1 до 10 мин температура помутнения парафина сырца возрастает с 16 до 23 °С. Одновременно показатель преломления концентрата парафина снижается до постоянного значения 1,4652. Дальнейшее увеличение времени центрифугирования исходного дизельного топлива практически не сказывается на температуре помутнения получаемого концентрата парафина. Одновременно с увеличением времени центрифугирования с 1 до 10 мин возрастает депрессия температуры помутнения концентрата парафина относительно температуры помутнения исходного дизельного топлива.

По совокупности выхода депарафинированного топлива и показателей его качества, а также концентрата парафина следует считать 10–15 мин оптимальным временем центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава.

Влияние содержания алюминиевой пудры в дизельном топливе на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов изучали при постоянном значении скорости вращения ротора центрифуги 9500 об/мин, постоянной температуре центрифугирования минус 5 °С и постоянном времени центрифугирования 15 мин (табл. 1). Выход депарафинированного дизельного топлива при принятых оптимальных параметрах центрифугировании исходного топлива в отсутствии алюминиевой пудры составлял 62,7 мас. %. Температура помутнения получаемого депарафинированного дизельного топлива повышалась относительно температуры центрифугирования на 3 °С. Показатели преломления n_D^{50} депарафинированного дизельного топлива и концентрата парафина мало отличались от n_D^{50} показателей исходного дизельного топлива, а разница показателей преломления получаемых продуктов по Δn_D^{50} составляла всего $39 \cdot 10^{-4}$ (табл. 1). *Введение в исходное дизельное топливо алюминиевой пудры* в качестве утяжелителя парафина в интервале 0,1–2,0 мас. % повышало выход депарафинированного топлива. При содержании алюминиевой пудры 2,0 мас. % выход депарафинированного топлива достигал 78,6 мас. %. Температура помутнения депарафинированного топлива становилась равной температуре центрифугирования исходного топлива и составляла минус 5 °С. Показатель преломления депарафинированного топлива при депарафинизации исходного топлива в присутствии алюминиевой пудры относительно показателя преломления исходного топлива в ее отсутствии мало меняется.

Сопоставление температуры помутнения концентрата парафина, получаемого в отсутствии алюминиевой пудры и при ее содержании 2,0 мас. %, показывает, что температура помутнения концентрата парафина заметно повышается с 16 до 22 °С. Установлено влияние практически всех параметров процесса депарафинизации на показатель преломления Δn_D^{50} получаемых продуктов (табл. 1). Повышение содержания алюминиевой пудры до 2 мас. % в исходном дизельном топливе, повышение скорости вращения ротора и понижение температуры депарафинизации процесса (до минус 15 °С) приводит к росту выхода депарафинированного дизельного топлива и, соответственно, к некоторому росту его показателя преломления n_D^{50} и заметному снижению n_D^{50} концентрата парафина. Разница показателей преломления получаемых продуктов Δn_D^{50} при оптимальных условиях процесса депарафинизации достигает $106 \cdot 10^{-4}$. Повышение содержания алюминиевой пудры в исходном топливе с 2,0 до 3,0 мас. % приводит к снижению выхода депарафинированного топлива и к ухудшению показателей его качества (табл. 1). Таким образом, 2 мас. % алюминиевой пудры является оптимальной концентрацией для получения максимального выхода депарафинированного дизельного топлива при сохранении его качества.

Центрифугирование дизельного топлива утяжеленного фракционного состава при добавлении к топливу алюминиевой пудры позволяет повысить выход депарафинированного топлива и показатели качества получаемых продуктов (табл. 1). Выход депарафинированного топлива при оптимальном содержании в исходном топливе 2,0 мас. % алюминиевой пудры и прочих равных параметрах процесса депарафинизации возрастает на 15,9 мас. % относительно центрифугирования исходного дизельного топлива без алюминиевой пудры. Понижение температуры помутнения депарафинированного топлива при центрифугировании с алюминиевой пудрой, вероятно, является следствием не только утяжеления парафина, но и повышения теплопроводности системы за счет высокой теплопроводности алюминия. Температура помутнения концентрата парафина при оптимальных условиях центрифугирования возрастает относительно температуры помутнения исходного дизельного топлива на 13 °С. Повышение температуры помутнения концентрата парафина при оптимальных условиях центрифугирования относительно концентрата парафина в отсутствии алюминиевой пудры составляет 6 °С. Данные по температуре помутнения подтверждаются данными по показателям преломления (табл. 1).

При оптимальных условиях центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава температура помутнения и застывания де-

парафинированного дизельного топлива понижается вследствие удаления из него высокоплавких парафинов. Оптимальные условия центрифугирования следующие: температура центрифугирования исходного дизельного топлива минус 5 °С, скорость вращения ротора 9500 об./мин. содержание алюминиевой пудры 2,0 мас. %, время центрифугирования 15 мин (табл. 2). При оптимальных параметрах центрифугирования температура помутнения депарафинированного топлива понижается с 9 до минус 5 °С, температура застывания – с 8 до минус 15 °С. Депрессия температуры помутнения и застывания составила 14 и 23 °С соответственно. Температура помутнения и застывания концентрата парафинов составила 22 и 21 °С соответственно.

Разница температуры помутнения и застывания между исходным дизельным топливом и концентратом парафина составила 13 °С. Переход парафинов из депарафинированного топлива в концентрат парафина подтверждают показатели преломления исходного топлива и продуктов центрифугирования, и данные хроматографического анализа (рисунок).

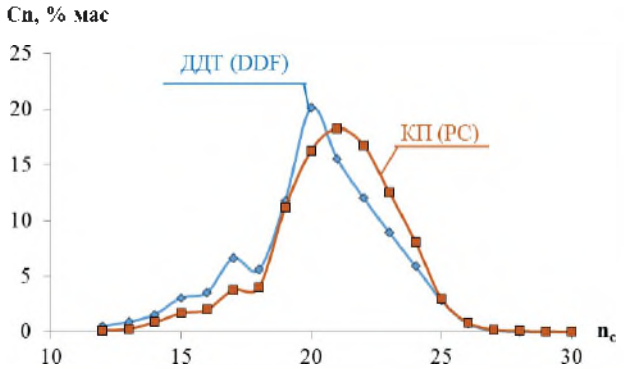


Рисунок. *Распределение н-алканов в ДДТ и КП: Cn – содержание н-алкана в получаемых продуктах депарафинизации (мас. %); n_c – число атомов углерода в н-алкане*

Figure. *Distribution of n-alkanes in DDF and PC: Cn – the content of n-alkane in the resulting dewaxing products (wt %); n_c – the number of carbon atoms in the n-alkane*

Удаление парафинов из депарафинированного дизельного топлива повысило его показатель преломления в сравнении с исходным топливом с 1,4732 до 1,4758. Показатель преломления концентрата парафинов понизился по сравнению с показателем преломления исходного топлива с 1,4732 до 1,4652. Для полученного в оптимальных условиях депарафинированного дизельного топлива определили предельную температуру фильтруемости (ГОСТ 54269-2010, ASTM D 6371-2005), которая составила минус 6 °С. Депарафинированное дизельное топливо по низкотемпературным свойствам отвечает требованиям к летнему топливу марки «С» по ГОСТ 32511-2013 (EN 590).

Таблица 2. *Характеристики продуктов центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава, полученных при оптимальных условиях*

Table 2. *Characteristics of diesel fuel centrifugation products of weighted fractional composition obtained under optimal conditions*

Исходное дизельное топливо и продукты центрифугирования Origin diesel fuel and centrifugation products	Показатели качества Quality indicators, °C			
	Температура помутнения Cloud point	Предельная температура фильтруемости Cold filter plugging point	Температура застывания Pour point	Показатель преломления при 50 °C Refractive index at 50°C
Исходное дизельное топливо Origin diesel fuel	9	–	8	1,4732
Депарафинированное дизельное топливо Dewaxed diesel fuel	–5	–6	–15	1,4758
Концентрат парафина Paraffin concentrate	22	–	21	1,4652

Заключение

Показано, что на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели его качества при депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава центрифугированием влияет содержание алюминиевой пудры в исходном дизельном топливе в качестве утяжелителя кристаллизующихся при охлаждении парафиновых углеводородов, температура центрифугирования, время центрифугирования и скорость вращения ротора центрифуги.

Определены оптимальные параметры депарафинизации дизельного топлива: температура центрифугирования исходного дизельного топлива минус 5 °С, скорость вращения ротора центрифуги 9500 об/мин, содержание алюминиевой пудры в исходном топливе 2,0 мас. % и время центрифугирования 15 мин. При оптимальных параметрах показана возможность получения летнего дизельного топлива марки «С», соответствующего ГОСТ 32511-2013 (EN 590), из дизельного топлива утяжеленного фракционного состава. Максимальный выход депарафинированного дизельного топлива при оптимальных параметрах центрифугирования достигает 78,6 мас. %, депарафинированное дизельное топливо имеет температуру помутнения минус 5 °С, его предельная температура фильтруемости минус 6 °С и температура застывания минус 15 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Influence of alkyl methacrylate-maleic anhydride-1-hexadecene terpolymers and their mixtures with ethylene-vinyl acetate as pour point depressants in diesel fuel / Y. Liu, G. Xu, L. Zhu, H. Lin, F. Qiu, Sh. Han, Y. Xue // Petroleum science and technology. – 2019. – Vol. 37. – № 18. – P. 2010–2017. DOI: 10.1080/10916466.2019.1605376
2. Copolymers of maleic anhydride and methylene alkanes: synthesis, modification and pour point depressant properties / I.E. Nifant'ev, A.A. Vinogradov, G.N. Bondarenko, S.A. Korchagina, A.V. Shlyakhtin, V.A. Roznyatovskii, P.V. Ivchenko // Polymer science Series B. – 2018. – Vol. 60. – № 4. – P. 469–480. DOI: 10.1134/S1560090418040061
3. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel / I. Sharafutdinov, D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, A. Batchvarov, P. Petkov, N. Rudnev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – Vol. 677. – Part A. – 132390. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132390
4. A novel pour point depressant with diesel cold-flow properties: performance evaluation of benzene-containing ternary copolymers / Lulu Cui, Xin Li, Feihe Ren, Hualin Lin, Sheng Han // Energy. – 2024. – Vol. 228. – 129607. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129607
5. Evaluation of approaches for improving diesel cold flow properties / I. Sharafutdinov, D. Stratiev, R. Dinkov, A. Bachvarov, P. Petkov // Oil gas European magazine. – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 94–102.
6. Investigation of solvent dewaxing of straight-run diesel: combination of quantum chemical calculations and experimental condition optimization / Youjia Wang, Liang Zhao, Mengshu Gao, Jinsen Gao, Chunming Xu // Fuel. – 2024. – Vol. 358. – Part A. – 130135. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130135
7. Studying the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process on a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst / D.O. Kondrashev, A.V. Kleimenov, L.A. Gulyaeva, V.A. Khavkin, L.A. Krasil'nikova, A.I. Grudanova, D.V. Khrapov, A.V. Panov // Catalysis in industry. – 2017. – Vol. 9. – № 2. – P. 128–135. DOI: 10.1134/S2070050417020040.
8. Bogdanov I., Altynov A., Kirgina M. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel // South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 41. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.03.010
9. Hydrocracking catalyst with high activity and selectivity of isomerization: the improved diffusivity between micro-meso pores and micron distance between acid sites and active metal sites / Zh. Cao, Zh. Chen, J. Yub, J. Mei, Sh. Peng, Zi. Wu, R. Guo, Xi. Fang, X. Zhang // Chemical Engineering Science. – 2023. – 119292. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119292
10. Catalytic hydroprocessing of oil residues for marine fuel production / E.V. Parkhomchuk, K.V. Fedotov, A.I. Lysikov, A.V. Polukhina, E.E. Vorobyeva, I.A. Shamanaeva, N.N. Sankova, D.O. Shestakova, D.M. Reshetnikov, A.V. Volf, A.V. Kleymenov, V.N. Parmon // Fuel. – 2023. – Vol. 341. – 127714. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127714.
11. Agaev S.G., Yakovlev N.S.Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel // Petroleum chemistry. – 2018. – Vol. 58. – № 3. – P. 174–178. DOI: 10.1134/S0965544118030027
12. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Dewaxing of heavy diesel fuel in an electric field // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2017. – Vol. 53. – № 3. – P. 352–359. DOI: 10.1007/s10553-017-0811-9
13. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р.Р. Гайнуллин, Э.Т. Гизятуллин, Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 257–265.
14. Yakovlev N.S., Agaev V.G., Zemlyansky E.O. Improving the cold flow properties of marine diesel fuel using centrifugation // Revista de la Universidad del Zulia. – 2020. – Vol. 11. – № 29. – P. 24–33. DOI: 10.46925//rdluz.29.03
15. Tsori Y., Leibler L. Phase-separation of miscible liquids in a centrifuge // Comptes Rendus Physique. – 2007. – № 8. – P. 955–960. DOI: 10.1016/j.crhy.2007.09.017
16. Принципы дифференциального центрифугирования сложных смесей липидов в градиенте полярности / В.А. Саркисян, Ю.В. Фролова, В.А. Шипелин, В.М. Коденцова, А.А. Кочеткова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 519–528. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-519-528
17. Богданов Н.Ф., Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 248 с.
18. Круглов (мл.) С.С., Паташников Г.Л., Круглов (ст.) С.С. Технология кристаллизационного фракционирования для получения парафиновых теплоаккумулирующих материалов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2020. – № 4 (118). – С. 33–38. DOI: 10. 33285/1999-6934-2020-4 (118)- 33-38.
19. Fractionation of P-2 food-grade wax / S.G. Agaev, A.A. Baida, M.A. Tyul'kov, S.V. Gul'tyaev, O.O. Maiorova, A.G. Mozyrev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95. – P. 698–706. DOI: 10.1134/S107042722205010X
20. Тимошенков К. Д. Датчики температуры с твердым наполнителем. – М.: Машиностроение. 1975. – С. 80–82.

Информация об авторах

Николай Семенович Яковлев, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. jakovlevns@tyuiu.ru; https://orcid.org/0000-0003-1822-1795

Михаил Францевич Жданович, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. zhdanovichmf@tyuiu.ru; https://orcid.org/0000-0003-0083-1333

Славик Гамид оглы Агаев, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. lagaslav13@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8671-6389

Андрей Леонидович Савченков, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. savchenkoval@tyuiu.ru; https://orcid.org/0009-0003-6025-4125

Поступила в редакцию: 15.02.2024
Поступила после рецензирования: 19.04.2024
Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Liu Y., Xu G., Zhu L., Lin H., Qiu F., Han Sh., Xue Y. Influence of alkyl methacrylate-maleic anhydride-1-hexadecene terpolymers and their mixtures with ethylene-vinyl acetate as pour point depressants in diesel fuel. *Petroleumscience and technology*, 2019, vol. 37, no. 18, pp. 2010–2017. DOI: 10.1080/10916466.2019.1605376
2. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Bondarenko G.N., Korchagina S.A., Shlyakhtin A.V., Roznyatovskii V.A., Ivchenko P.V. Copolymers of maleic anhydride and methylene alkanes: synthesis, modification and pour point depressant properties. *Polymer science Series B*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 469–480. DOI: 10.1134/S1560090418040061
3. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Batchvarov A., Petkov P., Rudnev N. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, vol. 677, Part A, 132390. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132390
4. Lulu Cui, Xin Li. Feihe Ren, Hualin Lin, Sheng Han. A novel pour point depressant with diesel cold-flow properties: performance evaluation of benzene-containing ternary copolymers. *Energy*, 2024, vol. 228, 129607. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129607
5. Sharafutdinov I., Stratiev D., Dinkov R., Bachvarov A., Petkov P. Evaluation of approaches for improving diesel cold flow properties. *Oil gas European magazine*, 2012, vol. 38, no. 2, pp. 94–102.
6. Youjia Wang, Liang Zhao, Mengshu Gao, Jinsen Gao, Chunming Xu. Investigation of solvent dewaxing of straight-run diesel: combination of quantum chemical calculations and experimental condition optimization. *Fuel*, 2024, vol. 358, Part A, 130135. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130135
7. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanova A.I., Khrapov D.V., Panov A.V. Studying the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process on a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst. *Catalysis in industry*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 128–135. DOI: 10.1134/S2070050417020040.
8. Bogdanov I., Altynov A., Kirgina M. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 41, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.03.010
9. Cao Zh., Chen Zh., Yub J., Mei J., Peng Sh., Wu Zi., Guo R., Fang Xi., Zhang X. Hydrocracking catalyst with high activity and selectivity of isomerization: the improved diffusivity between micro-meso pores and micron distance between acid sites and active metal sites. *Chemical Engineering Science*, 2023, 119292. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119292
10. Parkhomchuk E.V., Fedotov K.V., Lysikov A.I., Polukhina A.V., Vorobyeva E.E., Shamanaeva I.A., Sankova N.N., Shestakova D.O., Reshetnikov D.M., Volf A.V., Kleymenov A.V., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of oil residues for marine fuel production. *Fuel*, 2023, vol. 341, 127714. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127714.
11. Agaev S.G., Yakovlev N.S. Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel. *Petroleum chemistry*, 2018, vol. 58, no. 3, pp. 174–178. DOI: 10.1134/S0965544118030027
12. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Dewaxing of heavy diesel fuel in an electric field. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 352–359. DOI: 10.1007/s10553-017-0811-9
13. Gainullin R.R., Gizatullin E.T., Solodova N.L., Abdullin A.I. Obtaining low-grade petroleum products by dewaxing methods. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2013, vol. 16, no. 10, pp. 257–265. (In Russ.)
14. Yakovlev N.S., Agaev V.G., Zemlyansky E.O. Improving the cold flow properties of marine diesel fuel using centrifugation. *Revista de la Universidad del Zulia*, 2020, vol. 11, no. 29, pp. 24–33. DOI: 10.46925//rdluz.29.03
15. Tsori Y., Leibler L. Phase-separation of miscible liquids in a centrifuge. *Comptes Rendus Physique*, 2007, no. 8, pp. 955–960. DOI: 10.1016/j.crhy.2007.09.017
16. Sarkisyan V.A., Frolova Yu.V., Shipelin V.A., Kodentsova V.M., Kochetkova A.A. Polarity gradient issues in differential centrifugation of complex lipid mixtures. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 519–528 (In Russ.). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-519-528
17. Bogdanov N.F., Pereverzev A.N. *Dewaxing of petroleum products*. Moscow, Gostopttehizdat Publ., 1961. 248 p. (In Russ.)
18. Kruglov (Jr.) S.S., Potashnikov G.L., Kruglov (Sr.) S.S. Technology of crystallization fractionation for the production of paraffin heat storage materials. *Equipment and technologies for the oil and gas industry*, 2020, vol. 118, no. 4, pp. 33–38. (In Russ.) DOI: 10. 33285/1999-6934-2020-4(118)-33-38.
19. Agaev S.G., Baida A.A., Tyul'kov M.A., Gul'tyaev S.V., Maiorova O.O. Mozyrev A.G. Fractionation of P-2 Food-Grade Wax. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, vol. 95, pp. 698–706. DOI: 10.1134/S107042722205010X
20. Timoshenkov K.D. *Temperature sensors with solid filler*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975. 136 p. (In Russ.)

Information about the author

Nikolay S. Yakovlev, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. jakovlevns@tyuiu.ru; https://orcid.org/0000-0003-1822-1795
Mikhail F. Zhdanovich, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. zhdanovichmf@tyuiu.ru; https://orcid.org/0000-0003-0083-1333
Slavik Hamid ogly Agaev, Dr. Sc., Chief Researcher, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. lagaslav13@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8671-6389
Andrey L. Savchenkov, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. savchenkoval@tyuiu.ru; https://orcid.org/0009-0003-6025-4125

Received: 15.02.2024
Revised: 19.04.2024
Accepted: 21.10.2024

УДК 622.7:544.3:004.42:004.67
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551
Шифр специальности ВАК: 01.06.00

Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов

А.А. Пушкин✉, В.С. Римкевич, И.В. Гиренко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, г. Благовещенск

✉pushkin@ascnet.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования обусловлена необходимостью замещения импорта глинозема в алюминиевой промышленности его производством из отечественного сырья с целью решения проблемы сырьевой безопасности и накоплением большого количества золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики, которые, с одной стороны, нарушают экологическую обстановку, а с другой стороны, являются своего рода полезными ископаемыми, находящимися на поверхности Земли, и, следовательно, не требуют затрат на их добычу из недр. ***Цель.*** Изучение химической термодинамики реакций фторидно-аммониевой переработки техногенного золошлакового сырья с целью оптимизации технологического процесса с использованием программы для предварительных расчетов термодинамики химических реакций. ***Методы.*** Теоретический анализ, компьютерный расчет, экспериментальное исследование с использованием химического, рентгенофазового, эмиссионного и абсорбционного спектральных и других видов анализа. ***Результаты и выводы.*** Изучена химическая термодинамика фторидно-аммониевой технологии переработки золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики Амурского региона, в ходе которой получались различные полезные продукты: наноразмерный аморфный кремнезем, глинозем марок Г0 и Г1, красный железо-оксидный пигмент Fe_2O_3, концентрат $(Ca, Y)F_2$, обогащенный редкоземельными и тугоплавкими элементами, благородными металлами и другими полезными компонентами. Для предварительных расчетов термодинамики химических реакций применялась vb-программа, использующая базу данных о величинах термодинамических потенциалов и их производных для более 300 химических веществ, созданную авторами на основе текстового файла. Программа позволяет вычислять изменения энтальпии, потенциала Гиббса, константы равновесия, а также погрешности вычисления изменений потенциала Гиббса и энтальпии.

Ключевые слова: термодинамические расчеты, термодинамические потенциалы, химическая реакция, вероятное направление реакции, процедура, база данных, элемент управления

Для цитирования: Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 38–47. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

UDC 622.7:544.3:004.42:004.67
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

Chemical thermodynamics of fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste

A.A. Pushkin✉, V.S. Rimkevich, I.V. Girenko

Institute of geology and nature management FEB RAS, Blagoveshchensk, Russian Federation

✉pushkin@ascnet.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to replace the import of alumina in the aluminum industry with its production from domestic raw materials for solving the problem of raw material safety, and accumulation of a large amount of ash and slag technogenic waste of thermal power plants. On the one hand, they violate the environmental situation, and, on the other hand, are a kind of minerals located on the surface of the Earth and, therefore, are not required the cost of their extraction from the bowels of

the earth. ***Aim.*** To study chemical thermodynamics of reactions of ammonium fluoride processing of technogenic ash and slag raw materials in order to optimize the technological process using a program for preliminary calculations of thermodynamics of chemical reactions. ***Methods.*** Theoretical analysis, computer calculation, experimental research using chemical, X-ray phase, emission and absorption spectral and other types of analysis. ***Results and conclusions.*** The authors have studied chemical thermodynamics of ammonium fluoride technology for processing ash and slag man-made waste from thermal power plants of the Amur region. They obtained various useful products: nanoscale amorphous silica, alumina grades G0 and G1, red iron oxide pigment Fe_2O_3, concentrate (Ca, Y)F_2 enriched with rare earth and refractory elements, noble metals and other useful components. For preliminary calculations of thermodynamics of chemical reactions, the authors applied a vb program with thermodynamic potentials and their derivatives of more than 300 chemicals database, which they created on the basis of a text file. The program allowed calculating the changes of enthalpy, Gibbs potential, equilibrium constants, as well as errors of calculations of Gibbs potential and enthalpy changes.

Keywords: thermodynamic calculations, thermodynamic potentials, chemical reaction, probable direction of reaction, procedure, database, control element

For citation: Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V. Chemical thermodynamics of fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 38–47. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

Введение

В связи с ужесточением санкционной политики Запада по отношению к России становится актуальным импортозамещение как технологий, так и сырья. В частности, в алюминиевой промышленности России предполагается замещение импорта глинозема производством его из небокситового сырья. В настоящее время АО «РУСАЛ Ачинск» (Красноярский край) производит 1млн т глинозема в год из богатых уртитовых руд Кия-Шалтырского месторождении без их обогащения. К 2034 г. РУСАЛ планирует создание на территории Красноярского края, ближе к месторождениям каолинов, завода по производству глинозема из каолина мощностью до 1 млн т. Предполагаемым источником небокситового сырья является также зола [1].

Постановка задачи

В ИГиП ДВО РАН развивается фторидно-аммониевая технология переработки небокситового алюмосиликатного сырья, использующая в качестве фторирующего реагента гидродифторид аммония и сублимационную стадию очистки [2]. Фторидно-аммониевая технология малоотходна, не требует использования высоких температур, как в случае металлургических методов [3], а потому сопровождается низкими материальными и энергетическими затратами [4], поэтому исследователи подробно изучают как аммониевую $[NH_4]^+$ [5], так и бифторидную $[HF_2]^-$ [6] группы, а также воздействие расплава гидродифторида аммония на матрицы различных минералов [7–9]. Технология может успешно использоваться для переработки золошлаковых отходов ТЭЦ, которые, в связи с их накоплением в золоотвалах, являются одним из основных видов сырья, исследования которого проводятся в настоящее время в Амурском регионе [2]. В мире зола также вызывает значительный интерес ввиду того, что содержит значительное количество полезных компонентов, например редкоземельных элементов [10, 11].

В процессе оптимизации технологических процессов переработки сырья встает задача предварительного определения вероятных направлений протекания [12] и математической обработки экспериментальных данных по кинетике химических реакций [13].

Данная работа посвящена применению программы по химической термодинамике к расчетам изменений потенциала Гиббса химических реакций в технологической цепи фторидно-аммониевой переработки золы предприятий теплоэнергетики. Программа создана на языке Visual Basic с динамическим подключением к базе данных на основе текстового файла и управляется ею при помощи специальной процедуры.

Теоретическая часть

Состояние физико-химической системы при постоянном давлении описывают изобарно-изоэнтропийный ΔH и изобарно-изотермический ΔG потенциалы. Изменение энтальпии ΔH при $p = const$ представляет собой тепловой эффект химической реакции $Q = -\Delta H$. Тепловой эффект химической реакции вычисляется по конкретному термохимическому уравнению реакции. В этой химической реакции вещества берутся в количествах молей, равных стехиометрическим коэффициентам уравнения. Часто тепловой эффект относят к 1 молю какого-то вещества-продукта реакции.

Для вычисления теплового эффекта химической реакции используется уравнение Кирхгофа [14], которое при малом изменении теплоемкости в исследуемом диапазоне температур для изменения энтальпии системы ΔH_T в ходе реакции при данной температуре T дает уравнение

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_p (T - 298), \quad (1)$$

где $\Delta H^0_{298} = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta H^0_{298i}) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta H^0_{298\,j})$ – изменения энтальпии системы в течение реакции при стандартной температуре 298 К; ΔH^0_{298i} и $\Delta H^0_{298\,j}$ – изменения энтальпии при образовании из простых веществ 1 моля i-го продукта и j-го реагента, соответственно, в стандартных условиях; $\Delta C^0_p = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (C^0_{p\,i}(T - 298)) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (C^0_{p\,j}(T - 298))$ – разность между суммой теплоемкостей продуктов и суммой теплоемкостей исходных веществ при стандартных условиях; $C^0_{p\,i}$ и $C^0_{p\,j}$ – значения молярной теплоемкости при стандартных условиях и постоянном давлении для данного продукта и данного реагента, соответственно; $k_{\text{прод } i}, k_{\text{исх } j}$ – стехиометрические коэффициенты i-го продукта и j-го исходного вещества, соответственно.

Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса G, является функцией состояния системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и определяет термодинамически вероятное направление протекания химической реакции при данной температуре: прямое при $\Delta G < 0$ и обратное при $\Delta G > 0$.

По закону Гесса изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ΔG_T при абсолютной температуре T (K) при слабой температурной зависимости энтропий реагентов и продуктов реакции в исследуемом диапазоне температур имеет вид [14]

$$\Delta G_T = \Delta G^0_{298} - \Delta S^0_{298} (T - 298), \quad (2)$$

где $\Delta G^0_{298} = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta G^0_{298i}) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta G^0_{298\,j})$ – изменения энергии Гиббса в течение реакции при стандартной температуре 298 К: $\Delta G^0_{298\,i}$ и $\Delta G^0_{298\,j}$ – изменения энергии Гиббса при образовании из простых веществ 1 моля данного продукта и данного реагента, соответственно, в стандартных условиях: $\Delta S^0_{298} = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (S^0_{298\,i}(T - 298)) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (S^0_{298\,j}(T - 298))$ – разность между суммой энтропий продуктов и суммой энтропий исходных веществ при стандартных условиях: $S^0_{298\,i}$ и $S^0_{298\,j}$ – значения молярной энтропии для данного продукта и данного реагента, соответственно, при стандартных условиях.

Стандартные значения термодинамического потенциала $\Delta G^0_{298i,j}$ и его производной $S^0_{298\,i,j}$ содержались в базе данных, составленной на основе данных работ [15–17] и реализованной в виде текстового файла.

Еще одним показателем направления протекания химических реакций является константа равновесия, логарифм которой в программе вычисляется по формуле $lnK_p = -\frac{\Delta G_T}{RT}$ (где R = 8,31 Дж/моль – универсальная газовая постоянная) и является положительной величиной при прямом направлении реакции. В работе вычисления константы равновесия не используются и поэтому в таблицу не выносятся, хотя в программе предусмотрено её вычисления.

Оценим точность вычислений ΔH_T и ΔG_T по формулам (1) и (2), продифференцировав их, принимая точность значений потенциалов ΔG и ΔH, равной $\delta(\Delta G^0_{298}) \approx \delta(\Delta H^0_{298}) \approx 0{,}5\ ^{\text{кДж}}/_{\text{моль}}$, точность значений их производных ΔS^0_{298} и ΔC^0_p, равной $\delta(\Delta S^0_{298}) \approx \delta(\Delta C^0_p) \approx 0{,}5\ ^{\text{Дж}}/_{\text{моль}\cdot\text{К}}$, погрешность измерения температуры, равной 1 K. Тогда погрешность вычисления ΔG_T равна сумме погрешностей вычисления ΔG_T продуктов $\delta(\Delta G_T)_{\text{прод}} = \delta\left(\sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta G^0_{298,i} - S^0_{298,i}(T - 298))\right)$ и ΔG_T реагентов $\delta(\Delta G_T)_{\text{исх}} = \delta\left(\sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta G^0_{298,j} - S^0_{298,j}(T - 298))\right)$.

Продифференцируем оба выражения, подставив принятые значения погрешностей термодинамических потенциалов и их производных, просуммируем их и приведем подобные слагаемые

$$\delta(\Delta G_T) = \left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}|\right)(0{,}65 + 0{,}0005T) +$$
$$+0{,}001\left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}|\, S^0_{298,i} + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}|\, S^0_{298,j}\right).$$

Тогда относительная погрешность вычисления изменений потенциала Гиббса будет

$$\frac{\delta(\Delta G_T)}{\Delta G_T} = \frac{A + 0{,}001\cdot\left(\sum_{\text{прод } i}|k_{\text{прод } i}|\cdot S^0_{298,i} + \sum_{\text{исх } j}|k_{\text{исх } j}|\cdot S^0_{298,j}\right)}{\Delta G_T}, \quad (3)$$

Под A в формуле (3) обозначен независимый от вида вещества член

$$A = \left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}|\right)(0{,}65 + 0{,}0005T), \quad (4)$$

слагаемое в скобках в формуле (3) зависит от вида вещества.

Очевидно, что точность вычисления энтальпии определяется выражением

$$\frac{\delta(\Delta H_T)}{\Delta H_T} = \frac{A + 0{,}001\left(\sum_{\text{прод } i}|k_{\text{прод } i}|\cdot C^0_{p,i} + \sum_{\text{исх } j}|k_{\text{исх } j}|\cdot C^0_{p,j}\right)}{\Delta G_T}, \quad (5)$$

в котором А вычисляется по формуле (4), а вид вещества учитывается значениями теплоемкостей по формуле (5).

Программа для расчетов

Расчеты проводились при помощи созданной авторами программы, состоящей из 12 процедур: загрузки, подключения к базе данных, вычислений и других вспомогательных процедур.

База данных, представляющая последовательность строк в текстовом файле, в каждой из которых перечислены через точку с запятой вещество, значения его энтальпии, теплоемкости, энтропии и потенциала Гиббса, подключена к программе при помощи пяти элементов управления (ЭУ) ComboBox. Вещества базы данных составляют список значений первого ЭУ ComboBox, значения каждого из параметров этого вещества составляют списки второго, третьего, четвертого и пятого ЭУ ComboBox. Связь между значениями из списков разных ЭУ осуществляется с помощью программы через общий номер строки.

ЭУ ComboBox создаются в процедуре ToConnectDataBase. Фрагмент кода этой процедуры, состоящий из блока *With – End With*, для двух реагентов и трех продуктов имеет вид:

```
With cmbbox
 .Name = "ComboBox" & i & j & k
 Dim lines As New List (Of String)
(System.IO.File.ReadAllLines (Application.StartupPath
& "\Потенциалы.txt", System.Text.Encoding.Default))
 For Each line As String In lines
 Dim values () As String = line.Split (";")
 If values.Length = 6 Then
 If i = 1 Then substance = values (1): .Items.Add (substance)
 If i = 2 Then enthalpy = values (2): .Items.Add (enthalpy)
 If i = 3 Then capacity = values (3): .Items.Add (capacity)
 If i = 4 Then entropy = values (4): .Items.Add (entropy)
 If i = 5 Then gibbs = values (5): .Items.Add (gibbs)
 End If
 Next
 AddHandler ComboBox100.Click, AddressOf
ComboBox100_SelectedItem
 AddHandler ComboBox110.Click, AddressOf
ComboBox110_SelectedItem
 AddHandler ComboBox101.Click, AddressOf
ComboBox101_SelectedItem
 AddHandler ComboBox111.Click, AddressOf
ComboBox111_SelectedItem
 AddHandler ComboBox121.Click, AddressOf
ComboBox121_SelectedItem
End With
```

Первые строки из 5 ЭУ ComboBox и одного ЭУ TextBox (вещество, значения его двух термодинамических потенциалов, их двух производных и стехиометрический коэффициент) загружаются на вкладки «Реагенты» и «Продукты» при загрузке формы. При этом выполняется процедура ToConnectDataBase по запросу, расположенному в процедуре загрузки. Добавление последующих строк из шести ЭУ осуществляется нажатиями кнопок ДобавитьРеагент или ДобавитьПродукт, соответственно (рис. 1, *а*, *б*), которые запускают процедуры-обращения ToAddReagent или ToAddProduct к процедуре ToConnectDataBase.

Так, например, ЭУ DataGridView на вкладке «Потенциалы» (рис. 1, *в*) заполнен данными расчета реакции фторирования кварца SiO_2 гидродифторидом аммония (ГДФА) NH_4HF_2 (таблица, реакция № 1). В поле со списком Реагент выбраны вещества SiO_2-α-кварц и NH_4HF_2, первый и второй реагенты, соответственно, щелчком мыши на выбранном веществе инициируется заполнение значений потенциалов, значения стехиометрических коэффициентов (СК) 1 и 3 вводятся с клавиатуры в текстовые поля для кварца и ГДФА, соответственно (рис. 1, *а*). Аналогично заполняется вкладка «Продукты» (рис. 1, *б*). Вычисления проводятся нажатием кнопки Вычислить.

Имеется возможность проводить расчеты для любых температур: например, в интервале от 700 до 705 °С, как показано на рис. 1, *в*, вычисляются значения потенциалов с шагом 1 °С. Для этого после проведения вычисления при стандартных температурах устанавливается флажок в указателе Выбор температуры (рис. 1, *в*), вводятся с клавиатуры значения температур в соответствующие поля ЭУ DataGridView, нажимается кнопка Вычислить. Нажатием кнопки Вывод осуществляется экспорт данных из ЭУ DataGridView в файл формата Word. Графики строятся интерполяцией при помощи метода DrawLine в ЭУ PictureBox выбором вкладки «Графики» (рис. 1, *г*) и выводятся в формате bmp. На рис. 1, *г* изображены зависимости изменений энтальпии ΔH и термодинамического потенциала Гиббса ΔG, логарифма константы равновесия lnK_p для реакции фторирования кварца SiO_2 гидродифторидом аммония NH_4HF_2.

Экспериментальная часть

Для исследования выбрана электромагнитная фракция (ЭМФ) пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ, на которую приходилось 88,7 мас. % пробы. Её основные составляющие в мас. %: SiO_2 – 54,27; Al_2O_3 – 21,01; Fe_3O_4 – 7,82; TiO_2 – 0,66; CaO – 8,24; MnO – 0,30; MgO – 2,49; Na_2O – 0,40; K_2O – 1,23; P_2O_5 – 0,08; SO_3 – 0,27; п.п.п. – 2,91. Результаты минералогического анализа показывают, что ЭМФ состоит из преобладающих прозрачных и полупрозрачных частиц раскристаллизованого пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобных агрегатов, присутствуют также зерна полевых шпатов и кварца, в которых имеются включения магнетита и гематита. По данным рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре MAXIMA XRD-700 (CuKα-излучение, λ=1,5406 Å), ЭМФ состоит из минералов кварца SiO_2 и муллита $Al_6Si_2O_{13}$ с незначительным количеством карбоната кальция $CaCO_3$.

Реагенты, промежуточные фазы и продукты реакции подвергали химическому (ХА), рентгенофазовому (РФА), спектральному и другим видам анализа.

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

Реагент	H (кДж/моль)	C (Дж/моль*К)	S (Дж/моль*К)	G (кДж/моль)	СтехКоэф	
SiO2-α-quartz	-912	45	41	-857	1	ДобавитьРеагент
NH4HF2	-807	107	116	-655	3	

а

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

Продукт	H (кДж/моль)	C (Дж/моль*К)	S (Дж/моль*К)	G (кДж/моль)	СтехКоэф	
NH4(2)SiF6 - trigonal	-2689	248	280	-2372	1	ДобавитьПродукт
H2O-vapor	-242	34	189	-229	2	
NH3-gas	-46	35	192	-16	1	

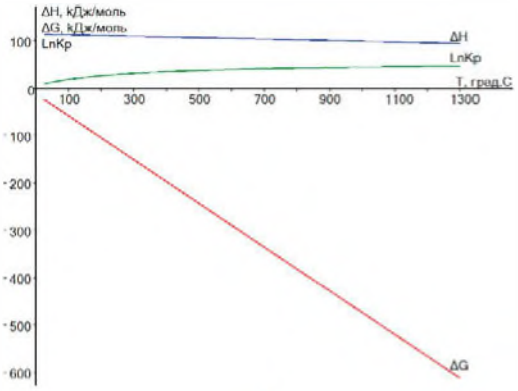
б

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

Параметр	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13
T, град.С	25	100	200	300	400	500	600	700	701	702	703	704	705	1300
ΔH, кДж/моль	114	112,9	111,4	109,9	108,4	106,9	105,4	103,9	103,9	103,8	103,8	103,8	103,8	94,9
δH, %	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6
ΔG, кДж/моль	-24	-58,6	-104,7	-150,8	-196,9	-243	-289,1	-335,2	-335,6	-336,1	-336,6	-337	-337,5	-611,8
δG, %	15	6	4	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
ЛогКонстРавн	9,7	18,9	26,6	31,7	35,2	37,8	39,8	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	46,8
Травн, град.С														-27,1

Выбор температуры | Вычислить | Выход

в



г

Рис. 1. *Скриншоты вкладок на форме Form1 для реакции фторирования кварца SiO_2 гидродифторидом аммония NH_4HF_2: а) «Реагенты»; б) «Продукты»; в) «Потенциалы»; г) «Графики»*

Fig. 1. *Screenshots of tabs on Form1 for reaction of fluorination of quartz SiO_2 by ammonium hydrodifluoride NH_4HF_2: a) "Reagents"; б) "Products", в) «Potentials»; г) «Charts»*

Перед проведением фторирования зола измельчалась в планетарной мельнице «Пульверизетте 5» до частиц менее 25 мкм. В качестве фторирующего реагента использовался ГДФА марки ч.д.а. Реагенты растирали, смешивали в заданном соотношении, помещали внутрь сушильного шкафа SNOL 20/300 и фторировали при температурах (50–200 °С). Термообработка при температурах 350–550 °С образовавшегося после фторирования порошкообразного спека осуществлялась в сосуде с газоотводной трубкой, через которую удалялись аммиак, фтороводород и водяной пар, сублимат гексафторосиликата аммония (ГФСА) оседал на стенках в верхней части сосуда.

Результаты и их обсуждение

Реакции № 1–5 фторирования ГДФА образца золы, как следует из таблицы, идут уже при комнатной температуре и ускоряются с повышением температуры, за исключением реакции № 2, которая немного замедляется с ростом температуры, поэтому фторирование проводилось при температурах 50, 100, 150 и 200 °С в течение 0,5–4,5 ч. При этом улетучивались водяной пар и аммиак, и образовывался порошкообразный твердый осадок, состоящий, по данным РФА, выполнявшемся на рентгеновском дифрактометре MAXIMA XRD-700 (CuKα-излучение, λ=1,5406 Å), из ГФСА, гексафтороалюмината аммония (ГФАА), фторидов металлов (NaF, KF и CaF_2) и гематита Fe_2O_3.

Согласно расчету, проведенному по изменениям массы осадка, реакция спекания при температуре 50 °С подчиняется степенному закону с энергией активации 13 кДж/моль и протекает в диффузионной зоне при всех температурах. Расчет кинетики проводился методом регрессионного анализа с выбором уравнения реакции по наименьшей погрешности аппроксимации при каждой температуре при пяти параметрических функциях (степенном и экспоненциальном законах, уравнениях Ерофеева–Авраами, трехмерной диффузии, сжимающегося объема).

В работе [18] изучалось покомпонентное фторирование золы, имевшей в своем составе оксиды кремния, алюминия, железа, марганца, меди, никеля и другие, расплавом ГДФА в интервале температур 130–170 °С с определением энергии активации при расчете по уравнению сжимающейся сферы. Автор делает вывод, что реакции фторирования оксида алюминия, никеля, меди протекают с энергиями активации 40–50 кДж/моль в кинетической, а оксидов железа и марганца с энергиями активации порядка 40 кДж/моль в переходной зоне. Результаты работы [18] довольно сильно отличаются от результатов данной работы, но отметим, что фторирование автором [18] проводилось в более узком температурном диапазоне, покомпонентно, и расчет проводился по одной параметрической функции, в то время как наши расчеты проводились по пяти параметрическим функциям.

Полученный по реакциям № 1–5 твердый осадок подвергался термообработке, в процессе которой наряду с сублимацией ГФСА происходило разложение ГФАА по реакции № 6. Данная реакция, по данным таблицы, не идет в сторону образования продуктов при комнатной температуре, поэтому проводилась при температурах 350, 450 и 550 °С в течение 1 ч. Расчет кинетики, проведенный по убыли массы твердого осадка, показал, что реакция разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей, подчиняясь уравнению Ерофеева–Авраами с энергией активации 30,8 кДж/моль, протекала в переходной зоне.

Таблица. *Расчетные значения изменений потенциала Гиббса ΔG (кДж) для реакций фторидно-аммониевой переработки золы. Температуры приведены в °С*

Table. *Calculated values of Gibbs potential changes ΔG (kJoul) for reactions of fluoride-ammonium ash processing. Temperature values are showed in Celsius degree*

T, °C	25	100	300	500	700
1	$SiO_2+3NH_4HF_2=(NH_4)_2SiF_6+2H_2O\uparrow+NH_3\uparrow$				
	−40,0	−58,6	−150,8	−243,0	−335,2
2	$Al_2O_3+6NH_4HF_2=2(NH_4)_3AlF_6+3H_2O\uparrow$				
	−319,0	−293,5	−289,5	−285,5	−281,5
3	$CaO+NH_4HF_2=CaF_2+H_2O\uparrow+NH_3\uparrow$				
	−170,0	−184,0	−242,8	−301,7	−360,5
4	$Na_2O+NH_4HF_2=2NaF+H_2O\uparrow+NH_3\uparrow$				
	−291,0	−304,9	−334,1	−363,3	−392,5
5	$K_2O+NH_4HF_2=2KF+H_2O\uparrow+NH_3\uparrow$				
	−354	−368,9	−399,4	−429,9	−460,4
6	$(NH_4)_3AlF_6+(NH_4)_2SiF_6=AlF_3+3NH_3\uparrow+3HF\uparrow+(NH_4)_2SiF_6\uparrow$				
	262,0	180,7	−36,1	−252,9	−469,7
7	$(NH_4)_2SiF_6+4NH_4OH=SiO_2\downarrow+6NH_4F+2H_2O$				
	−161	−175,5	−256,9	−338,3	−419,7
8	$Fe_2O_3+6HCl=2FeCl_3+3H_2O$				
	−40,0	−13,0	58,0	129,3	200,4
9	$2FeCl_3+6NH_4OH=Fe_2O_3\downarrow+6NH_4Cl\ 3H_2O$				
	−520,0	−528,0	−551,0	−573,0	−595,0
10	$AlF_3+3NH_4HF_2=(NH_4)_3AlF_6+3HF\uparrow$				
	17,0	2,9	−34,7	−72,3	−109,9
11	$(NH_4)_3AlF_6+3NH_4OH=Al(OH)_3\downarrow+6NH_4F$				
	−43,0	−71,1	−145,9	−220,6	−295,4
12	$2Al(OH)_3=Al_2O_3+3H_2O\uparrow$				
	21,0	9,1	−86,5	−182,0	−277,6
13	$NH_3+H_2O=NH_4OH$				
	−1,0	6,2	25,4	44,6	63,8
14	$NH_3+HF=NH_4F$				
	−59,0	−36,9	21,9	80,6	139,4
15	$2NH_4F=NH_4HF_2+NH3\uparrow$				
	25,0	12,7	− 20,1	−52,9	−85,7
16	$NH4Cl=HCl\uparrow+NH3\uparrow$				
	93,0	71,7	14,9	−41,9	−98,7

Авторы работы [19] исследовали сублимацию ГФСА в диапазоне температур 50–200 °С и, рассчитывая кинетику по уравнению сжимающейся сферы, вычислили энергию активации процесса, равную 9,2 кДж/моль, а авторы работы [20] при изучении сублимации ГФСА в диапазоне температур 250–330 °С и расчете по уравнению сжимающейся сферы получили энергию активации, равную 37,55 кДж/моль. Отличие наших результатов от результатов этих работ связаны, видимо, с различными исследуемыми диапазонами во втором случае и с разными методиками расчета в обоих случаях, так как авторы обеих процитированных работ используют уравнение сжимающегося объема, в то время как в нашей работе использовались пять параметрических функций.

Отметим, что при проведении реакции № 6 происходит также сублимация гексафторотитаната аммония (ГФТА), поскольку незначительное количество титана в исходной золе присутствует и, сле-

довательно, при фторировании, разлагаясь, образуется некоторое количество ГФТА, который при проведении реакции № 6 сублимирует вместе с ГФСА. Разделение сублиматов ГФСА и ГФТА проводится пирогидролизом, при котором ГФТА, разлагаясь, оседает в виде TiO_2 [21]. В данной работе задача отделения титана не ставилась.

Сублимат ГФСА улавливался и подвергался гидролизации аммиачной водой (NH_4OH) с образованием аморфного кремнезема, о чем свидетельствует характерное рентгеноаморфное гало на дифрактограммах [2]. Реакция гидролизации (реакция № 7) протекала в течение нескольких часов при комнатной температуре и в течение 1 часа при температуре 80 °С, поэтому проводилась при 80 °С и при pH=8–9. По данным исследования на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47 аморфный кремнезем состоял из наночастиц со средними размерами от 17 до 89 нм в зависимости от концентрации ГФСА (3–33 мас. %) и температуры (20–80 °С), содержал, по данным элементного ХА, проводившегося на спектрометре BRUKER S4 PIONEER [2], 99,99 % SiO_2 [22] и по техническим параметрам соответствовал высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [23]. Одной из причин чистоты полученного кремнезема является наличие стадии сублимационной очистки при его получении [20].

После сублимации и выщелачивания нелетучего остатка водой с удалением фторидов щелочных металлов (NaF, KF) в твердом осадке по результатам РФА оставались AlF3, (Ca, Y)F_2 и Fe_2O_3. Для отделения гематита нелетучий осадок хлорировался водным раствором соляной кислоты при T=50–60 °С (реакция № 8), выдерживался в течение 3 ч по известной методике [2] до образования хлорида железа, затем отфильтровывался и подвергался гидролизу аммиачной водой при T=20–80 °С и pH=7–8 с осаждением красного железооксидного пигмента Fe_2O_3 (реакция № 9), который выдерживается в течение 1 ч при заданной температуре и отделяется фильтрованием от хлорида аммония NH_4Cl.

Фторид алюминия AlF_3, образовавшийся по реакции № 6, подвергался фторированию по реакции № 10 при температуре 180 °С с образованием растворимого в воде ГФАА. После отделения ГФАА остается осадок, состоящий из (Ca, Y)F_2, обогащенного, как показывает анализ на масс-спектрометре ICP-MS Elan 9000, благородными металлами, редкоземельными, тугоплавкими и другими элементами [24].

Гидролизацией аммиачной водой (25 мас. % аммиака) ГФАА при T=20–80 °С осаждался гидроксид алюминия ГА (реакция № 11). Из ГА в результате кальцинации при температуре 1200 °С по реакции № 12 образовывался глинозем марок Г0 и Г1. Из глинозема путем электролиза получается технический алюминий марок А5–А85 [2].

Выделявшийся при фторировании аммиак, взаимодействуя с водой, регенерировал аммиачную воду (реакция № 13). Образующиеся в процессе термообработки при температуре 550 °С аммиак и фтороводород регенерировали (реакция № 14) фторид аммония, который, разлагаясь, восстанавливал фторирующий реагент ГДФА (реакция № 15). Взаимодействие аммиака и хлороводорода (реакция № 16) приводило к регенерации хлорида аммония. Регенерация всех реагентов позволяла осуществить малоотходную переработку.

Технологическая блок-схема материальных потоков в процессе физико-химической переработки ЭМФ пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ представлена на рис. 2. На блок-схеме в круглых скобках приведены номера реакций в соответствии с таблицей. Полужирным шрифтом выделены исходные реагенты (зола и гидродифторид аммония) и основные продукты, получаемые в процессе переработки золы (аморфный кремнезем, глинозем, железооксидный пигмент и флюорит, концентрирующий в себе большую часть редких элементов). Все реакции, присутствующие на блок-схеме, приведены в таблице. Расчет кинетики проводился только для реакций фторирования и разложения с сублимацией.

Заключение

Теоретически и экспериментально изучены физико-химические процессы при фторидно-аммониевом обогащении золы Благовещенской ТЭЦ: исследованы термодинамика химических реакций в технологической цепи переработки золы и кинетика реакций фторирования и разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей. Предварительные термодинамические расчеты проводились с использованием созданной авторами программы на языке Visual Basic. Программа динамически подключалась к базе данных на основе текстового файла при помощи элементов управления ComboBox и специальной процедуры в программе.

Золошлаковые отходы ТЭЦ являются источником различных полезных компонентов: путем комплексной фторидно-аммониевой переработки получены наночастицы аморфного кремнезема с 99,99 % SiO_2, глинозем, соответствующий маркам Г0 и Г1, красный железооксидный пигмент, редкоземельные и благородные металлы, редкие элементы, которые используются в различных отраслях промышленности. Фторидно-аммониевая переработка золошлаковых отходов экономически более эффективна, чем какого-либо другого сырья, так как золошлаковые отходы в золоотвалах находятся на поверхности Земли и, следовательно, не требуют

затрат на добычу сырья из недр, и их запасы постоянно увеличиваются.

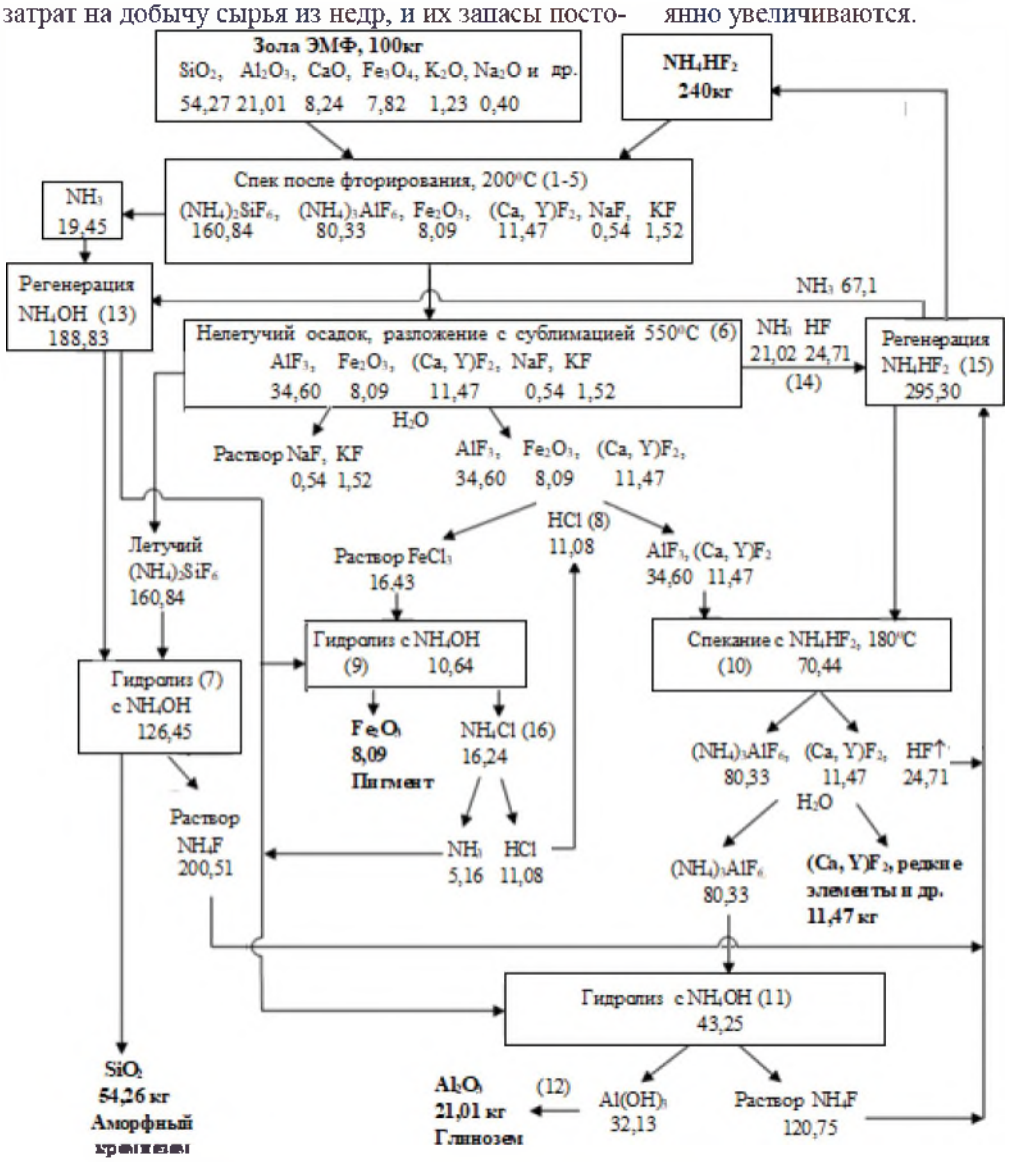


Рис. 2. *Технологическая блок-схема материальных потоков в процессе физико-химической переработки ЭМФ пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ, составленная для 100 кг золы и 240 кг ГДФА и для температуры фторирования 200 °С, разложения с сублимацией 550 °С (при которых реакция успевала проходить за время наблюдения)*

Fig. 2. *Technological block diagram of material flows in physicochemical processing of the electromagnetic fraction of the ash sample from the ash dump of the Blagoveshchensk TEC, compiled for 100 kg of ash and 240 kg of hydrodifluoride of ammonia and for a fluorination temperature of 200°C, decomposition with sublimation of 550°C (at which the reaction managed to occur during the observation time)*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трифонова П. UC Rusal хочет отказаться от импортного сырья. Ведомости (vedomosti.ru). URL: https://www.vedomosti.ru/business/articles/2019/12/09/818254-uc-rusal-otkazatsya-sirya (дата обращения: 15.12.2023).
2. Физико-химические исследования распределения полезных компонентов в техногенных отходах предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.П. Сорокин, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 3. – С. 152–165.
3. Извлечение редкоземельных элементов при гидродифторидном вскрытии лопаритового концентрата / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков, П.В. Ситников, В.А. Авраменко // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – Вып. 10. – С. 1473–1479.
4. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica / W. Wang, P. Lu, L. Han, C. Zhang, R. Su, C. Yang, J. Chen // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2016. – Vol. 122. – № 10. – P. 929–937.

5. Bifluoride ([HF2]−) formation at the fluoridated aluminium hydroxide/water interface / K. Shimizu, G.W. Driver, M. Lusas, T. Sparrman, A. Shchukarev, J.-F. Boily // Dalton Transactions. – 2016, – Vol. 45. – № 22. – P. 9045–9050.
6. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis / M.J. O'Hara, C.M. Kellogg, C.M. Parker, S.S. Morrison, J.F. Corbey, J.W. Grate // Chemical Geology. – 2017. – Vol. 466. – P. 341–351.
7. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride / Y.D. Wang, Y.P. Zhang, G. Liang, X. Zhao / /Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – Vol. 232. – P. 109467.
8. Lanzerstorfer C. Preprocessing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements // Energy Reports. – 2018. – Vol. 4. – P. 660–663.
9. Gelmboldt V.O., Kravtsov V.Ch., Fonari M.S. Ammonium hexafluoridosilicates: Synthesis, structures, properties, applications // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – Vol. 221. – P. 91–102.
10. Zaixing Huang, Maohong Fan, Hanjing Tian. Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal // Journal of Rare Earths. – 2020. – Vol. 38. – P. 219–226.
11. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Автоматизация расчетов изменений термодинамических потенциалов в ходе химических реакций // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 6 (37). – Ч. 1. – С. 108–119.
12. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Применение статистического анализа к расчетам по топохимической кинетике фторидноаммонневой переработки золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 5. – С. 596–606.
13. Кудряшева Н.С. Физическая химия. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 138 с. URL: https://bio.sfu-kras.ru/files/1956_YchPos_Fizhim.pdf (дата обращения 15.12.2023).
14. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. – Л.: Недра, 1978. – 167 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 234 с.
16. Линдин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
17. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Топохимическая кинетика фторидно-аммонневой переработки золошлаковых техногенных отходов // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 9. – С. 77–81.
18. Крайденко Р.И. Фтораммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дис. … канд. хим. наук. – Томск, 2008. – 22 с.
19. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония / В.А. Андреев, А.С. Буйновский, А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 30–34.
20. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
21. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометальных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 267 с.
22. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – Vol. 132. – P. 1067–1071.
23. Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods / S. Arunmtha, A. Karthik, S. Srither, M. Vinoth, R. Suriyaprabha, P. Manivasakan, V. Rajendran // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 59. – P. 47390–47397.
24. Сравнительные характеристики фторидно-аммонневой технологии по переработке различных типов золошлакового сырья / В.С. Римкевич, А.П. Сорокин, И.В. Гиренко, А.А. Пушкин // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 3. – С. 126–135.

Информация об авторах

Александр Андреевич Пушкин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Релочный, 1. pushkin@ascnet.ru, https://orcid.org/0000-0002-4579-0507

Вячеслав Сергеевич Римкевич, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Релочный. 1. vrimk@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0001-7391-6835

Ирина Витальевна Гиренко, ведущий инженер лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Релочный, 1. girenko66@inbox.ru; https://orcid.org/0000-0002-7408-2489

Поступила в редакцию: 26.01.2024
Поступила после рецензирования: 18.06.2024
Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Trifonova P. UC Rusal wants to abandon imported raw materials. *Statements (vedomosti.ru)*. (In Russ.) Available at: https://www.vedomosti.ru /business/articles/2019/12/09/818254-uc-rusal-otkazatsya-sirya (accessed 15 December 2023).

2. Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Pushkin A.A., Girenko I.V. Physical-chemical investigations of distribution of useful components in man-made waste of Energy plants. *Journal of Mining Science*, 2020, no. 3, pp. 152–165. (In Russ.)
3. Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Sitnikov P.V., Avramenko V.A. Extraction of rare earth elements at hydrodifluoride opening of loparite concentrate. *Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, Iss. 10, pp. 1473–1479. (In Russ.)
4. Wang W., Lu P., Han L., Zhang C., Su R., Yang C., Chen J. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2016, vol. 122, no. 10, pp. 929–937.
5. Shimizu K., Driver G.W., Lusas M., Sparrman T., Shchukarev A., Boily J.-F. Bifluoride ([HF2]¯) formation at the fluoridated aluminium hydroxide/water interface. *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, no. 22, pp. 9045–9050.
6. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chem. Geol.*, 2017, vol. 466, pp. 341–351.
7. Wang Y.D., Zhang Y.P., Liang G., Zhao X. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2020, vol. 232, pp. 109467.
8. Lanzerstorfer C. Preprocessing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements. *Energy Reports*, 2018, vol. 4, pp. 660–663.
9. Gelmboldt V.O., Kravtsov V.Ch., Fonari M.S. Ammonium hexafluoridosilicates: Synthesis, structures, properties, applications. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, vol. 221, pp. 91–102.
10. Zaixing Huang, Maohong Fan, Hanjing Tian. Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal. *Journal of Rare Earths*, 2020, vol. 38, pp. 219–226.
11. Pushkin A.A., Rimkevich V.S. Automation of calculations of changes of thermodynamic potentials during chemical reactions. *International scientific research journal*. 2015, no. 6 (37), P. 1, pp. 108–119. (In Russ.)
12. Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V. Application of statistical analysis to calculations of the topochemical kinetics of ammonium fluoride processing of ash and slag man-made waste of CHP plants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, vol. 56, no. 5, pp. 723–733. (In Russ.)
13. Kudryasheva N.S. *Physical chemistry*. Krasnoyarsk, IPK SFU Publ., 2009. 138 p. (In Russ.) Available at: https://bio.sfu-kras.ru/files/1956_YchPos_Fizhim.pdf (accessed 15 December 2023).
14. Bulah A.G., Bulah K.G. *Physical-chemical properties of minerals and components of hydrothermal solution*. Leningrad: Nedra Publ., 1978. 167 p. (In Russ.)
15. *A short reference book of physico-chemical quantities*. Eds. A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. Leningrad. Khimiya Publ., 1983. 234 p. (In Russ.)
16. Lindin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Handbook of inorganic chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 320 p. (In Russ.)
17. Pushkin A. A., Rimkevich V. S., Girenko I. V. Topochemical kinetic of fluoride-ammonium processing of man-made ash and slag waste. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2023, no. 9, pp. 77–81. (In Russ.)
18. Kraidenko R.I. *Ammonium hydrodifluoride separation of multicomponent silicate systems on individual oxides*. Cand Dis. Abstract. Tomsk. 2008. 22 p. (In Russ.)
19. Andreev V.A., Buynovskiy A.S., Andreev A.A., Diyachenko A.N. Desilinization of topaz concentrate with ammonium bifluoride. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 311, no. 3, pp. 30–34. (In Russ.)
20. Borisov V.A., Diyachenko A.N., Kantaev A.S. Determination of optimal parameters of sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 73–76. (In Russ.)
21. Melnichenko E.I. *Fluoride processing of rare metal ores of Far Easten*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2002. 267 p. (In Russ.)
22. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, vol. 132, pp. 1067–1071.
23. Arunmtha S., Karthik A., Srither S., Vinoth M., Suriyaprabha R., Manivasakan P., Rajendran V. Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 59, pp. 47390–47397.
24. Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Girenko I.V., Pushkin A.A. Comparative characteristics of fluoride-ammonium technology on processing of various types of ash and slag waste. *Journal of Mining Science*, 2022, no. 3, pp. 126–135. (In Russ.)

Information about the authors

Alexander A. Pushkin, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. pushkin@ascnet.ru; https://orcid.org/0000-0002-4579-0507

Vyacheslav S. Rimkevich, Cand. Sc., Head of the Laboratory of High Technologies of Raw Materials Processing, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. vrimk@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0001-7391-6835

Irina V. Girenko, Leading Engineer, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. girenko66@inbox.ru; https://orcid.org/0000-0002-7408-2489

Received: 26.01.2024
Revised: 18.06.2024
Accepted: 21.10.2024

УДК 621.352
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555
Шифр специальности ВАК 2.4.5

Технологии улавливания и хранения углекислого газа при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства

А.А. Филимонова✉, А.Р. Гиззатуллин, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова

Казанский государственный энергетический университет, Россия, г. Казань

✉aachichirova@mail.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Сохраняющаяся зависимость от сжигания углеродсодержащего топлива для энергетики и промышленности приводит к необходимости разработки различных категорий технологий сокращения выбросов углекислого газа. ***Цель.*** Разработка технологий улавливания, хранения углерода для всех этапов превращения и переработки топлива, обеспечивающих низкоуглеродный цикл производства электрической и тепловой энергии, а также промышленных и социальных объектов. ***Методы.*** Химическая, физическая адсорбция и абсорбция. ***Результаты и выводы.*** Для крупных производителей промышленности и энергетики, для малых потребителей энергии нужно руководствоваться принципами экологичности и экономичности при осуществлении производственного процесса, а для повышения процента удаления углекислого газа осуществлять технологии декарбонизации на всех этапах процесса производства электро- и тепловой энергии. Для категории удаления CO_2 на стадии предварительной конверсии топлива разработаны и апробированы композиции адсорбентов с использованием преимущественно экологичных и недорогих природных материалов на основе бентонита. Улавливающая способность разработанных адсорбентов составляет 85–98 %. Для категории удаления CO_2 на стадии использования топлива представлена гибридная энергосистема, включающая микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и другие аппараты и связывающие их материальные потоки. Опытно-промышленный образец гибридной энергосистемы мощностью 30 кВт будет производить тепловую, электроэнергию, пар, горячую воду. В таком варианте гибридная система может работать как автономный источник энергии для небольших социальных и коммерческих объектов, представляя пилотный этап инженерно-конструкторского воплощения результатов гибридной системы промышленного уровня. Для категории удаления углекислого газа на стадии выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива был предложен блок удаления CO_2 из дымовых газов абсорбционным методом. Лучшей абсорбционной способностью обладают растворы 15 % моноэтаноламина, 15 % раствор аммиака, 6 % раствор гидроксида натрия. Предлагается оснастить гибридную энергосистему блоком улавливания CO_2 для полной декарбонизации газовых выбросов на основе технологии замкнутого цикла. Предлагаемая технология улавливания и хранения углекислого газа на стадии постконверсии топлива характеризуется простотой воплощения и экономической доступностью.

Ключевые слова: декарбонизация, газообразные отходы, адсорбенты, абсорбенты, топливный элемент

Благодарности: Научное исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ «Изучение процессов в гибридной энергетической установке "топливный элемент – газовая турбина"», шифр проекта FZSW-2022-0001.

Для цитирования: Технологии улавливания и хранения углекислого газа при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства / А.А. Филимонова, А.Р. Гиззатуллин, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 48–58. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

UDC 621.352
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

Technologies for capturing and storing carbon dioxide during conversion, use of fuel and gaseous waste from energy production

A.A. Filimonova✉, **A.R. Gizzatullin, A.Yu. Vlasova, N.D. Chichirova**

Kazan State Energy University, Kazan, Russian Federation

✉aachichirova@mail.ru

Abstract. ***Relevance.*** The continued dependence on the combustion of carbon-based fuels for energy and industry leads to the need to develop various categories of technologies to reduce carbon dioxide emissions. ***Aim.*** Development of carbon capture and storage technologies for all stages of fuel conversion and processing, ensuring a low-carbon cycle for the production of electrical and thermal energy, as well as industrial and social facilities. ***Methods.*** Chemical, physical adsorption and absorption. ***Results and conclusions.*** For large industrial and energy producers, for small energy consumers, it is necessary to be guided by the principles of environmental friendliness and efficiency when implementing the production process, and to increase the percentage of carbon dioxide removal, implement decarbonization technologies at all stages of producing electricity and thermal energy. For the category of CO_2 removal at the stage of preliminary fuel conversion, adsorbent compositions using predominantly environmentally friendly and inexpensive natural materials based on bentonite have been developed and tested. The collection capacity of the developed adsorbents is 85–98%. For the category of CO_2 removal at the stage of fuel use, a hybrid energy system is presented, including a microgas turbine with heat recovery, a high-temperature fuel cell and other devices and material flows connecting them. A pilot industrial prototype of a 30 kW hybrid energy system will produce heat, electricity, steam, and hot water. In this embodiment, the hybrid system can work as an autonomous energy source for small social and commercial facilities, representing a pilot stage of the engineering and design implementation of the results of an industrial-level hybrid system. For the category of carbon dioxide removal at the stage of CO_2 separation from the flue gas mixture after fuel conversion, a block for removing CO_2 from flue gases using the absorption method was proposed. Solutions of 15% monoethanolamine, 15% ammonia solution, and 6% sodium hydroxide solution showed the best absorption capacity. It is proposed to equip the hybrid energy system with a CO_2 capture unit for complete decarbonization of gas emissions based on closed-cycle technology. The proposed technology for capturing and storing carbon dioxide at the post-fuel conversion stage is characterized by ease of implementation and economic accessibility.

Keywords: decarbonization, gaseous waste, adsorbents, absorbents, fuel cell

Acknowledgments: The scientific research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation "Study of processes in a hybrid power plant "fuel cell – gas turbine"", project code FZSW-2022-0001.

For citation: Filimonova A.A., Gizzatullin A.R., Vlasova A.Yu., Chichirova N.D. Technologies for capturing and storing carbon dioxide during conversion, use of fuel and gaseous waste from energy production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 48–58. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

Введение

В связи с прогнозируемым ростом глобального спроса на энергию по мере увеличения населения мира существует серьезная проблема обеспечения энергетической безопасности. а также сокращения выбросов углекислого газа. Уровень CO_2 в атмосфере достигнет примерно 800 частей на миллион к 2100 г., что приведет к повышению температуры поверхности Земли в среднем на 4 °C, если не предпринимать никаких действий [1]. Для достижения целей углеродной нейтральности был предложен набор технологий улавливания. хранения углерода (Carbon Capture and Storage– CCS), а также использования углерода (Carbon Capture and Utilization – CCU) в основном с объектов энергетики и промышленности [2–5]. CCS и CCU различаются по назначению улавливаемого CO_2: (1) в CCS CO_2 транспортируется и закачивается в подземные хранилища; (2) CO_2 преобразуется в коммерческие продукты в CCU. Энергетическая трилемма. включающая энергетическую безопасность, доступное ценовое предложение на энергию и экологическую устойчивость. делает CCUS (Carbon Capture. Utilization and Storage) наиболее вероятной технологией для сокращения выбросов электростанций и углеродоемких производств [3, 6, 7].

В последние годы CCU вызвали большой исследовательский интерес во всем мире. Большинство

исследований в контексте CCU сосредоточено на улавливании углерода, поскольку оно сопряжено с наибольшими трудностями с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат, составляющих около 70–80 % от общей стоимости всей сети CCU, включая улавливание, транспортировку, преобразование/хранение [1, 8].

В целом технологии CCS можно разделить на три категории, в зависимости от места их применения в процессе использования и переработки топлива [3]:

1. Предварительная конверсия – обработка и разделение оксидов углерода в топливе перед его конверсией, например, отделение углекислого газа от водорода или метана. Во время предварительной конверсии до момента использования топлива из него удаляется углекислый газ, который остался в топливе, например, после нефтепереработки или в процессе газификации угля. Входящий в состав топливной смеси углекислый газ представляет собой негорючий «балласт». Таким образом, углекислый газ в топливе не только снижает концентрацию целевого компонента топлива (например, водорода или метана), но и ухудшает поглощающую способность сорбентов по серосодержащим компонентам при проведении десульфуризации [4, 9, 10].
2. Высокоэффективное использование топлива и его дожигание:

а) Технологии низкоуглеродного производства энергии основаны на использовании энергетических установок с низкими выбросами парниковых газов. К таким технологиям можно отнести топливные элементы, энергоустановки с низкими выбросами углекислого газа, гибридные системы с топливными элементами, атомно-водородные энергетические системы и др. [11]. Для промышленных целей используются высокотемпературные топливные элементы – твердооксидные и на расплавленных карбонатах. Такие топливные элементы кроме водорода могут потреблять природный газ и другие виды углеводородного топлива со снижением выбросов парниковых газов, улавливать углекислый газ и одновременно производить электроэнергию с высокими показателями эффективности. Конечно, в отличие от использования чистого водорода топливные элементы на природном газе будут вырабатывать углекислый газ. Но даже в этом случае выбросы углекислого газа ниже. Например, газовая турбина расходует в 1,7 раза больше топлива, чем топливный элемент, по данным производителей (промышленные компании Capstone, Sofcman). Следовательно, выбросов парниковых газов у газовой турбины на метане будет в 1,7 раз больше в сравнении с высокотемпературным топливным элементом на метане.

Еще один тип высокотемпературных топливных элементов – топливный элемент на расплавленных карбонатах – может улавливать 85–90 % CO_2 из дымовых газов промышленных предприятий.

б) кислородное сгорание: сжигание топлива с использованием O_2, а не воздуха для создания чистого потока CO_2 с последующей утилизацией: дожигание, основанное на химическом поглощении, является наиболее многообещающей и к тому же зрелой технологией, ее легче модернизировать на существующих электростанциях, и уже имеется множество демонстрационных проектов по всему миру.

3. Выделение CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива в блоке улавливания углекислого газа.

Технологии постконверсии можно классифицировать следующим образом:

- абсорбция;
- адсорбция;
- криогенные технологии;
- мембранные технологии;
- биотехнологии.

1. Технология улавливания углерода на основе растворителей обычно считается наиболее коммерчески готовой технологией для внедрения улавливания углерода на электростанциях. Однако технология сталкивается с проблемами, которые привели к отмене запланированных крупных коммерческих проектов. В газовой и нефтехимической промышленности наиболее распространена очистка газовых потоков растворами аминов – моноэтаноламином, диэтаноламином, триэтаноламином, что связано с их высокой абсорбционной способностью не только к оксиду углерода, но и к соединениям серы, что особенно актуально для нефтехимических производств. Амины известны своим высоким уровнем селективности к CO_2 и быстрой кинетикой реакции, что позволяет удалять до 90 % углекислого газа. Однако максимум улавливания достигается при высоких затратах энергии на регенерацию аминов, которые увеличиваются с уменьшением концентрации CO_2. Таким образом, внедрение технологии с использованием моноэтаноламина на электростанциях снижает чистую электрическую эффективность на 8 % на электростанциях на природном газе или 11 % на угольных электростанциях [12].
2. Разработке твердых сорбентов для удаления углерода после сжигания уделяется все большее внимание из-за недостатков улавливания на основе растворителей, включая потери растворителя, коррозию и высокие затраты энергии. Тем не менее методу адсорбции присущ ряд недостатков. Например, у адсорбентов низкая механическая и химическая прочность и низкая теп-

лопередача, что увеличивает затраты на регенерацию. Кроме того, их утилизация может вызывать загрязнение окружающей среды [13, 14].

3. Криогенные технологии. В данном процессе происходит замораживание углекислого газа при давлении 760 мм рт. ст. и температуре минус 78,9 °С. Метод не вышел за рамки лабораторного использования.
4. Мембранные технологии используют полимерные, неорганические, углеродные, алюминиевые, кремниевые, цеолитовые мембраны, абсорбирующие, смешанные и гибридные матрицы, мембраны усиленной передачи. Мемебранные технологии показывают хорошую улавливающую способность, но стоимость выше в сравнении с адсорбентами. Недостатком данного метода является не только высокая стоимость мембран, но и отсутствие крупных производителей в России. [15].
5. Биотехнологии. Углекислый газ извлекается из атмосферы биомассой при ее росте. Выросшая биомасса преобразуется в так называемую «биоэнергию» [16,17].

Перечисленные технологии выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива, кроме биотехнологий и криогенных, хорошо разработаны, представлены на промышленном уровне, но тем не менее каждая не лишена определенных недостатков.

В России технологии улавливания и хранения углекислого газа не развиты в промышленных масштабах, хотя проблема является крайне актуальной как для тепловых электрических станций и крупных нефтехимических и промышленных предприятий, так и для малых потребителей электроэнергии (до 100 кВт) социальной и коммерческой сферы [16–18].

Целью настоящего исследования явилась разработка технологий CCU для всех этапов превращения и переработки топлива, обеспечивающих низкоуглеродный цикл производства электрической и тепловой энергии, а также промышленных и социальных объектов.

Материалы и методы

Для того чтобы достичь поставленных целей в ходе исследования, были разработаны специальные смеси абсорбентов и адсорбентов. В частности, использовались химические адсорбенты, такие как оксиды цинка, марганца и кальция. Из физических адсорбентов – бентониты, цеолиты, силикагель, угли. Эти композиции были подобраны в соответствии с требованиями исследования, включая его цели и задачи. Материалы подбирались с учетом высокой сорбционной способности, экологической безопасности, доступности и экономичности.

С точки зрения научного интереса можно выделить бентонит, который улавливает углекислый газ почти на 80 %. Бентонит является природным материалом и нашел широкое применение во многих промышленных отраслях. На сегодняшний день существует большое многообразие бентонитовых глин, которые обладают различными характеристиками и свойствами, а значит, и отличными адсорбционными свойствами.

Для приготовления композиций использовались порошкообразные простые вещества, которые соединялись с водой в определенном соотношении и последовательности. Однако в промышленных масштабах применение адсорбентов из природных материалов в рассыпчатом порошкообразном виде проводить технически сложно. Поэтому для облегчения процесса адсорбенты на основе природных минералов, такие как бентониты и цеолиты, смешивали с водой и подвергали прокаливанию при высокой температуре в 400 °С. Это позволяло получить пористые частицы сложной формы, в которых расстояние между слоями значительно больше, чем в исходном материале.

С использованием силиконового молда диаметром от 5 до 8 мм были сформированы композитные материалы в виде сферических форм из различных адсорбентов – как физических, так и химических. После этого состав помещался в сушильный шкаф и далее высушивался при температуре 105 °С в течение двух часов.

С целью разработки методов выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива в блоке улавливания углекислого газа на основании данных литературы и патентного фонда были отобраны абсорбенты, которые не только обладают высокой эффективностью в улавливании CO_2, но и являются доступными и экономически целесообразными. В качестве абсорбентов были использованы такие вещества, как амины (например, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, диметилэтаноламин), основания (например, NaOH, $Ca(OH)_2$), а также основные оксиды и другие химические реагенты. Одним из интересных решений стало использование шламовой воды, являющейся отходом от предварительной очистки воды в водоподготовительной установке (ВПУ). Шлам ВПУ представляет собой устойчивую смесь природных элементов, содержание которых зависит от химического состава поступающей на ВПУ сырой воды. Использовались шламовые воды одной из казанских тепловых электрических станций, потребляющей воду из реки Волги в качестве исходной, с ВПУ, работающей по технологии ионного обмена. Более 80 % шлама составляет карбонат кальция, оставшиеся 20 % представлены сульфатами, гидроксидами, силикатами. Нужно отметить, что для

использования в качестве абсорбента состав шламовых вод должен удовлетворять определенным требованиям, а именно, обладать щелочными свойствами и состоять преимущественно из карбонатов кальция, которые при невысоких температурах взаимодействуют с углекислым газом и могут переходить в растворимые гидрокарбонаты.

По полученным результатам лучшей поглощающей способностью обладают следующие растворы абсорбентов: моноэтаноламин (МЭА) – 15 %, раствор аммиака – 15 %, раствор гидроксида натрия – 6 %.

Результаты

Для всех этапов топливного цикла объектов промышленности и энергетики были разработаны технологии низкоуглеродного использования топлива.

Результаты разработки технологий CCU при предварительной конверсии топлива

С целью предварительной конверсии, т. е. обработки и разделения оксидов углерода в топливе перед его конверсией, предлагается адсорбционная очистка топлива разработанными адсорбционными материалами. В табл. 1 представлены разработанные композиционные материалы на основе методов химической и физической адсорбции.

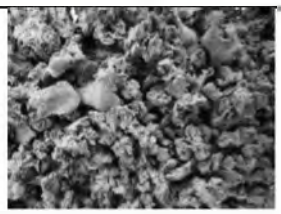
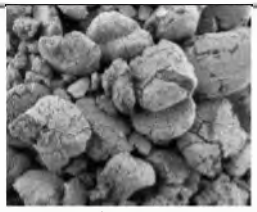
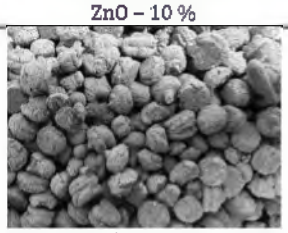
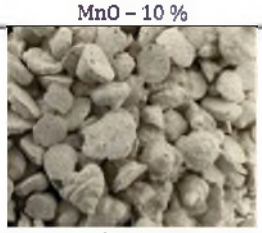
Улавливающая способность разработанных адсорбентов составляет 85–98 %.

При экспериментальном анализе разработанных композиционных составов сорбентов были выявлены следующие особенности:

- адсорбционные свойства активированного угля увеличиваются при его прокаливании при 300 °С, а также при активировании в растворе 15%-го гидроксида натрия;
- среди природных материалов (бентонит и цеолит) наибольшей адсорбционной способностью обладает бентонит, но при обработке материалов раствором гидроксида натрия улавливающая способность цеолита увеличилась в два раза;
- силикагель не проявил эффективности в улавливании углекислого газа, так как данный адсорбент чаще применяется для осушки газов от паров воды;

Таблица 1. *Внешний вид и состав разработанных композиций адсорбентов для улавливания CO_2*

Table 1. *Appearance and composition of the developed adsorbent compositions for CO_2 capture*

 Бентонит водный прокаленный при 400 °С Water bentonite calcined at 400°C	Бентонит/Bentonite – 33 % CaO – 34 % $Ca(OH)_2$ – 33 %	Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 30 % $Ca(OH)_2$ – 30 % ZnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 40 % CaO – 40 % ZnO – 10 % MnO – 10 %
Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 30 % $Ca(OH)_2$ – 30 % MnO – 10 %	 Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 20 % $Ca(OH)_2$ – 20 % ZnO – 20 % MnO – 10 %	 Бентонит/Bentonite – 30 % $Ca(OH)_2$ – 40 % ZnO – 20 % MnO – 10 %	 Бентонит/Bentonite – 40 % $Ca(OH)_2$ – 40 % ZnO –20 %
Бентонит/Bentonite – 35 % CaO – 30 % Ca(OH)2 – 30 %	Бентонит/Bentonite – 45 % CaO – 45 % ZnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 50 % CaO – 25 % ZnO – 25 %	Цеолит, активированный раствором 15%-й натриевой щелочи Zeolite activated with 15% sodium alkali solution

- натронная известь чаще используется в медицине для поглощения ингаляционных анестетиков и, основываясь на экспериментальных данных, задерживает углекислый газ на 95 %, но с экономической точки зрения внедрение данного адсорбента в промышленном масштабе затруднительно;
- высокоосновный анионит в активированной форме улавливает углекислый газ из потока на 50 %.

По результатам экспериментального исследования лучшей адсорбционной способностью обладают следующие составы:

- бентонит – 40 %, $Ca(OH)_2$ – 40 %, ZnO – 10 %, MnO – 10 %;
- бентонит – 40 %, $Ca(OH)_2$ – 20 %, CaO – 20 %, ZnO –10 %, MnO – 10 %;
- аскарит, представляющий собой асбест, пропитанный расплавленным гидроксидом натрия;
- бентонит гранулированный;
- бентонит – 60 %, $Ca(OH)_2$ – 40 %;
- цеолит, активированный раствором 15%-й натриевой щелочи.

Составы на основе бентонита, включающие оксиды щелочноземельных металлов, имеют комбинированный химический и физический механизм адсорбции. Бентонит относится к глинам, общими свойствами которых являются дисперность, большая удельная поверхность, набухаемость, коллоидность, адсорбция, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров. В связи с этим бентонит обладает свойствами физического адсорбента по типу «молекулярного сита», что также относится к цеолитам, показавшим хорошую адсорбционную способность.

Добавляемые к бентониту оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов увеличивают поглощающие свойства предлагаемых композиционных материалов за счет механизма химической адсорбции с образованием карбонатов. В целом очищающая способность различных оксидов выглядит следующим образом:

$$Sn < Ni < Fe < Mn < Mo < Co < Zn < Cu \text{ и } Ce,$$

причем оксиды молибдена и далее способны снижать уровень углекислого газа менее 1 ppm.

Гашеная и негашеная известь и натриевая щелочь являются компонентами натронной извести – наиболее эффективного химического поглотителя углекислого газа, используемого, например, в медицине. Добавление таких реагентов к адсорбционному материалу значительно увеличивает поглотительный потенциал адсорбента.

Регенерация разработанных адсорбентов возможна пропусканием раствора натриевой щелочи с массовой долей до 6–10 %.

Результаты разработки технологий декарбонизованного высокоэффективного использования топлива

Для этапа использования топлива предлагается гибридная энергосистема с высокотемпературным топливным элементом. На рис. 1 представлено схематичное изображение разрабатываемого авторами опытно-промышленного образца такой системы мощностью 30 кВт. В состав входит несколько установок, в т. ч. газовая микротурбина, высокотемпературный топливный элемент, парогенератор, риформер топлива, компрессор, газовые баллоны и др.

Гибридная энергосистема может работать на природном газе, биотопливе, промышленных газовых отходах и уже сама по себе производит в 1,5 раза меньше углекислого газа, чем, например, отдельно газовая турбина соответствующей мощности. Кроме того, данная система будет оснащена блоком декарбонизации газовых выбросов, что позволит получать электро- и тепловую энергию с нулевыми выбросами CO_2.

На первом этапе топливо проходит очистку от соединений серы с помощью метода адсорбции. Остаточное содержание соединений серы в топливном газе после адсорбционной очистки данным материалом не превышает в среднем 2 мг/м^3 (1,5 ppm) и соответствует требованиям ГОСТ для газообразного топлива энергетических установок. После сорбции топливный газ подвергается предварительному риформингу. После риформирования топливо поступает в анодный отсек топливного элемента. Повышение давления атмосферного воздуха происходит в компрессоре, далее поднимают температуру до рабочих параметров в теплообменнике, и подогретый воздух под давлением направляется в катодный отсек топливного элемента. Далее происходит электрохимическая реакция с образованием электрического тока в преобразователь на блок силовой электроники. В топливном элементе электрохимически преобразуется не все подаваемое топливо (60–80 %). Рециркулирующие анодные газы с высокой температурой с помощью эжектирующего устройства вместе с топливной смесью подаются в преториформер. Оставшаяся часть рециркулирующих анодных газов подогревает топливо и направляется далее на подогрев риформера, где смешивается или сжигается с выходящими горячими катодными газами топливного элемента. После переработки в риформере газы, составляющие обедненную смесь топлива и воздуха, направляются к теплообменнику для нагрева воздуха. Затем они проходят через парогенератор для преториформера. Далее газы передаются в микрогазовую турбину через эжектирующее устройство или используются для нагрева топлива в микрогазовой турбине, в зависимости от рабочих условий [19].

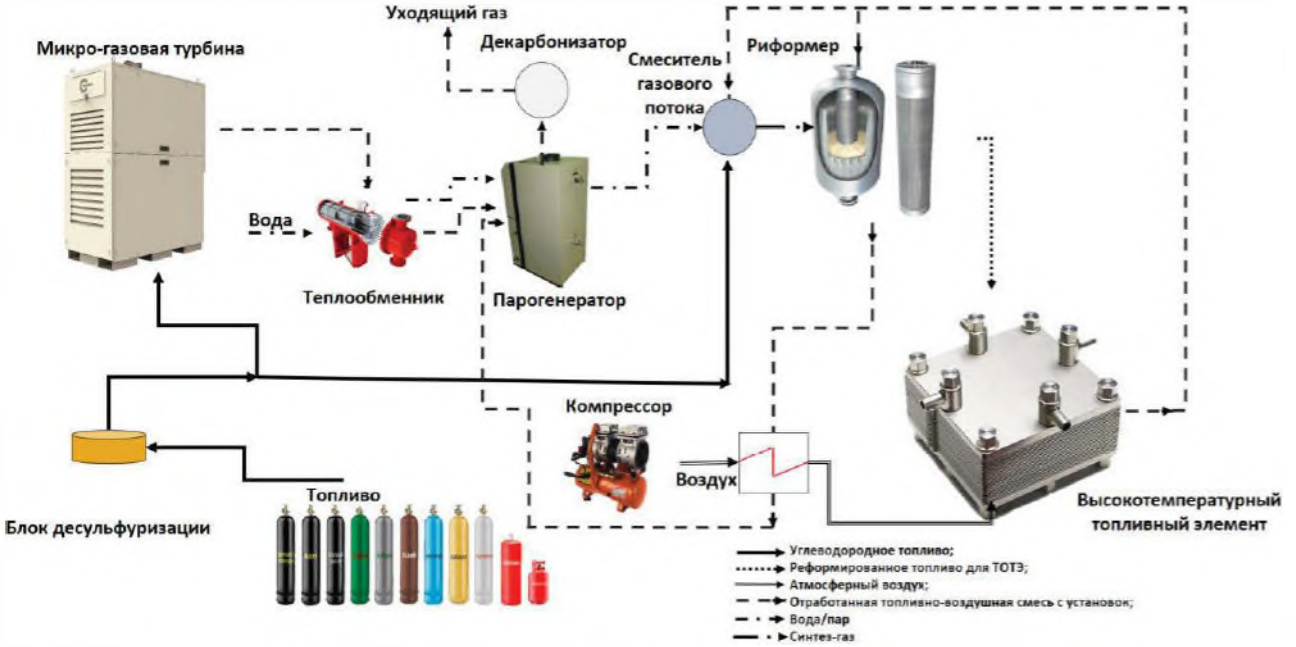


Рис. 1. *Принципиальная схема гибридной энергетической системы с высокотемпературным топливным элементом и газовой микротурбиной*

Fig. 1. *Schematic diagram of hybrid energy system with high-temperature fuel cell and gas microturbine*

Результаты разработки технологий CCU на стадии постконверсии топлива

При использовании как метана, так и углеводородного топлива для энергоустановок все поступающие углеродсодержащие вещества в конечном итоге превращаются в углекислый газ. Однако следует отметить, что углекислый газ является парниковым и оказывает негативное влияние на экологию. Если выделяющийся углекислый газ не собирать, то положительные моменты от работы высокоэффективных энергетических систем, к которым относятся энергетические системы на основе топливных элементов и газовых турбин, снижаются.

Известно, что включение в схему энергетической установки блока улавливания углекислого газа влияет на конечную стоимость и энергоэффективность всей системы. В связи с этим предлагается использование дешевых, доступных и нетоксичных реагентов в составе технологии улавливания выделяющегося углекислого газа. В блок декарбонизации направляются уходящие газы после газовой турбины, отработавшие газы твердооксидного топливного элемента после других аппаратов, например парогенератора, риформера топлива и т. д.

На основе полученных экспериментальных лабораторных исследований была разработана технологическая схема блока по улавливанию и утилизации углекислого газа, позволяющего снизить выбросы диоксида углерода в атмосферу и работающего по замкнутому циклу, в составе установки твердооксидного топливного элемента при производстве тепловой и электрической энергии (рис. 2).

В блоке по улавливанию и утилизации углекислого газа в качестве абсорбента используется 6 % раствор NaOH. Технологическая схема включает абсорбер для проведения процесса утилизации углекислого газа и контактную емкость для отделения образовавшихся продуктов утилизации и регенерированного раствора NaOH. В фильтр-прессе производится обезвоживание шламовой воды, которая отправляется на абсорбер для повторного использования совместно с регенерированным растворов NaOH из контактной емкости. Все линии, связанные с абсорбером, контактной емкостью и фильтр-прессом, присоединены методом спайки труб, выполненных из химически стойкого материала [20].

В табл. 2 представлены результаты сравнения разработанных и других существующих технологий утилизации CO_2 для малых потребителей электроэнергии на разных этапах использования топлива. Результаты ранжированы от единицы до тройки, где три – это максимум. Технологии оценивались по критериям эффективности улавливания, сложности устройства, стоимости и экологичности технологии.

Так, на стадии очистки топлива рассматривались методы физической и химической адсорбции. Методы физической адсорбции показывают высокую экологичность и экономичность, простоту процесса, однако улавливающая способность ниже в сравнении с методами химической адсорбции. Поэтому предполагается применение композиционных материалов.

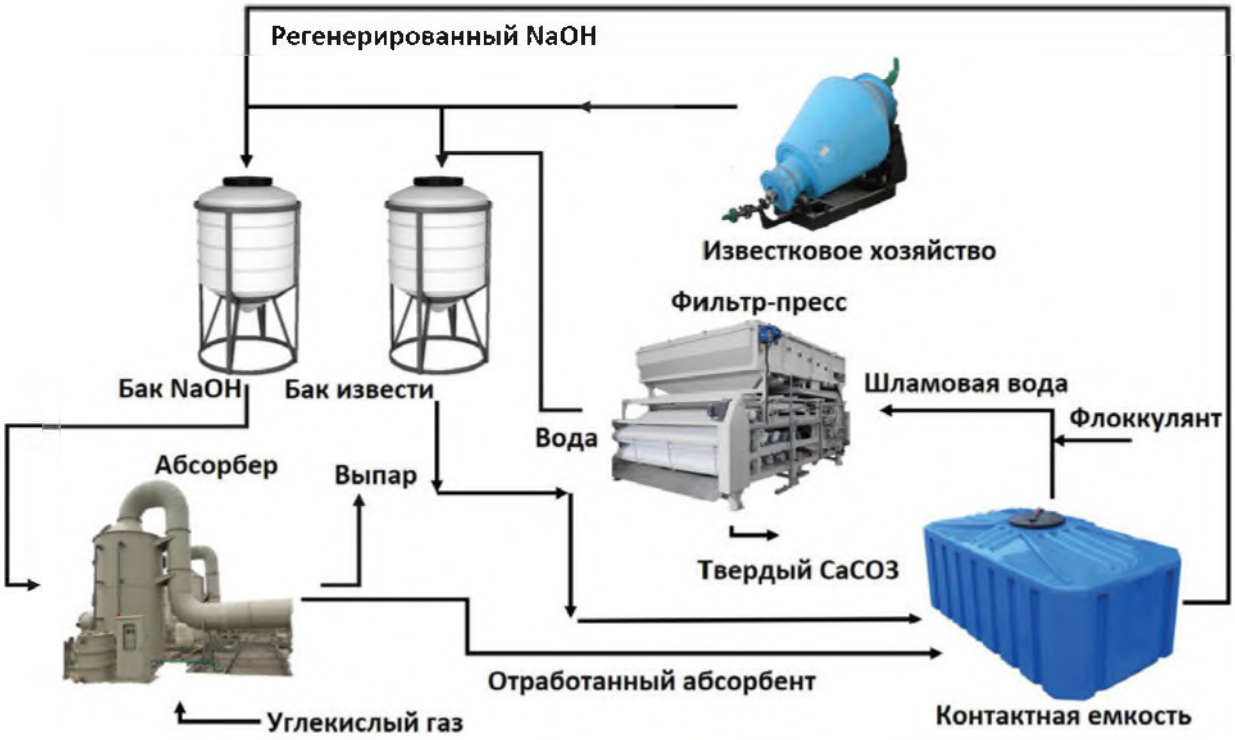


Рис. 2. Технологическая схема блока сорбции углекислого газа
Fig. 2. Technological diagram of the carbon dioxide sorption unit

Таблица 2. Сравнительная характеристика технологий утилизации углекислого газа для малых потребителей энергии мощностью менее 100 кВт для промышленных и менее 10 кВт для социальных объектов

Table 2. Comparative characteristics of carbon dioxide utilization technologies for small energy consumers with a capacity of less than 100 kW for industrial facilities and less than 10 kW for social facilities

Способ Method	% удаления removal %	Сложность Complexity	Стоимость Price	Экологичность Environmental friendliness
Предварительная обработка топлива/Fuel pre-treatment				
Физическая адсорбция Physical adsorption	2	1	1	3
Химическая адсорбция Chemical adsorption	3	2	2	2
В процессе использования топлива/During fuel use				
Топливные элементы/Fuel cells	1	3	3	3
Обработка отходов/Waste treatment				
Абсорбция аминами Absorption with amines	3	2	3	1
Абсорбция щелочами Absorption with alkalis	3	2	2	1
Физическая абсорбция Physical absorption	3	2	3	1
Криогенные технологии Cryogenic technologies	3	3	3	2
Для всех этапов/For all stages				
Мембранные технологии Membrane technologies	3	2	2	2
Биотехнологии/Biotechnology	3	3	2	3

Для процесса использования топлива на сегодняшний день топливные элементы и гибридные системы на их основе являются наиболее эффективной технологией декарбонизации энергопроизводства для малых потребителей энергии, но все еще имеют высокую стоимость и сложность конструкции.

При удалении CO_2 из дымовых газов предпочтение отдаётся методам абсорбции, которые обеспечивают практически 100%-ю декарбонизацию, однако они характеризуются, как правило, низкой экологичностью и высокой стоимостью.

При использовании моноэтаноламина необходимо применение оборудования для регенерации. При регенерации аминов стоит учитывать, что они подвергаются деструкции, особенно негативно на моноэтаноламин влияют сернистые и азотистые соединения. При переходе на промышленный масштаб использования аминовая очистка имеет высокую стоимость. Для декарбонизации газовых выбросов стоимость процесс энергопроизводства увеличивается на 8–11 % при использовании аминов. Применение раствора аммиака сопровождается не только сложностями в регенерационном процессе, но и сильным, резким запахом.

По эффективности улавливания раствор гидроксида натрия обладает аналогичной эффективностью с аминосодержащими растворами. При обеспечении цикличности в замкнутом цикле с регенерацией применение раствора гидроксида натрия в

технологическом процессе декарбонизации позволит реализовать высокую экономическую эффективность, безопасность персонала и окружающей среды.

Заключение

Для всех трех категорий технологий улавливания и хранения углерода (CCS) в работе предлагаются способы декарбонизации процесса энергопроизводства.

Для удаления CO_2 на стадии предварительной конверсии топлива целесообразно использование композитных адсорбентов на основе экологичных и недорогих природных материалов из бентонита с включением добавок химических веществ (оксидов, гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов). Адсорбционная очистка позволяет удалить до 95–98 % углекислого газа из топлива.

Для категории удаления CO_2 на стадии выработки энергии лучшим способом по снижению выбросов в атмосферу является использование без- и низкоуглеродных энергоустановок. Так, в качестве примера предложена гибридная энергосистема, включающая микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и другие аппараты и связывающие их материальные потоки, производящие тепловую, электроэнергию, пар, горячую воду с низкими выбросами углерода. В таком варианте гибридная система может работать как автономный источник энергии для небольших социальных и коммерческих объектов, представляя пилотный этап инженерно-конструкторского воплощения результатов гибридной системы промышленного уровня.

В случае обеспечения потребности полной декарбонизации процесса энергопроизводства для удаления углекислого газа на стадии выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива предлагается оснащение энергоустановок блоком удаления углекислого газа из дымовых газов абсорбционным методом. Предлагаемая технология улавливания и хранения углекислого газа на основе технологии замкнутого цикла на стадии постконверсии топлива характеризуется простотой воплощения, экономической доступностью и обеспечивает 100 % декарбонизацию процесса энергопроизводства.

Таким образом, как для крупных производителей, так и для малых потребителей энергии нужно руководствоваться принципами экологичности и экономичности при внедрении мероприятий по улавливанию и хранению углекислого газа, а для повышения процента удаления углекислого газа осуществлять технологии декарбонизации на всех этапах процесса производства электро- и тепловой энергии при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cuellar-Franca R.M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts // Journal CO2 Utilization. – 2015. – № 9. – P. 82–102. DOI: doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001.
2. Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies // Renew Sustain Energy Rev. – 2014. – № 39. – P. 426–443. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
3. Rubin E., Davison J.E., Herzog H.J. The cost of CO2 capture and storage // International J Greenh Gas Control. – 2015. – № 40. – P. 378–400. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
4. Post-combustion CO2 Capture with chemical absorption: a state-of-the-art review / M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw // Chem Eng Res Des. – 2011. – № 89 (9). – P. 1609–1624. DOI: doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005.
5. Wang M., Oko E. Special issue on carbon capture in the context of carbon capture, utilisation and storage (CCUS) // Int J Coal Sci Technol. – 2017. – № 4. – P. 1–4. DOI: doi.org/10.1007/s40789-017-0162-5.
6. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality / S. Chen, J. Liu, Q. Zhang, F. Teng, B.C. McLellan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – № 167. – 112537. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2022.112537.
7. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) technologies: a comprehensive review and CO2 mitigation potential analysis / C.B. Peres, P.M.R. Resende, L.J.R. Nunes, L.C. Morais // Clean Technol. – 2022. – № 4. – P. 1193–1207. DOI: doi.org/10.3390/cleantechnol4040073.
8. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world / H. McLaughlin, A.A. Littlefield, M. Menefee, A. Kinzer, T. Hull, B.K. Sovacool // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – № 177. – 113215. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215.
9. Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources / P. Gabrielli, L. Rosa, M. Gazzani, R. Meys, A. Bardow, M. Mazzotti, G. Sansavini // One Earth. – 2023. – № 6 (6). – P. 682–704. DOI: doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.006.
10. From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry / G. Lopez, D. Keiner, M. Fasihi, T. Koiranen, C. Breyer // Energy & Environmental Science. – 2023. – № 16 (7). – P. 2879–2909. DOI: doi.org/10.1039/D3EE00478C.
11. Design and calculation of an environmentally friendly carbon-free hybrid plant based on a microgas turbine and a solid oxide fuel cell / I. Beloev, A. Filimonova, A. Chichirov, A. Vinogradov, I. Iliev // E3S Web of Conferences. – 2023. – 404. – 01004. DOI: doi.org/10.1051/e3sconf/202340401004.

12. 3D-hierarchical porous functionalized carbon aerogel from renewable cellulose: An innovative solid-amine adsorbent with high CO_2 adsorption performance / X. An, T. Li, J. Chen, D. Fu // Energy. – 2023. – № 274. – 127392. DOI: doi.org/10.1016/j.energy.2023.127392.
13. Обзор технологий декарбонизации производства тепловой и электрической энергии / А.А. Филимонова, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова, Р.Ф. Камалиева // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2023. – № 2. – Т. 16. – С. 149–174. – EDN XVHEQK.
14. Comparative Analysis of Sorption Materials for a Hybrid Power Plant with a SOFC / I. Beloev, A.A. Filimonova, A.Y. Vlasova, R.F. Kamalieva, A.S. Vinogradov, I.K. Iliev // 2023 4th International Conference on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES). – 2023. – P. 1–5. DOI: doi.org/10.1109/CIEES58940.2023.10378813.
15. Covalent-organic porous framework (COF) integrated hybrid membranes for energy and environmental applications: current and future perspectives / P. Mohan, B. Sasikumar, S.A. Gokula, K.G. Arthanareeswaran // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2023. – № 59. – 105067. DOI: doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105067.
16. Рябов Г.А., Тумановский А.Г., Епихин А.Н. Декарбонизация при производстве электроэнергии и тепла на твердотопливных электростанциях // Теплоэнергетика. – 2023. – № 1. – С. 5–20.
17. Филиппов С.П., Жданеев О.В. Возможности использования технологий улавливания и захоронения диоксида углерода при декарбонизации мировой экономики // Теплоэнергетика. – 2022. – № 9. – С. 5–21.
18. Лукутин Б.В., Муравьев Д.И. Перспективы децентрализованных систем электроснабжения постоянного тока с распределённой солнечной генерацией // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – № 6. – Т. 331. – С. 184–196.
19. Печенкин А.В. Утилизация водородсодержащих отходов нефтепереработки в гибридной энергосистеме с высокотемпературным топливным элементом: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Казань, 2023. – 20 с.
20. Блок по улавливанию и утилизации углекислого газа: пат. № 217760 U1 Российская Федерация: заявл. 25.01.2023; опубл. 17.04.2023, Бюл. № 11.

Информация об авторах

Антонина Андреевна Филимонова, доктор технический наук, доцент кафедры химии и водородной энергетики, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; https;//orcid.org/0000-0001-6238-188X; aachichirova@mail.ru

Азамат Русланович Гиззатуллин, аспирант кафедры атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; gizzatar@gmail.com

Алена Юрьевна Власова, кандидат технических наук, доцент кафедры атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; vlasovaay@mail.ru

Наталия Дмитриевна Чичирова, доктор химических наук, заведующая кафедрой атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; ndchichirova@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.01.2024
Поступила после рецензирования: 14.03.2024
Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Cuellar-Franca R.M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal CO_2 Utilization*, 2015, no. 9, pp. 82–102. DOI: doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001.
2. Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, no. 39, pp. 426–443. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
3. Rubin E., Davison J.E., Herzog H.J. The cost of CO_2 capture and storage. *International J Greenh Gas Control*, 2015, no. 40, pp. 378–400. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
4. Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. Post-combustion CO_2 Capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chem Eng Res Des*, 2011, no. 89 (9), pp. 1609–1624. DOI: doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005.
5. Wang M., Oko E. Special issue on carbon capture in the context of carbon capture, utilisation and storage (CCUS). *Int J Coal Sci Technol*. 2017, no. 4, pp. 1–4. DOI: doi.org/10.1007/s40789-017-0162-5.
6. Chen S., Liu J., Zhang Q., Teng F., McLellan B.C. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, no. 167, 112537. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2022.112537.
7. Peres C.B., Resende P.M.R., Nunes L.J.R., Morais L.C. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) technologies: a comprehensive review and CO_2 mitigation potential analysis. *Clean Technol*, 2022, no. 4, pp. 1193–1207. DOI: doi.org/10.3390/cleantechnol4040073.
8. McLaughlin H., Littlefield A.A., Menefee M., Kinzer A., Hull T., Sovacool B.K. Carbon capture utilization and storage in review: sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, no. 177, 113215. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215.

9. Gabrielli P., Rosa L., Gazzani M., Meys R., Bardow A., Mazzotti M., Sansavini G. Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources. *One Earth*, 2023, no. 6 (6), pp. 682–704. DOI: doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.006.
10. Lopez G., Keiner D., Fasihi M., Koiranen T., Breyer C. From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry. *Energy & Environmental Science*, 2023, no. 16 (7), pp. 2879–2909. DOI: doi.org/10.1039/D3EE00478C.
11. Beloev I., Filimonova A., Chichirov A., Vinogradov A., Iliev I. Design and calculation of an environmentally friendly carbon-free hybrid plant based on a microgas turbine and a solid oxide fuel cell. *E3S Web of Conferences*, 2023, no. 404, 01004. DOI: doi.org/10.1051/e3sconf/202340401004.
12. An X., Li T., Chen J., Fu D. 3D-hierarchical porous functionalized carbon aerogel from renewable cellulose: an innovative solid-amine adsorbent with high CO_2 adsorption performance. *Energy*, 2023, no. 274, 127392. DOI: doi.org/10.1016/j.energy.2023.127392.
13. Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Chichirova N.D., Kamalieva R.F. Overview of Decarbonization Technologies for Thermal and Electric Energy Production. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2023, vol. 16, no. 2, pp. 149–174. (In Russ.)
14. Beloev I., Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Kamalieva R.F., Vinogradov A.S., Iliev I.K. Comparative analysis of sorption materials for a hybrid power plant with a SOFC. *2023 4th International Conference on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES)*. 2023. pp. 1–5. DOI: doi.org/10.1109/CIEES58940.2023.10378813.
15. Mohan P., Sasikumar B., Gokula S.A., Arthanareeswaran K.G. Covalent-organic porous framework (COF) integrated hybrid membranes for energy and environmental applications: current and future perspectives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2023**, no. 59, 105067. DOI: doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105067.
16. Ryabov G.A., Tumanovsky A.G., Epikhin A.N. Decarbonization in the production of electricity and heat at solid fuel power plants. *Thermal Engineering*, 2023, no. 1, pp. 5–20. (In Russ.)
17. Filippov S.P., Zhdaneev O.V. Possibilities of using carbon dioxide capture and disposal technologies for decarbonization of the world economy. *Thermal Engineering*, 2022, no. 9, pp. 5–21. (In Russ.)
18. Lukutin B.V., Muravyov D.I. Prospects for decentralized DC power supply systems with distributed solar generation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, no. 6, vol. 331, pp. 184–196. (In Russ.)
19. Pechenkin A.V. *Utilization of hydrogen-containing oil refining waste in a hybrid energy system with a high-temperature fuel cell*. Cand. Diss. Kazan. 2023. 20 p. (In Russ.)
20. Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Minibaev A.I. *Block for carbon dioxide capture and utilization*. Patent RF. no. 217760, 2023. (In Russ.)

Information about the authors

Antonina A. Filimonova, Dr. Sc., Associate Professor, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; https;//orcid.org/0000-0001-6238-188X; aachichirova@mail.ru

Azamat R. Gizzatullin, Postgraduate Student, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; gizzatar@gmail.com

Alena Yu. Vlasova, Cand. Sc.s, Associate Professor, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; vlasovaay@mail.ru

Natalia D. Chichirova, Dr. Sc., Head of Nuclear Thermal Power Plants Department, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; ndchichirova@mail.ru

Received: 30.01.2024
Revised: 14.03.2024
Accepted: 28.10.2024

УДК 621.745.44; 669.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4549
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Математическое моделирование перфорированного пода сталеплавильного агрегата непрерывного действия

К.В. Строгонов, А.В. Бурмакина, Д.Д. Львов✉, А.К. Бастынец, В.А. Мурашов

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, г. Москва

✉LvovDD@mpei.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Объёмы производства стали в России и в мире за последние 20 лет выросли вдвое, стоимость стали в России в период с октября 2018 г. по март 2020 г. выросла с 45 тыс. р. до 105 тыс. р. Это обуславливает актуальность разработки энергоэффективных технологий производства стали, которые позволят снизить себестоимость продукции. Наиболее распространенная технология производства стали полного металлургического цикла предусматривает восстановление железа в доменных печах и характеризуется существенными выбросами загрязняющих веществ в окружающую среду. Так, при производстве кокса (технологически необходимое сырьё доменной плавки) газообразных выбросов выделяется около 1250 м³ на тонну стали, что составляет порядка 50 % от всех газовых выбросов в чёрной металлургии. Одним из наиболее перспективных направлений экологически чистого и энергоэффективного производства стали является внедоменное. На данный момент существует около сотни различных процессов восстановления железа, до промышленного применения доведены некоторые из них. ***Цель:*** разработать систему подачи топлива в перфорированный под, исключающий тепловые потери в сталеплавильном агрегате за счет организации перфорированного пода, позволяющего возвратить теплоту в рабочее пространство печи за счет подогрева восстановителя. ***Методы:*** численное моделирование методами Volume of Fluid (VOF) и Euler-Euler (EE). ***Результаты.*** Определена скорость подачи восстановительного газа, обеспечивающая его конверсию на углерод и водород на входе в рабочую зону печи. Было установлено, что температура поверхности перфорированного пода со стороны газа 380 °С, со стороны расплава не превышает 1313 °С, что существенно ниже температуры плавления огнеупорного материала.

Ключевые слова: энергоэффективность, восстановление железа, производство стали, барботаж, водород, природный газ

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта «Разработка и исследование конструктивных решений для использования водорода и повышения эффективности процесса восстановления железа при производстве стали» при поддержке гранта НИУ «МЭИ» на реализацию программы научных исследований «Приоритет 2030: Технологии будущего» в 2022–2024 гг.

Для цитирования: Математическое моделирование перфорированного пода сталеплавильного агрегата непрерывного действия / К.В. Строгонов, А.В. Бурмакина, Д.Д. Львов, А.К. Бастынец, В.А. Мурашов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 59–71. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4549

UDC 621.745.44; 669.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4549

Mathematical modeling of a perforated continuous steel-smelting unit

K.V. Strogonov, A.V. Burmakina, D.D. Lvov✉, A.K. Bastynets, V.A. Murashov

National Research University "MPEI", Moscow, Russian Federation

✉LvovDD@mpei.ru

Abstract. ***Relevance.*** The volume of steel production in Russia and in the world has doubled over the past 20 years, the cost of steel in Russia in the period from October 2018 to March 2020 increased from 45 to 105 thousand rubles. This determines the urgency of developing energy-efficient steel production technologies that will reduce the cost of production. The most common technology for the producing steel of the full metallurgical cycle involves iron reduction in blast furnaces and characterized by significant emissions of pollutants into the environment. One of the most promising areas of environmentally friendly and energy-efficient steel production is non-straw production. At the moment, there are about a hundred different iron recovery processes, some of them have been brought to industrial use. ***Aim.*** To develop a fuel supply system in a perforated hearth, eliminating heat losses in the steelmaking unit by organizing a perforated hearth, which allows heat to be returned to the working space of the furnace by heating the reducing agent. ***Methods.*** Numerical modeling by Volume of Fluid (VOF) and Euler-Euler (EE) methods. ***Results.*** The authors have determined the rate of supply of reducing gas, which ensures its conversion to carbon and hydrogen at the entrance to the working area of the furnace. It was found that the surface temperature of the perforated hearth on the gas side is 380°C, on the melt side does not exceed 1313°C, which is significantly lower than the melting point of the refractory material.

Keywords: energy efficiency, iron recovery, steel production, bubbling, hydrogen, natural gas

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the project "Development and research of constructive solutions for the use of hydrogen and improving the efficiency of the iron reduction process in steel production" with the support of a grant from the National Research University "MPEI" for the implementation of the research program "Priority 2030: Technologies of the Future" in 2022–2024.

For citation: Strogonov K.V., Burmakina A.V., Lvov D.D., Bastynets A.K., Murashov V.A. Mathematical modeling of a perforated continuous steel-smelting unit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 59–71. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4549

Введение

Непрерывный рост индустриализации и населения нашей планеты сопровождается постоянным ежегодным увеличением спроса на изделия из стали, по прогнозам World Steel Association, в среднем на 1 % в мире. Производство стали, достигшее 1,9 млрд т в 2021 г., сопутствуется ежегодным сокращением запаса коксующихся углей и ростом цен на них, и высокими выбросами вредных веществ в атмосферу около 1,5 т на тонну стали, в том числе и углекислого газа, высокая концентрация которого является одним из основных факторов повышения средней температуры поверхности Земли [1–3]. Доля металлургического сектора в структуре всех выбросов CO_2 составляет около 7 % (1,8 т CO_2/стали), что обеспечивает данному направлению 2 место в мировой структуре выбросов CO_2, при этом энергоёмкость такой продукции значительна и составляет 1482,3 кг у.т./т (43,443 ГДж/т) [4]. Всё это обуславливает разработку экологически чистого, энергоэффективного и ресурсосберегающего производства стали.

Наиболее энергоёмким является процесс восстановления железа. Так, энергоёмкость чугуна составляет 20,041 ГДж/т [4], т. е. примерно 46 % от всех энергетических затрат. В настоящее время существует две технологии производства стали: доменная и внедоменная. Доля доменной технологии в структуре мирового производства стали составляет 95 %, а внедоменной – 5 % [5].

С целью снижения энергетических затрат и воздействия на окружающую среду в мире постоянно разрабатываются процессы внедоменного восстановления железа [6, 7], и на данный момент существует около сотни различных процессов, однако промышленно реализованных не много, наиболее известные: Midrex, HyL, Corex, Finex, РОМЕЛТ, HIsmelt, PERED [8]. Внедоменные процессы можно классифицировать на две группы: твердофазные и жидкофазные.

Согласно работе [9] мировое производство внедоменного чугуна в 2021 г. составило 119,2 млн т, что на 13,7 % больше, чем в 2020 г., и на 10,2 % больше по сравнению с предыдущим рекордом в 108,1 млн т в 2019 г. С 2016 г. во всем мире объем производства железа прямого восстановления твердофазным процессом вырос почти на 46.4 млн т., или почти на 64 %. Представленный выше анализ подтверждает перспективность развития данного направления.

Основная доля внедоменного чугуна, равная 91,75 %, производится с применением твердофазного процесса, при использовании технологии жидкофазного процесса – 8,25 % от мирового производства внедоменного чугуна. Наиболее популярной технологией прямого восстановления железа при твердофазном процессе является MIDREX, доля которой составляет 55,12 %, на втором месте располагается технология, базирующаяся на использовании вращающихся (ротационных) печей, – 22,49 %, третьей по популярности является технология HYL-3 – 11.48 %, а на четвертой PERED – 2,2 %, соответствующая диаграмма представлена на рис. 1. Среди технологий внедоменного восстановления железа при жидкофазном процессе промышленно реализованными являются COREX, доля которой в структуре внедоменных технологий восстановления железа составляет 4,70 %, и FINEX – 3,55 % [9–11].

Технология MIDREX впервые была промышленно реализована в 1969 г. и на данный момент является ведущей в области внедоменного производства чугуна. Согласно [9], в 2021 г. общее количество установок суммарной производительностью 99350000 т чугуна/год составляло 99 штук.

Для получения железа прямого восстановления также применяется целый ряд угольных технологий – SL/RN, Jindal, DRC, SIIL, Tisco, Codir и др. В основном все они действуют на базе ротационных печей с использованием угля или пылеугольной смеси. Всего насчитывается 46 установок общей производительностью 26800000 т чугуна/год.

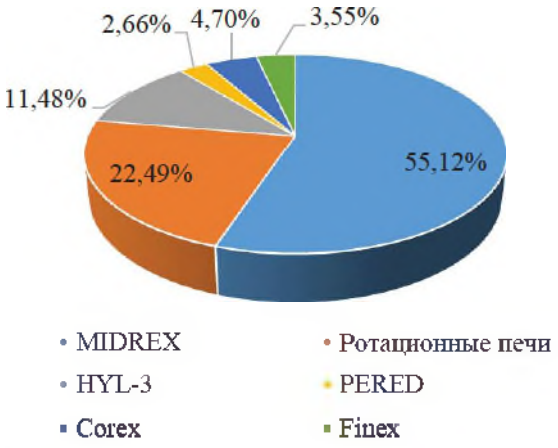


Рис. 1. *Структура внедоменных технологий восстановления железа*

Fig. 1. *Structure of non-domain iron recovery technologies*

Самой первой реализованной технологией внедоменного производства железа, освоенной в 1959 г., является HYL/ENERGION. Общее количество установок мощностью 25400000 т чугуна/год составляет 27 штук.

Установки PERED располагаются преимущественно на территории Ирана, и по состоянию за 2021 г. общее их количество составляет 5 штук, а производительность 3500000 т чугуна/год.

Наименее распространенными технологиями внедоменного производства железа при твердофазном процессе являются FINMET, CIRCORED и FIOR. Общее количество данных установок составляет 6 штук, а производительность 3100000 т чугуна/год.

В настоящее время технологии внедоменного производства железа при жидкофазном процессе активно развиваются и уже имеются действующие установки, такие как COREX и FINEX, общая производительность которых составляет 9834000 т чугуна/год.

Также одной из перспективных технологий, которая освоена в научно-исследовательском центре и готовится к реализации на промышленном уровне, является Hismelt. Пилотная установка производительностью 700000 т чугуна/год, работающая по технологии Hismelt, была построена и действовала с 2003 г. по апрель 2010 г. в Квинане (западная Австралия), однако из-за экономически невыгодной ситуации в данном регионе, связанной с низкими ценами и спросом на чугун, было принято решение о закрытии данного предприятия.

Помимо этого, известна отечественная технология РОМЕЛТ, освоенная с 1985 г. по 1998 г. на ПАО «НЛМК». На данный момент совместными силами НИТУ МИСиС и АО «ВО «Тяжпромэкспорт» установка производительностью 200000 т чугуна/год промышленно реализуется в Республике Союз Мьянма.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что направление внедоменного производства чугуна будет активно развиваться и станет ведущей технологией при должном финансировании и различных стимулирующих факторах, таких как: повышение цен на коксующиеся угли и субсидирование предприятий, производящих «зеленый» чугун.

Классификация восстановительных процессов по типу протекания и топливу-восстановителю предложена в [12] (табл. 1). Из табл. 1 можно увидеть, что технологий жидкофазного процесса на природном газе на данный момент не предложено.

Таблица 1. *Классификация рудовосстановительных процессов*

Table 1. *Classification of ore recovery processes*

Топливо и восстановитель Fuel and reducing agent	Последовательность операций Sequence of operations	
	Восстановление-плавление Recovery-melting	Плавление-восстановление Melting-recovery
Уголь Coal	Доменная печь Blast furnace	COREX FINEX РОМЕЛТ/ROMELT Hismelt
Природный газ Natural gas	MIDREX HYL-3 Ротационные печи Rotary kilns PERED	Не известна Unknown
Тип процесса Process type	Твердофазный процесс Solid phase process	Жидкофазный процесс Liquid phase process

В работе [12] рассмотрена возможность использования природного газа в качестве восстановителя при жидкофазном процессе. Автор утверждает, что при попадании метана в расплав с температурой

более 1350 °C произойдет его конверсия на две основных составляющих для процесса восстановления, а именно на H_2 и C, т. е. образуется углеродводородная смесь (далее УВС). По отдельности данные компоненты при высоких температурах имеют высокую эффективность использования восстановления, что можно видеть на рис. 2, в связи с чем возможность использования метана в качестве восстановителя привлекает внимание исследователей. Основные химические реакции, протекающие при попадании метана в расплав железных руд, представлены в табл. 2.

Автором работы [11] было установлено, что при использовании метана теоретический минимум затрата энергии на восстановление и компенсацию дефицита теплоты в зоне восстановления составляет для сажеводородной смеси 0,335, а для чистого углерода 0,5509 кг у.т./кг железа. В связи с чем по технологическим, энергетическим и ресурсным критериям природный газ может быть выбран в качестве топливно-восстановительной смеси для перспективного технологического комплекса черной металлургии.

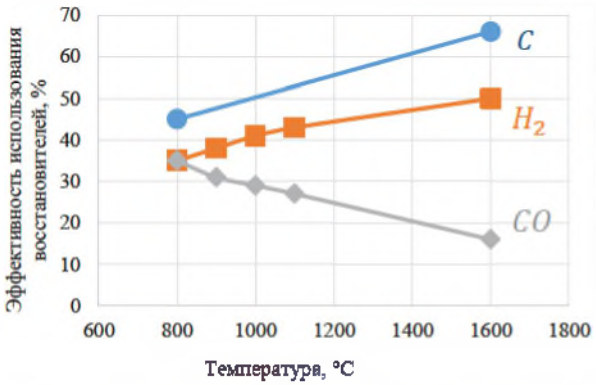


Рис. 2. *Изменение эффективности восстановителей с ростом температуры*

Fig. 2. *Change in the effectiveness of reducing agents with increasing temperature*

В работе [13] представлена экспериментальная тепловая схема извлечения железа из смеси руд при жидкофазном процессе. Авторами установлено, что максимально допустимый диаметр канала 4 мм в связи с необходимостью не допустить попадания расплава в канал и его засорения в процессе восстановления.

Таким образом, вопрос разработки научно-технических решений, позволяющих реализовать агрегат для непрерывного сталеплавильного процесса, является актуальным в настоящее время. В данной работе было проведено исследование влияния изменения скорости метана на входе в перфорированный под на теплообменные характеристики пода и температуры газа при попадании в расплав. Важно отметить, что в процессе подачи углеродводородного восстановителя в расплав железорудного материала наблюдался процесс барботирования, который во многом определяет интенсивность теплообмена и протекания химических реакций.

Таблица 2. *Основные химические реакции восстановления железа углеродводородной смесью*

Table 2. *Basic chemical reactions of iron reduction by carbon-hydrogen mixture*

Компонент Component	Метан/Methane (CH_4)	
	Водород Hydrogen (H_2)	Углерод Carbon (C)
$Fe_{общ}$ $Fe_{general}$	–	–
FeO	$FeO + H_2 = Fe + H_2O$	$2FeO + C = 2Fe + CO_2$ $FeO + C = CO + Fe$
Fe_2O_3	$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$	$2Fe_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 4Fe$ $Fe_2O_3 + 3C = 3CO + 2Fe$
SiO_2	$SiO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + Si$	$SiO_2 + 2C = 2CO + Si$
Al_2O_3	$Al_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + 2Al$	$2Al_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 4Al$ $Al_2O_3 + 3C = 3CO + 2Al$ $2Al_2O_3 + 9C = 6CO + Al_4C_3$
CaO	$CaO + H_2 = H_2O + Ca$	$CaO + 3C = CO + CaC_2$ $2CaO + 5C = CO_2 + 2CaC_2$
MgO	$MgO + H_2 = H_2O + Mg$	$2MgO + C = CO_2 + 2Mg$ $MgO + C = CO + Mg$
MnO	$MnO + H_2 = H_2O + Mn$	$2MnO + C = CO_2 + 2Mn$ $MnO + C = CO + Mn$
TiO_2	$TiO_2 + H_2 = 2H_2O + Ti$	$TiO_2 + C = CO + Ti$
K_2O	$K_2O + H_2 = H_2O + 2K$	$2K_2O + C = K_4 + CO_2$
Na_2O	$Na_2O + H_2 = Na_2O + 2K$	$2Na_2O + C = CO_2 + 4Na$
ZnO	$ZnO + H_2 = H_2O + Zn$	$ZnO + C = CO + Zn$
S	$S + H_2 = H_2S$	$S + C = CS_2$
P_2O_5	$8P_2O_5 + 15H_2 = 10H_3PO_4 + 6P$	$P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$

Объекты и методика исследования

Обзору перспективных технологий производства стали посвящены ряд источников [12, 14–16], общий подход сводится к тому, что процесс восстановления и производства стали должен быть непрерывным, включающим жидкофазное восстановление железа, производство и доводку стали в непрерывном потоке.

Барботажный режим и процессы, протекающие при восстановлении железа, подробно описаны в [17].

Жидкофазные процессы характеризуются высокими температурами, что обеспечивает высокие скорости протеканиях теплотехнических процессов и химических реакций, а при организации барботажа существенно увеличивается коэффициент теплоотдачи с 100–200 до 3000–4000 Вт/(м^2·К), согласно работе [18], и поверхности соприкосновения сред, всё это обеспечивает максимальные скорости протекания процессов, а как следствие, производительность плавильных печей.

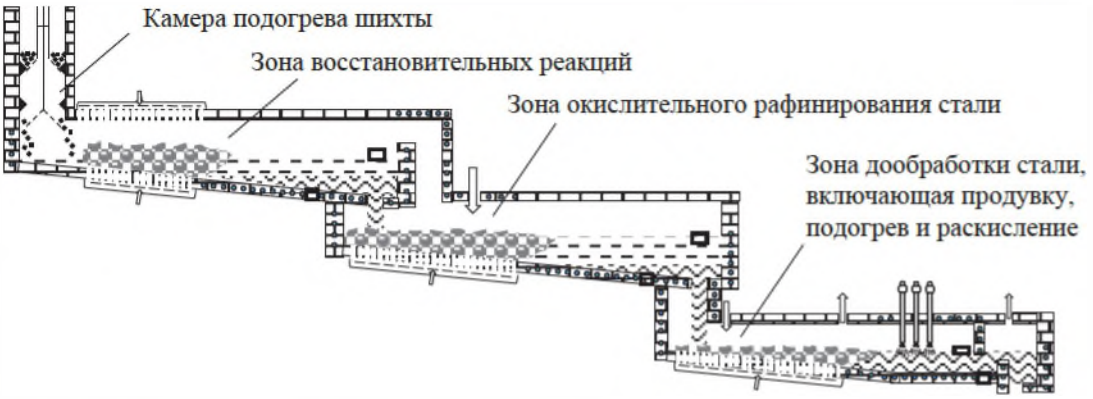


Рис. 3. *Перспективная модель системы по производству стального листа*
Fig. 3. *Promising model of a steel sheet production system*

Примером существенного повышения производительности может служить переход с мартеновского способа производства стали на конвертерный. Стандартное время плавки скрап-рудного процесса в мартеновских печах шихты составляет 5÷6 часов. В конвертерном процессе общая продолжительность плавки в 100÷350 тонных конвертерах составляет от 40 до 50 минут [19], где фактически реализован барботажный режим, в том числе известны кислородно-конвертерные процессы с донной продувкой расплава.

В этой связи перспективной технологией производства стали может являться непрерывный процесс, предложенный в работах [20–22], схема которого представлена на рис. 3.

По каскаду последовательно расположенных и наклонённых желобов течёт железосодержащий расплав, подвергаемый последовательной обработке. В зонах обработки металла поддерживается барботирующий слой расплава, организуется и поддерживается гарнисаж ограждений. Поступающий через перфорированный под холодный газ нагревается, тем самым возвращая энергию обратно в процесс, снижая потери в окружающую среду через ограждение. Кроме этого, непрерывно ведётся комплексная доводка стали с применением продувки инертным газом, подачей раскислителей, шлакообразующих и легирующих элементов, электроподогревом и вакуумированием.

Одной из основных идей данного подхода является нагрев природного газа до температур, при которых начинается его разложение на углерод и водород (до 500 °С). Таким образом, метан, попадая в расплав, температура которого поддерживается равной 1400 °С, преобразуется в углеродводородную смесь, восстановительные свойства которой существенно выше, чем у оксида углерода (рис. 2).

В данной работе рассматривались процессы барботирования металлического расплава метаном и теплообмена в футеровке. При исследовании теплообмена в огнеупорном слое задача решалась с помощью численного моделирования в программном пакете ANSYS Fluent в стационарной постановке при использовании метода Euler-Euler с моделью турбулентности k-ε RNG. Обоснование выбора данной модели заключается в том, что она менее чувствительна к размеру глобального элемента расчетной сетки, не исследуется влияние пограничного слоя на структуру потока, более устойчива к граничным условиям [23, 24]. Помимо этого, данная модель позволяет описать обе фазы двухфазного потока уравнениями сплошной среды (1)–(3). Метод Euler-Euler характеризуется следующими дифференциальными уравнениями, которые описывают состояние каждой фазы [25].

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(a_q \cdot \rho_q\right) + \nabla \cdot \left(a_q \cdot \rho_q \cdot \vec{v}_q\right) = 0, \qquad (1)$$

где a_q – объемная доля среды в ячейке; ρ_q – плотность среды q; $\vec{v}_q$ – вектор скорости среды q.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(a_q \cdot \rho_q \cdot \vec{v}_q\right) + \nabla \cdot \left(a_q \cdot \rho_q \cdot \vec{v}_q{}^2\right) = -a_q \cdot \nabla p + \nabla \cdot \overline{\tau_q} + a_q \cdot \rho_q \cdot \vec{g} + \sum_{p=1}^{n} \vec{R}_{pq} + \left(\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{wl,q} + \vec{F}_{vm,q} + \vec{F}_{td,q}\right), \qquad (2)$$

где $\vec{g}$ – вектор ускорения свободного падения; $\vec{R}_{pq}$ – вектор силы поверхностного натяжения между фазами; $\vec{F}_q$ – вектор силы внешнего воздействия; $\vec{F}_{lift,q}$ – вектор подъемной силы; $\vec{F}_{wl,q}$ – вектор силы трения стенки; $\vec{F}_{vm,q}$ – вектор силы виртуальной массы; $\vec{F}_{td,q}$ – вектор силы турбулентного рассеивания.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(a_q \cdot \rho_q \cdot h_q\right) + \nabla \cdot \left(a_q \cdot \rho_q \cdot h_q \cdot \vec{v}_q\right) = a_q \cdot \frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \frac{\overline{\tau_q}}{\nabla \overline{u_q}} - \nabla \cdot \overline{q_q} + \sum_{p=1}^{n} Q_{pq}, \qquad (3)$$

где h_q – энтальпия среды q, Дж/кг; $\overline{q_q}$ – вектор плотности теплового потока, Вт/м^2; $\overline{\tau_q}:\nabla\overline{u_q}$ – скалярное отношение тензоров, Вт/м^2; Q_{pq} – теплоотдача между фазами p и q, Вт/(м^2·К).

Процесс барботажа можно описать следующим образом: восстановительный газ, поступающий в продуваемый железорудный расплав, формируется под действием сил поверхностного натяжения в газовые пузыри, по форме близкие к сфере.

Сформировавшиеся пузыри, движущиеся в жидкости, качественно меняют её характеристики. Система становится двухфазной, содержащей как газовую, так и жидкую фазу. В системе устанавливается площадь взаимного контакта фаз, равная поверхности пузыря. Увеличивается объём системы – он становится равным сумме объемов фаз.

На пузырь действуют силы Архимеда, выталкивающие его из жидкости против сил тяжести, и силы поверхностного натяжения, удерживающих пузырь у отверстия. Момент отрыва пузыря характеризуется равновесием этих сил [26].

Сила Архимеда, действующая на пузырь, равна (4):

$$F_A = \frac{\pi \cdot D^3}{6} \cdot g \cdot (\rho_ж - \rho_г), \quad (4)$$

где D – отрывной диаметр пузыря, м; $\rho_г$ – плотность газа, кг/м^3; $\rho_ж$ – плотность жидкости, кг/м^3.

Сила поверхностного натяжения, действующая на пузырь, равна (5):

$$F_{пов} = G \cdot d_0, \quad (5)$$

где G – коэффициент поверхностного натяжения; d_0 – диаметр отверстия, м.

Из равенства этих сил можно определить отрывной диаметр пузыря (6):

$$D = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot d_0 \cdot G}{\pi \cdot g \cdot (\rho_ж - \rho_г)}}. \quad (6)$$

Численное моделирование процесса барботирования металлического расплава метаном проводилось в программном пакете ANSYS Fluent в нестационарной постановке при использовании метода осреднения системы уравнений Навье–Стокса по Рейнольдсу с моделью турбулентности k-ε RNG. Помимо этого, при моделировании использовалась неявная схема конечно-разностной интерполяции для устойчивости модели. Метод для исследования течения нескольких фаз Volume of fluid (VOF) основан на том факте, что две или более фазы не являются взаимопроникающими и для каждой среды, участвующей в процессе моделирования, вводится переменная, называемая объемной долей фазы. Таким образом, в каждой ячейке расчетной сетки сумма объемных долей сред равна 1, и в зависимости от преобладания той или иной фазы свойства глобального элемента усредняются по объему. Метод VOF описывается дифференциальными уравнениями сохранения энергии, импульса и массы (7)–(9) [25]:

$$\frac{1}{\rho_q}\left[\frac{\partial}{\partial t}(a_q \cdot \rho_q) + \nabla \cdot (a_q \cdot \rho_q \cdot v_q)\right] = 0, \quad (7)$$

где U_f^{n+1} – объемный расход через ячейку, м^3/с; V – объем ячейки, м^3.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot v) + \nabla \cdot (\rho \cdot v \cdot v) = \\ = -\nabla \cdot p + \nabla \cdot [\mu \cdot (\nabla v + \nabla v^T)] + \rho \cdot g + F, \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot E) + \nabla \cdot (v \cdot (\rho \cdot E + p)) = \\ = \nabla \cdot (k_{eff} \cdot \nabla T) + S_h, \quad (9)$$

где E – усредненная по массе энергия, Дж; k_{eff} – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); S_h – энергия излучения, Дж.

В табл. 3 представлены настройки, задаваемые в основных модулях программного пакета ANSYS Fluent.

Таблица 3. *Основные химические реакции восстановления железа углеродводородной смесью*

Table 3. *Basic chemical processes for iron reduction with a hydrocarbon mixture*

Параметр/Parameter	Величина/Meaning						
Температура расплава Melt temperature, °C	1400						
Скорость расплава на входе, м/с Melt rate at the inlet, m/s	0,005						
Плотность расплава, кг/м^3 Melt density, kg/m^3	7000						
Теплоемкость расплава, Дж/(кг·К) Melt heat capacity, J/(kg·K)	842						
Теплопроводность расплава, Вт/(м·К) Melt thermal conductivity, W/(m·K)	25						
Вязкость расплава, кг/(м·с) Melt viscosity, kg/(m·s)	0,003						
Температура метана Methane temperature, °C	20						
Скорость метана на входе, м/с Methane rate at the inlet, m/s	1	5	10	30	50	80	110
Плотность периклазохромита, кг/м^3 Periclazochromite density, kg/m^3	2995						
Теплоемкость периклазохромита, Дж/(кг·К) Periclazochromite heat capacity, J/(kg·K)	1000						
Теплопроводность периклазохромита, Вт/(м·К) Periclazochromite thermal conductivity, W/(m·K)	2,5						
Коэффициент поверхностного натяжения расплава на границе с воздухом, Н/м Surface tension coefficient, H/m	1						

Объектом исследования является рабочее пространство агрегата с перфорированным подом, выполненного из периклазохромита, для непрерывно-

го сталеплавильного производства, эскиз которого представлен на рис. 4.

Численное 2D-моделирование подачи метана в рабочее пространство печи проводилось в программном комплексе ANSYS. Для определения размера ячейки сетки было проведено исследование влияния размера ячейки на температуру метана на выходе и средней температуры футеровки. Для наглядности графика размер ячейки на графике представлен в виде 1/δ, где δ – размер ячейки. Было установлено, что наименьшая погрешность вычислительного процесса от размеров элементов сетки в первом случае наблюдается при размере ячейки потока метана, равной 1 мм, дальнейшее уменьшение её размера сопровождалось изменением результата в пределах погрешности, равной 5 %, а временные ресурсы увеличивались в 1,5–2 раза. Во втором случае сеточная сходимость наблюдалась при размере ячейки футеровки, равной 10 мм, дальнейшее уменьшение размера ячейки футеровки приводило к изменению результата в пределах погрешности, равной 10 %, а временные затраты увеличивались в 1,5–2 раза (рис. 5).

Построение сетки проводилось в сеточном генераторе ANSYS Meshing. Моделирование выполнялось в модуле ANSYS Fluent. Расчетная сетка исследуемой модели треугольная, неструктурированная. Зона основного потока формировалась из тетраэдров. Характеристики полученной сетки приведены в табл. 4, а её пример – на рис. 6. Граничные условия представлены на рис. 7.

Таблица 4. *Основные характеристики расчетной сетки*

Table 4. *Main characteristics of the calculated grid*

Параметр/Parameter	Величина/Value	
Количество элементов сетки, шт. Number of grid elements, sum	45000	
Глобальный размер сетки, мм Global grid size, mm	Для расплава For the melt	30
	Для метана в канале For methane in the channel	1
	Для периклазохромита For pereklazochromitis	10

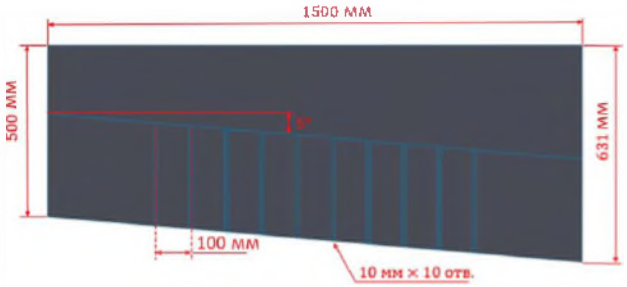


Рис. 4. *Эскиз рабочего пространства агрегата непрерывного сталеплавления*

Fig. 4. *Sketch of the workspace of the continuous steelmaking unit*

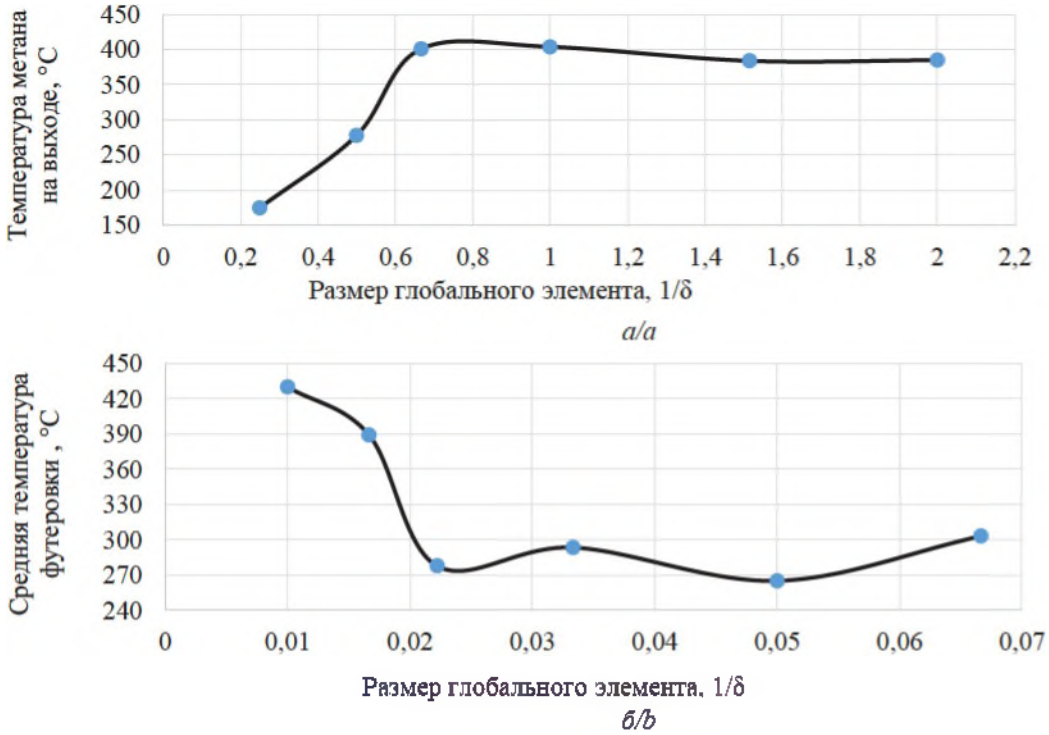


Рис. 5. *Зависимость погрешности расчетов от размеров элементов сетки: а) для сетки метана; б) для сетки футеровки*

Fig. 5. *Dependence of the calculation error on the size of the grid elements for: a) methane grid; b) lining grid*

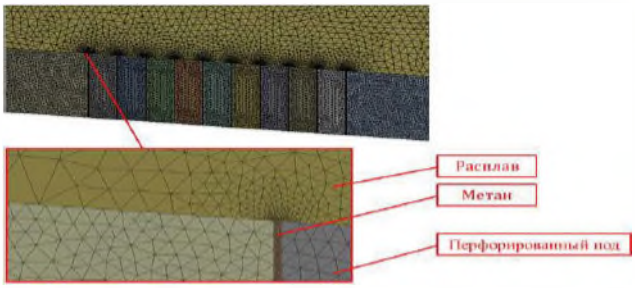


Рис. 6. *Сетка рабочего пространства агрегата непрерывного сталеплавления*
Fig. 6. *Grid of the working space of the continuous steelmaking unit*

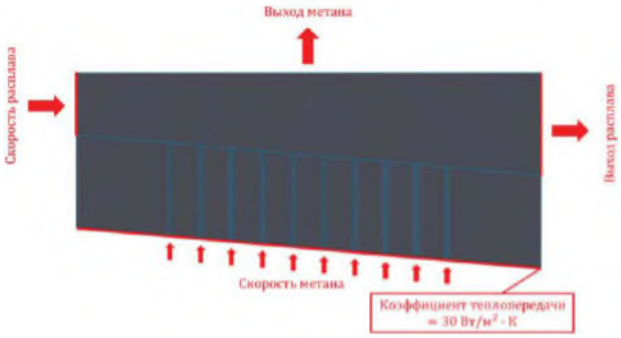


Рис. 7. *Граничные условия для рабочего пространства агрегата непрерывного сталеплавления*
Fig. 7. *Boundary conditions for the working space of a continuous steelmaking unit*

Каждое граничное условие описывается математическим уравнением:

1) на входе метана в перфорированный под: $V_y = V_{CH_4}, \frac{\partial p}{\partial n} = 0, \beta_{расп} = 0, \beta_{CH_4} = 1$;
2) на входе расплава: $V_x = V_{расп}, \frac{\partial p}{\partial n} = 0, \beta_{расп} = 1, \beta_{CH_4} = 0$;
3) на выходе метана и расплава из системы: $\frac{\partial V_x}{\partial n} = 0, \frac{\partial V_y}{\partial n} = 0, \frac{\partial T}{\partial n} = 0, \frac{\partial \beta_{расп}}{\partial n} = 0, \frac{\partial \beta_{CH_4}}{\partial n} = 0, p = p_{out}$;
4) на внешних стенках перфорированного пода: $\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha \cdot (T_{ст} - T_{air})$.

Результаты исследования и их обсуждение

Результат численного моделирования процесса барботирования металлического расплава углеродводородной смесью представлен на рис. 8. Можно заметить, что размер пузырьков превышает 100 мм, согласно работе [26], восстановление железа локализируется на межфазной поверхности газ–расплав, в связи с чем можно сделать вывод, что размер газового пузыря прямо пропорционально влияет на интенсивность восстановления железа, а это значит, что при скорости метана на входе в перфорированный под равной 5 м/с будет наблюдается приемлемая степень восстановления железа. Также можно видеть, что чем выше пузырь метана поднимается от пода, тем больше он растягивается в длине и увеличивает свою площадь соприкосновения с расплавом, что положительно влияет на процесс восстановления железа. Помимо этого, можно заметить, что пузырьки движутся с периферии в центр, это связано с наличием зоны разряжения, которая образовалась вследствие заполнения объема расплава метаном и, соответственно, снижения давления в данной области.

Результаты исследования не противоречат общеизвестным данным, представленным в работе [27]. В данном исследовании автор рассматривает поведение пузырька в объеме чугуна.

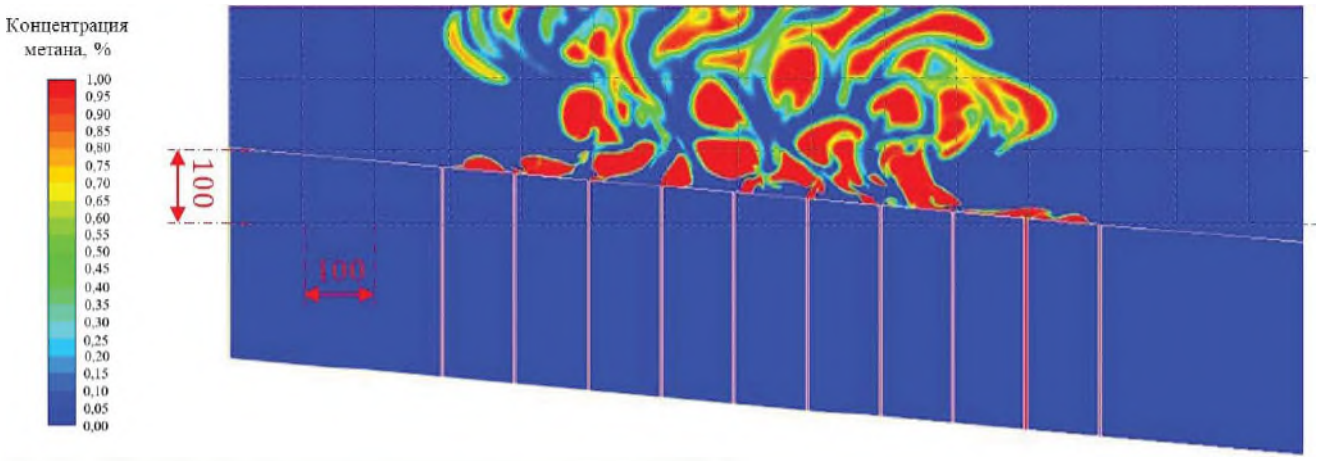


Рис. 8. *2D-модель барботажа при скорости метана на входе 5 м/с*
Fig. 8. *2D model of bubbling at a methane inlet velocity equal to 5 m/s*

На рис. 9 представлены результаты моделирования распределения температурного поля углеводородной смеси в расплаве и на футеровке. Задачей проведения данного исследования являлось определение скорости метана на входе в систему его подачи, обеспечивающей температуру восстановителя на выходе из канала, при которой не будет наблюдаться конверсия метана.

Таблица 5. *Температура метана на выходе из каналов*

Table 5. *Methane temperature at the outlet of the channels*

Номер канала Channel number	Температура газа на выходе из канала при заданной скорости метана на входе в канал, °С Gas temperature at a given methane velocity at the entrance to the channel, °C					
	м/с/m/s					
	1	5	10	30	50	110
1	858,16	374,40	168,69	55,40	61,89	35,62
2	832,71	355,26	138,74	48,47	35,19	25,07
3	833,68	357,50	109,55	46,40	32,83	24,25
4	826,92	349,49	100,38	48,81	32,84	27,20
5	822,86	354,86	108,87	52,67	40,89	25,62
6	820,51	347,90	98,12	59,29	37,95	27,41
7	833,26	337,60	101,34	57,35	34,75	32,51
8	862,92	471,98	108,73	52,07	41,97	34,76
9	837,91	457,18	84,62	56,07	42,65	32,62
10	1311,43	398,34	342,32	141,62	76,15	44,70
Средняя Average	884,03	380,45	136,13	61,82	43,71	30,98

В табл. 5 представлена температура газа на выходе из каналов (нумерация слева направо от 1 до 10), а на рис. 10 – зависимость средней температуры газа на выходе из канала от скорости его подачи в перфорированный под. Горизонтальной линией указана температура в 500 °С, при которой начинается интенсивное разложение метана на углерод и водород [28]. Нагрев природного газа выше этой температуры приведёт к зарастанию каналов сажевыми частицами.

Таким образом, можно сделать вывод, что скорость метана на входе в систему подачи восстановителя не может быть менее 4 м/с (рис. 9, *а*) в связи с началом распада метана на углерод и водород в самом канале, что приведет к его засорению сажевыми частицами. Подача метана в рабочее пространство печи со скоростью 30 м/с и более (рис. 9, *г–е*) нецелесообразно в связи с тем, что при данных условиях не наблюдается регенерация теплоты.

Из анализа рис. 9 можно заметить зоны, в которых температура внутри рабочего пространства опускается ниже температуры плавления металла. Данная особенность определяется методом расчета температуры многокомпонентной среды в программном комплексе ANSYS Fluent. При использовании метода VOF не учитывается процесс поглощения теплоты плавления газом при кристаллизации металла. Температура многокомпонентной среды определяется путем осреднения температуры компонентов внутри ячейки по объему:

$$T_{см} = t_{расп} \cdot v_{расп} + t_{CH4} \cdot v_{CH4},$$

где $t_{расп}$ – температура расплава, К; t_{CH4} – температура метана, К; $v_{расп}$ – концентрация расплава внутри ячейки, %; v_{CH4} – концентрация метана внутри ячейки, %.

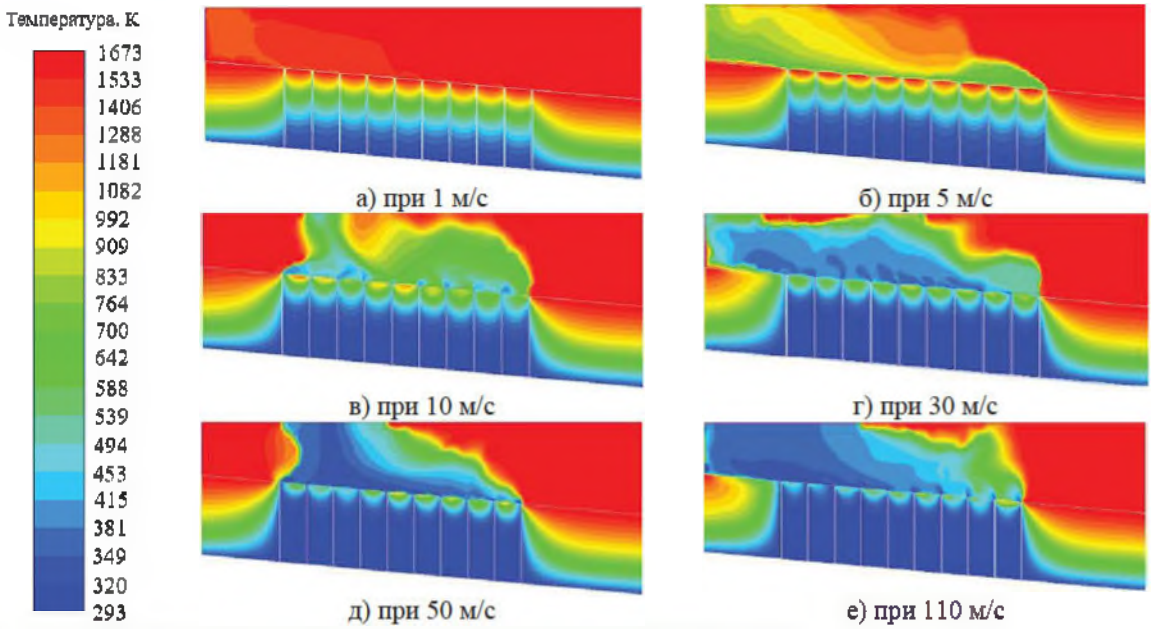


Рис. 9. *Распределение температурного поля смеси в расплаве и на футеровке*

Fig. 9. *Distribution of the mixture temperature field in the melt and on the lining*

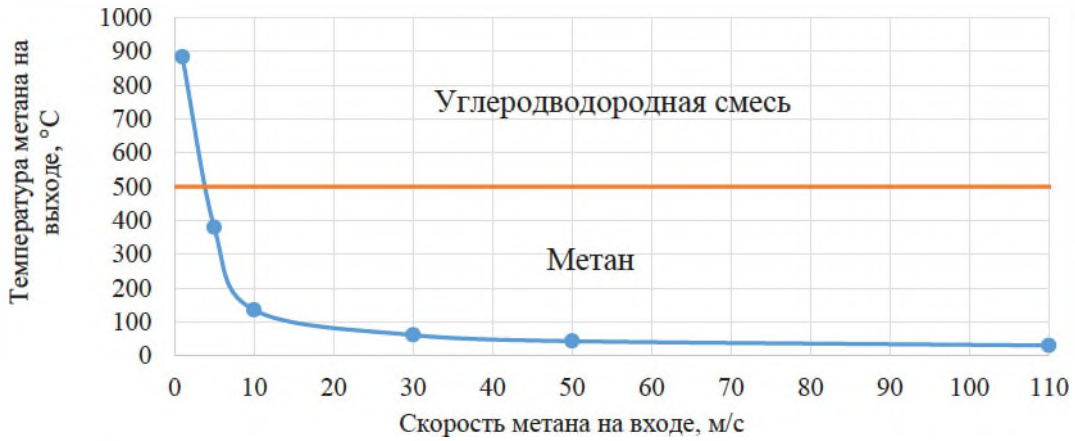


Рис. 10. *Зависимость средней температуры газа на выходе из канала от скорости метана на входе в канал перфорированного пода*

Fig. 10. *Dependence of the average gas temperature at the outlet of the channel on the methane velocity at the entrance to the channel of the perforated hearth*

Если в объеме ячейки преобладает в большей степени метан, температурное поле будет стремится к температуре метана, если металл, то наоборот. При скорости подачи метана в перфорированный под более чем 5 м/с на выходе из каналов перфорированного пода концентрация метана составляет 100 %, поэтому в данной зоне значение температуры будет характеризовать только температуру восстановителя.

Необходимая скорость подачи метана составляет 5 м/с (рис. 9, *б*), в данном случае наблюдается допустимая температура метана на выходе из канала, которая не превышает 480 °С, что обеспечивает безопасную работу перфорированного пода. На расстоянии 60 мм и более температура углеродводородной смеси лежит выше 1000 °С, таким образом углеродводородная смесь образуется непосредственно в расплаве, обеспечивая восстановительные процессы с наибольшей эффективностью.

Исследования показали, что перфорированный под, выполненный из периклазохромита, имеет среднюю температуру 280 °С, при этом температура на поверхности со стороны расплава не превышает 1313 °С, что существенно ниже температуры размягчения огнеупорного материала, равной 1550 °С, и значительно ниже температуры плавления, равной 2800 °С. Такие условия работы огнеупорного ограждения должны обеспечить высокую стойкость перфорированного пода.

Выводы

1. Объёмы производства стали в 2021 г. превысили 1,9 млрд т, ежегодный рост производства продолжается, при этом существенные энергетические затраты до 43 ГДж на тонну продукции и загрязняющее воздействие на окружающую среду обуславливают разработку внедоменных процессов восстановления железа, доля которого хоть и не значительная, но в процентном соотношении увеличивается существенно больше, чем прирост производства стали.
2. В результате обзора литературы было установлено, что на данный момент ведущей технологией внедоменного восстановления железа является MIDREX, доля которой в структуре мирового производства внедоменного чугуна составляет 55,12 %, на втором месте расположился процесс, базирующийся на использовании ротационных печей, – 20,2 %, на третьем – HYL-3 с долей 11,48 %, на четвертом месте находится COREX – 4,70 %, на пятом – FINEX с долей 3,55 %, а наименее распространенной технологией является PERED с долей 2,66 %.
3. Установлено, что на данный момент нет технологий внедоменного восстановления железа при жидкофазном процессе, базирующейся на использовании в качестве восстановителя природного газа или водорода.
4. В статье описан новый непрерывный сталеплавильный агрегат, базирующийся на использовании природного газа в качестве источника для восстановления и компенсации энергетических затрат при жидкофазном процессе.
5. Проведено численное моделирование зоны барботажа расплава предложенного сталеплавильного агрегата, позволяющее качественно оценить процесс барботирования металлического расплава восстановительным газом и распределение температурного поля восстановительного газа в расплаве.
6. Установлено, что оптимальная скорость подачи природного газа на входе в канал должна быть

порядка 5 м/с для обеспечения возврата теплоты от футеровки обратно в расплав и температуры восстановительного газа на выходе из перфорированного пода, не превышающей 500 °С.

7. Установлено, что организация перфорированного пода исключает потери в окружающую среду через ограждение в зоне перфорации, позволяет использовать энергию на нагрев подаваемого в расплав газа. Температура поверхности перфорированного пода со стороны газа – 380 °С, со стороны расплава не превышает 1313 °С, что существенно ниже температуры плавления огнеупорного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходосов И.Е. Разработка и исследование процессов получения металлизованных материалов при использовании сырьевой базы Кузбасса: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Новокузнецк. 2016. – 22 с.
2. Comparative evaluation of energy efficiency and GHG emissions for alternate iron-and steelmaking process technologies / Y. Gordon, S. Kumar, M. Freislich, Yu. Yaroshenko // Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло: история, современное состояние, будущее. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – Ч. 1. – С. 50–59.
3. The rise in global atmospheric CO2, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers / B. Ekwurzel, J. Boneham, M. Dalton, R. Heede, R. Mera, M. Allen, P. Frumhoff // Climatic Change. – 2017. – Vol. 144. – № 4. – P. 579–590. DOI: 10.1007/s10584-017-1978-0.
4. Данилов Н.И., Щелоков Я.М. Основы энергосбережения / под ред. Н.И. Данилова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 564 с.
5. Strogonov K., Tolkanov S., Korkots K. Thermostating cover as improving energy efficiency and technological steel mills // E3S Web of Conference International Science Conference SPbWOSCE-2018 "Business Technologies for Sustainable Urban Development". – 2019. – № 110, 01003. DOI: 10.1051/e3sconf/201911001003.
6. Aerogel product applications for high-temperature thermal insulation / A. Fedyukhin, K. Strogonov, O. Soloveva, S. Solovev, I. Akhmetova, U. Berardi, M. Zaitsev, D. Grigorev // Energies. – 2022. – Vol. 15. – № 20. DOI: 10.3390/en15207792.
7. Мишин Ю.П. О конкурентоспособности Российской металлургии // Чистая сталь: от руды до проката. – М.: МОО "Ассоциация сталеплавильщиков", 2020. – С. 6–9.
8. Сравнение энергозатрат в современных технологиях производства стали / О.Ю. Войнов, В.Г. Лисненко, Ю.Н. Чесноков, А.В. Лаптева // Энерго и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – С. 127–131.
9. MIDREX. World direction statistics, 2020. URL: https://www.midrex.com/wp-content/uploads/Midrex-STATSbookprint-2020.Final_.pdf (дата обращения: 18.01.2023).
10. COREX. Efficient and environmentally friendly smelting reduction. 2020. URL: https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/content/01_portfolio/1_ironmaking/corex/COREX.pdf (дата обращения: 18.01.2023).
11. The FINEX process economical and environmentally safe ironmaking, 2020. URL: https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/content/01_portfolio/1_ironmaking/finex/THE_FINEX_R__PROCESS.pdf (дата обращения: 18.01.2023).
12. Картавцев С.В. Интенсивное энергосбережение и технический прогресс черной металлургии: монография. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2008. – 311 с.
13. Нешпоренко Е.Г., Картавцев С.В. Вопросы энергоресурсосбережения при извлечении железа из руд: монография. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2007. – 153 с.
14. Иванцов Г.П., Васильев А.В., Смирнов В.И. Непрерывный сталеплавильный процесс / под ред. И.Д. Ветринской. – М.: Металлургия. 1967. – 147 с.
15. Казаков А.А. Непрерывные сталеплавильные процессы / под ред. Е.К. Полторацкой. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.
16. Бигеев А.М. Непрерывные сталеплавильные процессы / под ред. В.А. Кудрина. – М.: Металлургия, 1986. – 136 с.
17. Sborshchikov G., Petelin A., Terekhova A. Thermal operation of superlayer space in Romelt furnace // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2022. – Vol. 65. – № 4. – P. 240–245. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-4-240-245.
18. Ключников А.Д., Кузьмин В.Н., Попов С.К. Теплообмен и тепловые режимы в промышленных печах. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 174 с.
19. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия. 1998. – 768 с.
20. Агрегат непрерывного получения стали: пат. № 2760199 Российская Федерация. C1; заявл. 30.12.2022, опубл. 22.11.2021, Бюл. № 33. – 8 с.
21. Continuous steelmaking unit of bubbling type / K. Strogonov, L. Kornilova, A. Popov, A. Zdarov // International Symposium on Sustainable Energy and Power Engineering. – 2021. – P. 63–72. DOI: 10.1007/978-981-16-9376-2_6.
22. Strogonov K., Zdarov A. Energy saving of high-temperature processes by intensive melt degassing // Journal of Physics: Conference Series: The Third Conference "Problems of Thermal Physics and Power Engineering". – 2020. – Vol. 1683. – № 5. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/5/052029.
23. Computer flow simulation and verification for turbine blade channel formed by the C-90-22 A Profile / S. Osipov, I. Shcherbatov, A. Vegera, P. Bryzgunov, B. Makhmutov // Inventions. – 2022. – Vol. 7. – № 3. – P. 68. DOI: 10.3390/inventions7030068.
24. Research and development of criterial correlations for the optimal grid element size used for RANS flow simulation in single and compound channels / P. Bryzgunov, S. Osipov, I. Komarov, A. Rogalev, N. Rogalev // Inventions. – 2023. – Vol. 8. – № 1. – P. 4. DOI: 10.3390/inventions8010004.
25. Fluent A. Ansys fluent theory guide // Ansys Inc. – USA, 2011. – Vol. 15317. – P. 724–746.
26. Роменец В.А. Процесс Ромелт. – М.: МИСиС, ИД «Руда и Металлы», 2005. – 399 с.
27. Xu Y. A study of bubble behaviors in a liquid steel bath: дис. … канд. техн. наук. – Стокгольм, 2015. – 32 с.

28. Попов С.К., Ванюшкин В.Д., Петин С.Н. Термохимическая переработка углеродсодержащих материалов. – М.: Изд-во МЭИ. 2022. – 72 с.

Информация об авторах

Константин Владимирович Строгонов, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; StrogonovKV@mpei.ru; https://orcid.org/0000-0003-3276-4403

Дмитрий Дмитриевич Львов, аспирант, инженер 1-ой категории кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; LvovDD@mpei.ru; https://orcid.org/0000-0002-3808-2094

Анна Владимировна Бурмакина, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; BurmakinaAV@mpei.ru; https://orcid.org/0009-0002-2795-9564

Вячеслав Андреевич Мурашов, инженер, магистрант кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; MurashovViacA@mpei.ru; https://orcid.org/0009-0007-9576-8539

Андрей Константинович Бастынец, магистрант кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; BastynetsAK@mpei.ru

Поступила в редакцию: 26.01.2024
Поступила после рецензирования: 25.04.2024
Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Khodosov I.E. *Development and research of processes for obtaining metallized materials using the Kuzbass raw material base*. Cand. Dis. Abstract. Novokuznetsk, 2016. 22 p. (In Russ.)
2. Gordon Y., Kumar S., Freislich M., Yaroshenko Yu. Comparative evaluation of energy efficiency and GHG emissions for alternate iron-and steelmaking process technologies. *The creative heritage of V.E. Grum-Grzhimailo: history, current state, future*. Ekaterinburg. Ural Federal University, 2014. pp. 50–59.
3. Ekwurzel B., Boneham J., Dalton M., Heede R., Mera R., Allen M., Frumhoff P. The rise in global atmospheric CO_2, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers. *Climatic Change*, 2017, vol. 144, pp. 579–590. DOI: 10.1007/s10584-017-1978-0.
4. Danilov N.I., Shchelokov Ya.M. *The basics of energy saving*. Ekaterinburg, UGTU-UPI Publ. 2006. 564 p. (In Russ.)
5. Strogonov K., Tolkanov S., Korkots K. Thermostating cover as improving energy efficiency and technological steel mills. *E3S Web of Conferens International Science Conference SPbWOSCE-2018 "Business Technologies for Sustainable Urban Development"*, 2019. no. 110. 01003. DOI: 10.1051/e3sconf/201911001003.
6. Fedyukhin A., Strogonov K., Soloveva O., Solovev S., Akhmetova I., Berardi U., Zaitsev M., Grigorev D. Aerogel product applications for high-temperature thermal insulation. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 20. DOI: 10.3390/en15207792.
7. Mishin Yu.P. *On the competitiveness of the Russian metallurgy*. Pure steel: from ore to rolled products. Moscow, NGO "Association of Steelmakers" Publ., 2020. pp. 6–9. (In Russ.)
8. Voynov O.Yu., Lisienko V.G., Chesnokov Yu.N., Lapteva A.V. Comparison of energy consumption in modern steel production technologies. *Energy and resource conservation. Energy supply. Non-traditional and renewable energy sources*. Ekaterinburg. Ural Federal University Publ., 2017. pp. 127–131. (In Russ.)
9. *MIDREX. World direction statistics*, 2020. Available at: https://www.midrex.com/wp-content/uploads/Midrex-STATSbookprint-2020.Final_.pdf (accessed: 18 January 2023).
10. *COREX. Efficient and environmentally friendly smelting reduction*, 2020. Available at: https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/content/01_portfolio/1_ironmaking/corex/COREX.pdf (accessed: 18 January 2023).
11. *The FINEX process economical and environmentally safe ironmaking*, 2020. Available at:https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/content/01_portfolio/1_ironmaking/finex/THE_FINEX_R__PROCESS.pdf (accessed: 18 January 2023).
12. Kartavtsev S.V. *Intensive energy saving and technical progress of ferrous metallurgy*. Magnitogorsk, NMSTU Publ., 2008. 311 p. (In Russ.)
13. Neshporenko E.G., Kartavtsev S.V. *Issues of energy conservation in the extraction of iron from ores*. Magnitogorsk, NMSTU Publ., 2007. 153 p. (In Russ.)
14. Ivantsov G.P., Vasiliev A.V., Smirnov V.I. *Continuous steelmaking process*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967. 147 p. (In Russ.)
15. Kazakov A.A. *Continuous steelmaking processes*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 272 p. (In Russ.)
16. Bigeev A.M. *Continuous steelmaking processes*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967. 136 p. (In Russ.)
17. Sborshchikov G., Petelin A., Terekhova A. Thermal operation of superlayer space in Romelt furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022. vol. 65. no. 4. pp. 240–245. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-4-240-245.
18. Klyuchnikov A.D., Kuzmin V.N., Popov S.K. *Heat transfer and thermal regimes in industrial furnaces*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 174 p. (In Russ.)

19. Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *General metallurgy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1998. 768 p. (In Russ.)
20. Strogonov K.V., Kornilova L.V. *Continuous steel production unit*. Patent RF, no. 2760199, 2022. (In Russ.)
21. Strogonov K., Kornilova L., Popov A., Zdarov A. Continuous steelmaking unit of bubbling type. *International Symposium on Sustainable Energy and Power Engineering*, 2021, pp. 63–72. DOI: 10.1007/978-981-16-9376-2
22. Strogonov K., Zdarov A. Energy saving of high-temperature processes by intensive melt degassing. *Journal of Physics: Conference Series: The Third Conference "Problems of Thermal Physics and Power Engineering"*, 2020, vol. 1683, no. 5. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/5/052029.
23. Osipov S., Shcherbatov I., Vegera A., Bryzgunov P., Makhmutov B. Computer flow simulation and verification for turbine blade channel formed by the C-90-22 A profile. *Inventions*, 2022, vol. 7, no. 3, pp. 68. DOI: 10.3390/inventions7030068.
24. Bryzgunov P., Osipov S., Komarov I., Rogalev A., Rogalev N. Research and development of criterial correlations for the optimal grid element size used for RANS flow simulation in single and compound channels. *Inventions*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 4. DOI: 10.3390/inventions8010004.
25. Fluent A. *Ansys fluent theory guide*. USA, Ansys Inc., 2011. Vol. 15317, pp. 724–746.
26. Romenets V.A. *The Romelt process*. Moscow, Ruda i metally Publ., 2005. 399 p. (In Russ.)
27. Xu Y. *A study of bubble behaviors in a liquid steel bath*. Cand. Dis. Stockholm, 2015. 32 p.
28. Popov S.K., Vanyushkin V.D., Petin S.N. *Thermochemical processing of carbon-containing materials*. Moscow, MPEI Publ., 2022. 72 p. (In Russ.)

Information about the author

Konstantin V. Strogonov, Cand. Sc., Associate Professor, National Research University "MPEI", 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation; StrogonovKV@mpei.ru; https://orcid.org/0000-0003-3276-4403

Dmitry D. Lvov, Postgraduate Student, 1st Category Engineer, National Research University "MPEI", 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation; LvovDD@mpei.ru; https://orcid.org/0000-0002-3808-2094

Anna V. Burmakina, Cand. Sc., Associate Professor, National Research University "MPEI", 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation; BurmakinaAV@mpei.ru; https://orcid.org/0009-0002-2795-9564

Vyacheslav A. Murashov, Engineer, Master Student, National Research University "MPEI", 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation; MurashovViacA@mpei.ru; https://orcid.org/0009-0007-9576-8539

Andrey K. Bastynets, Master Student, National Research University "MPEI", 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. BastynetsAK@mpei.ru

Received: 26.01.2024
Revised: 25.04.2024
Accepted: 21.10.2024

УДК 622.276+553.982.239(470.53)
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4836
Шифр специальности: ВАК 2.6.12, 2.8.4

Сравнительный анализ численного моделирования методов интенсификации притока к скважине, включая соляно-кислотную обработку

Д.А. Бычков[1]✉, П.Н. Зятиков[2]

[1] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*
[2] *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск*

✉dab30@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность*** данного исследования обусловлена необходимостью повышения эффективности добычи нефти из горизонтальных скважин в условиях сложных геолого-технических факторов. Использование более точных численных моделей, включающих учет химических реакций и моделирование сложных систем трещин, позволяет оптимизировать процессы интенсификации притока к скважинам и существенно повысить их экономическую и технологическую эффективность. Это имеет важное значение для разработки месторождений с низкопроницаемыми коллекторами и сложными условиями эксплуатации. В данной работе рассматривается численное моделирование методов интенсификации притока к скважине с использованием различных подходов. Для моделирования соляно-кислотного воздействия был применен подход, основанный на изменении коэффициента продуктивности скважины, а также подход, который заключался в использовании химической реакции в гидродинамической модели. Критерием качественного прогнозирования технологических показателей разработки являлись фактические данные по одной из скважин месторождения-аналога рассматриваемого объекта. В результате расчетов на примере реального месторождения в условиях протяженных горизонтальных скважин получены приросты дополнительной добычи нефти при различных подходах моделирования процесса соляно-кислотной обработки. Моделирование многостадийного гидроразрыва пласта выполнено с применением планарных и дискретных моделей трещин, и было зафиксировано лишь незначительное расхождение в результатах гидродинамического моделирования между этими подходами. ***Цель.*** Оценка эффективности различных способов численного моделирования методов интенсификации притока к скважинам, включая соляно-кислотную обработку и многостадийный гидравлический разрыв пласта, для оптимизации добычи нефти в условиях протяженных горизонтальных скважин. ***Методы.*** В исследовании использовались численные модели для оценки эффективности методов интенсификации притока к скважинам с акцентом на изменение коэффициента продуктивности, проведен учет химических реакций и анализ чувствительности к параметрам обработки. ***Результаты и выводы.*** Выявлено, что использование отрицательных скин-факторов значительно увеличивает добычу нефти по сравнению с моделями, учитывающими только химические реакции. Проведен анализ чувствительности к объему и концентрации кислоты, что позволило определить оптимальные параметры для повышения эффективности соляно-кислотной обработки. Оба подхода к моделированию многостадийного гидроразрыва пласта показали сопоставимые результаты. Применение многостадийного гидроразрыва пласта продемонстрировало прирост добычи нефти на 25 тыс. тонн за три года, что делает его более эффективным методом по сравнению с соляно-кислотной обработкой.

Ключевые слова: соляно-кислотная обработка скважин, многостадийный гидравлический разрыв пласта, численное моделирование, горизонтальные скважины, планарная система трещин, модель дискретной системы трещин

Для цитирования: Бычков Д.А., Зятиков П.Н. Сравнительный анализ численного моделирования методов интенсификации притока к скважине, включая соляно-кислотную обработку // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 72–80. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4836

UDC 622.276+553.982.239(470.53)
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4836

Comparative analysis of numerical modeling of methods for intensifying inflow to the well, including hydrochloric acid treatment

D.A. Bychkov[1]✉, P.N. Zyatikov[2]

[1] *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*
[2] *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

✉dab30@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to enhance oil recovery from horizontal wells under complex geological and technical conditions. The use of more accurate numerical models, including chemical reactions and the modeling of complex fracture systems, allows optimization of well stimulation, significantly improving both economic and technological efficiency. This is particularly important for developing low-permeability reservoirs and operating under challenging conditions. This work examines the numerical modeling of well inflow stimulation methods using various approaches. For acid treatment modeling, approaches based on changes in well productivity and the use of chemical reactions in the hydrodynamic model were applied. The quality of forecasted technological performance was assessed using real data from an analogous well. As a result, in the case of a real field with extended horizontal wells, additional oil production was achieved through different approaches to acid treatment modeling. Multistage hydraulic fracturing was modeled using planar and discrete fracture models, with only minor discrepancies in the hydrodynamic modeling results between these methods. ***Aim.*** To assess the effectiveness of various numerical modeling approaches for well inflow stimulation methods, such as acid treatment and aimed at optimizing oil production from extended horizontal wells. ***Methods.*** Numerical models were used to evaluate the effectiveness of stimulation methods, focusing on changes in productivity, the impact of chemical reactions, and sensitivity analysis of treatment parameters. ***Results and conclusions.*** It was found that the use of negative skin factors significantly increases oil production compared to models accounting for chemical reactions. Sensitivity analysis of acid volume and concentration helped identify optimal parameters for enhancing acid treatment efficiency. Both modeling approaches (planar and discrete fracture systems) yielded comparable results. Multistage hydraulic fracturing demonstrated a 25000-ton increase in oil production over three years, making it a more effective method than acid treatment.

Keywords: acidizing, multistage hydraulic fracturing, numerical modeling, horizontal wells, planar fracture system, discrete fracture system model

For citation: Bychkov D.A., Zyatikov P.N. Comparative analysis of numerical modeling of methods for intensifying inflow to the well, including hydrochloric acid treatment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 72–80. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4836

Введение

Соляно-кислотная обработка (далее – СКО) скважин представляет собой метод воздействия на призабойную зону пласта, направленный на повышение проницаемости коллектора и, следовательно, улучшение условий притока углеводородов. Данный процесс включает закачку кислоты, которая реагирует с минеральными компонентами породы, создавая дополнительные пути фильтрации для углеводородов. Основная цель СКО заключается в удалении механических препятствий и улучшении условий притока флюида к стволу скважины. Анализ и прогнозирование технологической и экономической эффективности этой технологии является ключевым этапом проектирования. [1–8].

Для моделирования процесса СКО чаще всего используется упрощенный подход, заключающийся в задании отрицательных значений скин-фактора или в изменении коэффициента продуктивности скважин вдоль их ствола. Скин-фактор характеризует дополнительные сопротивления движению флюидов в призабойной зоне, и его уменьшение указывает на улучшение условий притока. Однако в условиях протяженных горизонтальных скважин (далее – ГС) данный подход не всегда оказывается эффективным. Это связано с трудностями в определении скин-фактора по всей длине горизонтального участка, что может приводить к завышенным оценкам технологической эффективности метода. В свою очередь, это может повлиять на дальнейшие решения по разработке месторождения и инвестиционным затратам.

В данной работе рассмотрен альтернативный подход к моделированию СКО, который включает учет химических реакций между закачиваемой со-

ляной кислотой и твердыми компонентами пласта, такими как карбонатные породы (известняк). Продуктами реакции являются растворимая в воде соль и углекислый газ, что способствует увеличению пористости и проницаемости пласта. Для проведения моделирования использовались следующие исходные данные: начальная концентрация твердого компонента (известняк), константа скорости химической реакции, концентрация и объем закачиваемой кислоты. Эти данные необходимы для корректной настройки гидродинамической модели (далее – ГДМ).

Для численного моделирования СКО использовался гидродинамический симулятор Stars, который позволяет применять два различных подхода в зависимости от целей исследования.

Изменение коэффициента продуктивности скважины, или задание отрицательного скин-фактора

Этот метод позволяет быстро оценить результирующий эффект от СКО, не вдаваясь в физические процессы, происходящие в пласте. Данный подход был применен с использованием среднего значения скин-фактора, равного –2, полученного из анализа гидродинамических исследований (ГДИ) на месторождениях-аналогах за последние шесть месяцев [9].

Использование пользовательских реакций

В этом случае моделирование включает определение двух основных компонентов: соляной кислоты (HCl) и твердого вещества ($CaCO_3$), а также добавление одной простой химической реакции между этими компонентами. Такой подход является компромиссом между скоростью расчета и точностью моделирования. Он позволяет учесть физико-химические процессы, происходящие в призабойной зоне, и обеспечить более точное прогнозирование эффективности обработки [10–15].

Для каждого подхода требуется свой набор исходных данных. При моделировании с изменением коэффициента продуктивности используются данные о дебитах скважин до и после обработки, что позволяет оценить прирост добычи после проведения СКО. В случае использования пользовательских реакций необходимы результаты стандартных исследований СКО на керне, включая зависимости перепада давления от прокачанных объемов кислоты, а также данные о закачке до образования каверны при различных расходах реагента.

Моделирование СКО было выполнено на объекте месторождения N, характеризующегося карбонатным типом коллектора. Пласт был выбран из-за типичных для многих месторождений условий, таких как высокая пористость и проницаемость, что позволяет эффективно использовать методы кислотного воздействия для улучшения продуктивности. Геолого-физические характеристики данного месторождения, включая параметры пористости, проницаемости, начальные условия и другие свойства пласта, приведены в табл. 1. Эти данные служат основой для корректной калибровки модели и точного прогнозирования эффективности СКО.

Таким образом, численное моделирование с использованием различных подходов позволяет не только более точно оценить эффективность солянокислотной обработки, но и разработать рекомендации по оптимизации данного процесса для различных типов коллекторов, что способствует повышению экономической эффективности разработки месторождений.

Таблица 1. *Характеристика объектов*

Table 1. *Characteristics of the objects*

Параметры Parameters	Пласт/Formation			
	P1	C2	C1	C1S
Абсолютная отметка кровли, м Absolute roof elevation, m	–800	–960	–980	–1020
Абсолютная отметка ВНК (водонефтяного контакта), м Absolute OWC elevation (oil-water contact), m	1650	1650	1650	1650
Тип коллектора Reservoir type	карбонатный, поровый, кавернозный carbonate, pore, cavernous			
Средняя общая толщина, м Average total thickness, m	90	450	460	470
Средняя эффективная нефтенасыщенная толщина, м Average effective oil-saturated thickness, m	40	56,5	55	60
Проницаемость по данным ГИС, 10^{-3} мкм² Permeability by GIS (based on well logging data), 10^{-3} μm²	50	50	55	60
Начальная пластовая температура, °C Initial reservoir temperature, °C	32	33,5	34,5	36
Начальное пластовое давление, МПа Initial reservoir pressure, MPa	14	14,5	15,5	16
Вязкость нефти в пластовых условиях, мПа·с Oil viscosity under reservoir conditions, mPa·s	13,5	13,8	14,1	14,3
Плотность нефти в пластовых условиях, кг/м³ Oil density under reservoir conditions, kg/m³	865	870	875	880
Плотность нефти в поверхностных условиях, кг/м³ Oil density under surface conditions, kg/m³	900	905	910	915
Объемный коэффициент нефти, д. ед. Oil formation volume factor, dim. units	1,085	1,095	1,1	1,105
Газосодержание, м³/т Gas content, m³/t	38	39,5	41	42,5

Константа скорости реакции определялась на основании данных, полученных на месторождении-аналоге имени Р. Требса, и составила $4{,}9 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Эта величина учитывает скорость взаимодействия соляной кислоты с карбонатными породами и позволяет корректно моделировать химическое воздействие на пласт.

Для учета зависимости проницаемости от пористости в ГДМ использовалось уравнение Кармена–Козени, которое описывает проницаемость K в зависимости от пористости ϕ

$$K(\phi)=K_0 \cdot [\phi/\phi_0]^2 \cdot [(1-\phi_0)/(1-\phi)]^2,$$

где K_0 – начальная проницаемость; ϕ_0 – начальная пористость. Это уравнение позволяет учитывать изменения в пористости пласта, которые происходят в результате химических реакций, и изменения объема порового пространства.

В ГДМ задавались следующие химические реакции:

$$2HCl+CaCO_3=CaCl_2+H_2O+CO_2,$$
$$4HCl+CaMg(CO_3)_2=CaCl_2+MgCl_2+2H_2O+2CO_2.$$

В данных уравнениях хлористый кальций – это соль, которая хорошо растворяется в воде и способствует увеличению пористости пласта за счет растворения карбонатного материала. Углекислый газ, образующийся в результате реакции, также растворяется в воде при давлении выше 7,6 МПа, что дополнительно способствует улучшению фильтрационных свойств пласта [16].

Для моделирования использовались следующие параметры:

- *Начальная концентрация $CaCO_3$*: 0,5 моль/л. Эта концентрация была выбрана исходя из типичного содержания карбонатов в породах рассматриваемого месторождения, что позволяет точно моделировать изменение пористости и проницаемости в результате химического воздействия.
- *Пример проектной скважины*: 4ПР, длина горизонтального участка составляет 1000 м. Выбор скважины с таким горизонтальным участком обусловлен необходимостью моделирования воздействия на значительную площадь призабойной зоны, что характерно для современных технологий разработки трудноизвлекаемых запасов.

Моделирование химических реакций в призабойной зоне скважины позволило учесть влияние различных параметров, таких как концентрация кислоты и скорость реакции, на изменение проницаемости пласта и эффективность солянокислотной обработки. Это, в свою очередь, обеспечивает более точное прогнозирование прироста добычи и позволяет оптимизировать параметры закачки кислотного раствора для достижения максимальной эффективности процесса.

Таким образом, применение химических реакций в гидродинамической модели способствует более точному воспроизведению реальных условий взаимодействия кислоты с пластом, что обеспечивает повышение достоверности расчетов и улучшение проектных решений по интенсификации притока к скважинам.

Концентрация кислоты варьировалась от 5 до 15 %. Время закачки – от 1 до 5 сут.

Для оценки длительности обработки призабойной зоны (далее – ОПЗ) были рассмотрены результаты ОПЗ по 4 объектам-аналогам структурной зоны Вала Сорокина Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции [17].

Для моделирования среднее время эффекта от ОПЗ принято равным 6 мес, как среднее значение по аналогам.

Таблица 2. *Результаты расчетов*

Table 2. *Calculation results*

Концентрация, % Concentration, %	Время закачки, сут Injection time, day	Дополнительная добыча нефти за 6 месяцев, т Additional oil production for 6 months, t	Средний объем закачки кислотного состава на 1 пог. м длины скважины, м³/пог. м Average injection volume of acid composition per 1 cubic meter of well length, m³/cubic meter
5	1	1200	1,6
10	3	2600	4,3
15	5	3700	6,6
Скин-фактор –2 Skin factor –2		3300	4,3

Наиболее близкий результат к скин-фактору –2 (по месторождениям-аналогам) показал вариант с закачкой концентрации кислоты 15 % и объемом закачки 4,3 м³/пог. м длины горизонтального участка скважины.

Из рассмотренных месторождений достаточный для статистического анализа объем операций гидравлического разрыва пласта (далее – ГРП) имеется только по одному месторождению (9 скважин). По остальным месторождениям-аналогам единичные ГРП по технологическим причинам работы не были выполнены в полном объеме, что не позволяет сделать вывод об их эффективности. Прирост дебита нефти после ГРП составил от 7,0 до 50,0 т/сут, среднее значение – 26,5 т/сут. Рост обводненности по скважинам составил до 15 %. Дополнительная добыча на 01.03.2020 г. составила 51,0 тыс. т. Продолжительность эффекта от ГРП составляет более 2 лет, при этом по 8 из 9 скважин эффект продолжается. По проведённым ГРП средняя оценка полудлины трещины составляет 95 м, ширина трещи-

ны – 3,5 мм. Средняя оценка безразмерной проводимости составляет 1,1 ед. Для обеспечения полудлины трещины около 100 м объем закачки пропанта изменяется в диапазоне от 36 до 58 т [18–28].

В симуляторе Stars для задания трещин МГРП предлагается два способа: планарная система трещин и модель дискретной сети трещин (Discrete Fracture Network, далее – DFN). Согласно статистике МГРП на месторождениях-аналогах на секторной гидродинамической модели по горизонтальной скважине 4prod заданы трещины МГРП, полудлина трещины 100 м, ширина 3,5 мм, высота трещины 75 м, что соответствует средним значениям по анализу ГРП на аналогичных месторождениях. Оценка проницаемости пропланта была выполнена с учётом средних оценок безразмерной проводимости FCD=1:Kf=K_матр·X_f/w=36·100/0.0035=1.0285714 мД. Работа трещин ГРП моделировалась на протяжении трёх лет после запуска скважин.

Модель планарных трещин создается путем уменьшения размера сетки до ячеек необходимых геометрических размеров (ширина и длина). Ограничением использования планарных трещин является задание направления трещины только в направлении расчётной сетки (по направлению I, J).

Модель DFN используется для моделирования трещин в виде отдельных ячеек. В этой модели ячейки соединены напрямую с трещинами, что позволяет учитывать произвольное направление и форму трещин, не привязанные к ориентации основной сетки ГДМ. Преимуществом модели DFN перед планарными трещинами является возможность моделировать сложные системы трещин без привязки к направлению сетки [29, 30].

Как видно из рис. 1, уровни добычи нефти при использовании модели планарных систем трещин и модели DFN находятся на сопоставимом уровне, что подтверждает эффективность обоих подходов для моделирования ГРП.

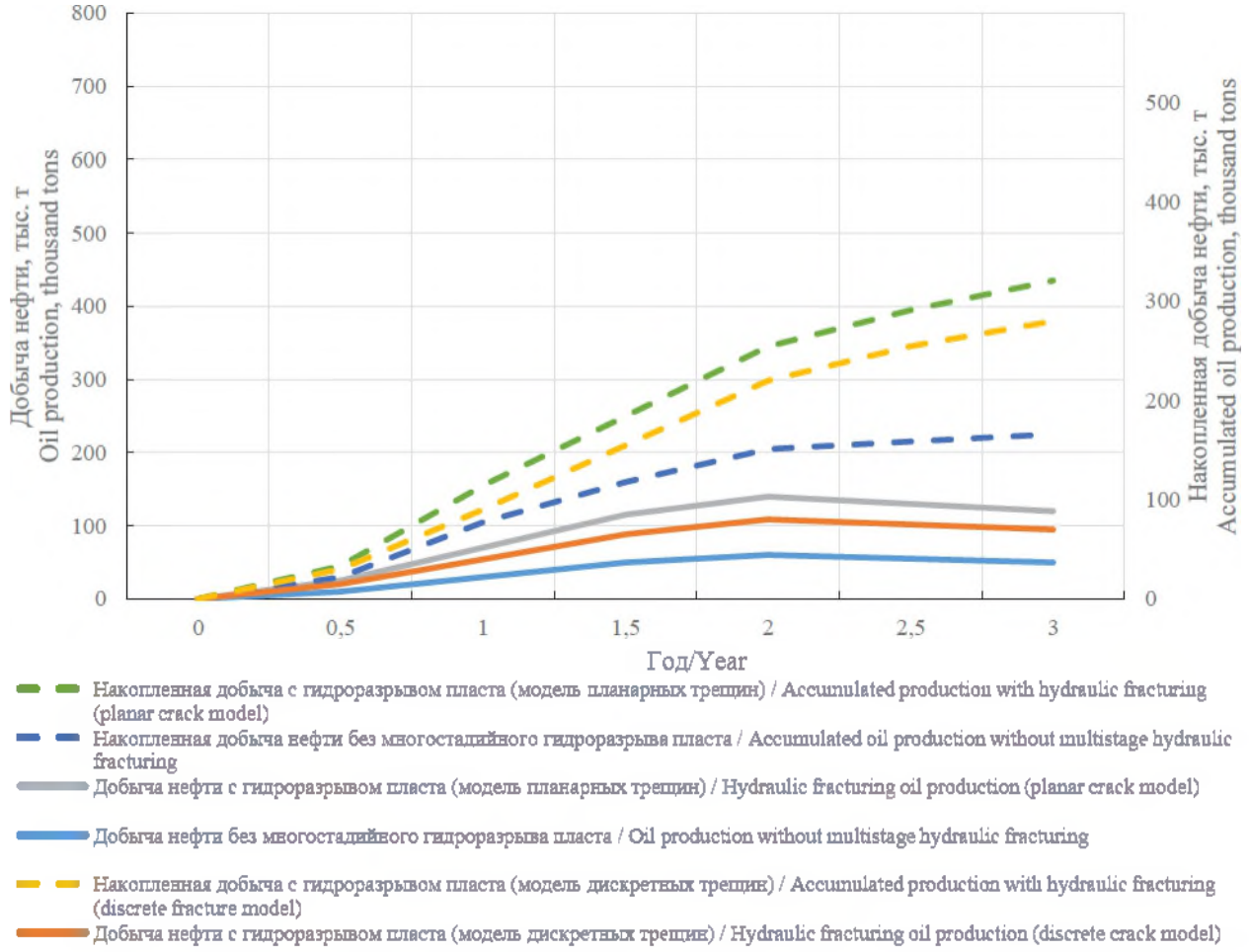


Рис 1. *Динамика добычи нефти*
Fig. 1. *Dynamics of oil production*

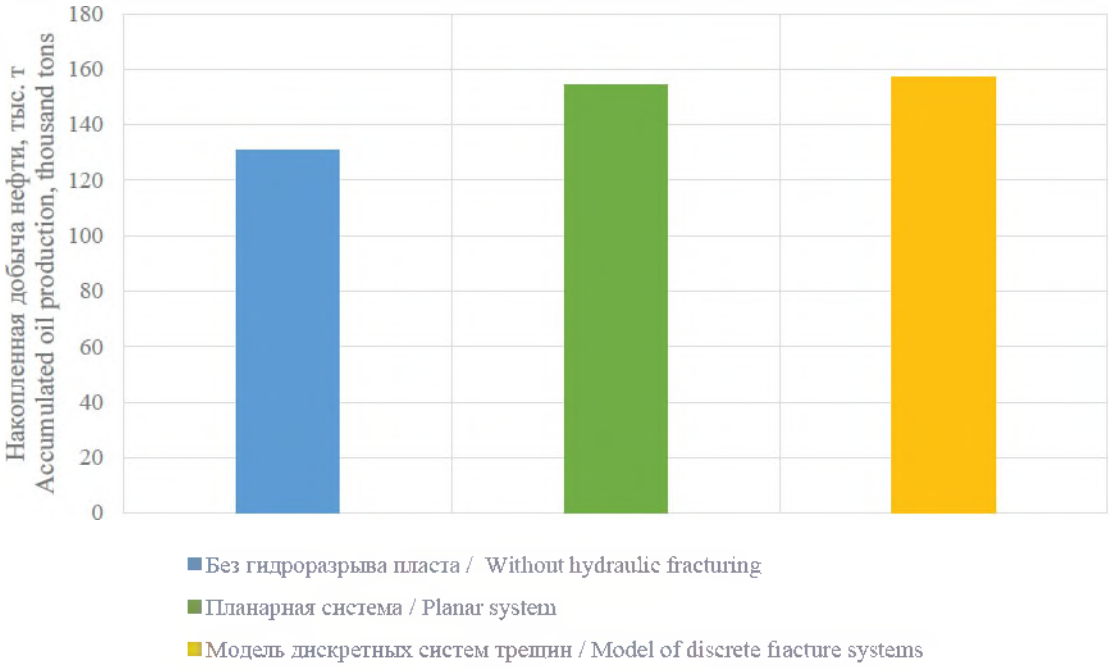


Рис 2. *Накопленная добыча нефти*
Fig. 2. *Accumulated oil production*

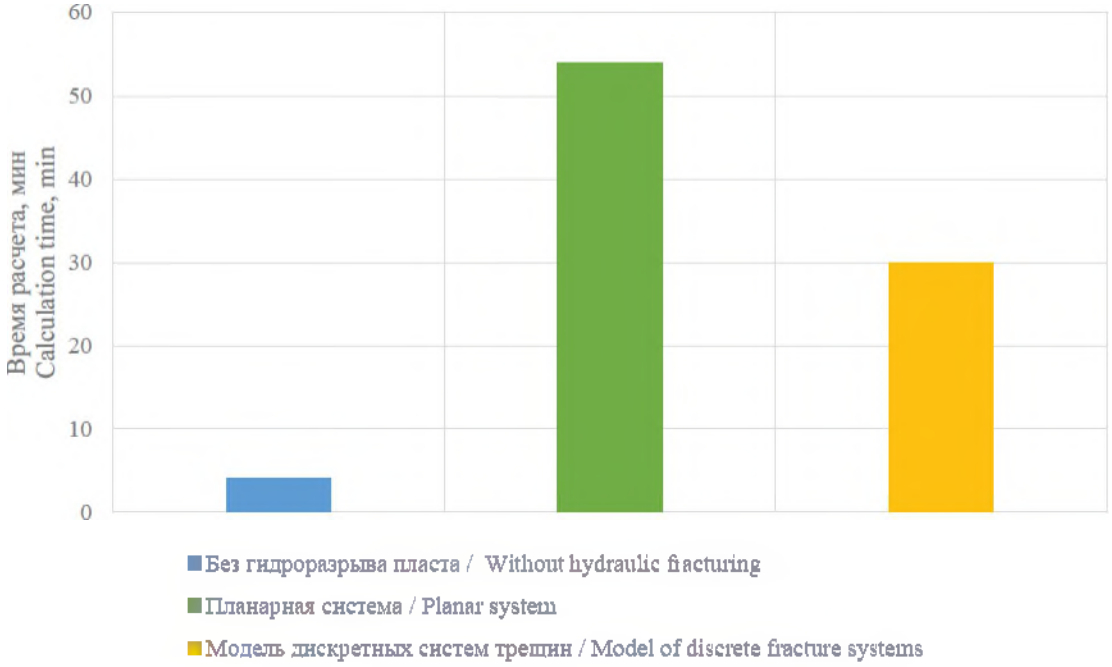


Рис. 3. *Время расчета*
Fig. 3. *Calculation time*

Заключение

Выполнен обзор инструментов моделирования соляно-кислотной обработки и многостадийного гидроразрыва пласта в симуляторе Stars на примере проектной скважины. Выполнено моделирование соляно-кислотной обработки с использованием химических реакций композиционного моделирования и задания отрицательного скин-фактора на проектной скважине 4prod. Получены уровни добычи, сопоставимые с добычей нефти на скважи-

нах после проведения соляно-кислотной обработки месторождений-аналогов. Преимуществом композиционного моделирования является получение расчетным путем необходимого объема кислотного раствора.

Выполнено моделирование многостадийного гидроразрыва пласта с использованием двух различных моделей трещин: планарной системы трещин и модели дискретных трещин. Получены сопоставимые уровни добычи. Время расчета также находится на сопоставимом уровне. Преимуществом модели дискретных систем трещин является возможность учета произвольного направления задания трещин по результатам дополнительных специализированных исследований.

Из рассмотренных методов интенсификации притока к скважине технологически наиболее эффективно применение многостадийного гидроразрыва пласта. Прирост накопленной добычи нефти технологии многостадийного гидроразрыва пласта по сравнению с соляно-кислотной обработки составляет 25 тыс. т за 3 года.

Рассмотренные технологии моделирования методов воздействия на призабойную зону горизонтальных скважин рекомендуется использовать при обосновании проектных решений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков Д.А., Зятиков П.Н. Интенсификация притока нефти из карбонатных коллекторов для условий месторождений Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 3. – С. 17–25. DOI: 10.18799/24131830/2023/3/3932
2. Influence of transport conditions on optimal injection rate for acid jetting in carbonate reservoirs / D. Ridner, T. Frick, D. Zhu, A.D. Hill, R. Angeles, N. Vishnumolakala, C.E. Shuchart // SPE Production and Operations. – 2023. – Vol. 35. – P. 137–146.
3. Acid stimulation improvement with the use of new particulate base diverter to improve zonal coverage in HPHT carbonate reservoirs / F. Moid, R. Rodoplu, A.M. Nutaifi, R. Kayumov // International Petroleum Technology Conference. – Dhahran. 2023. URL: https://onepetro.org/IPTCONF/proceedings/abstract/20IPTC/320IPTC/D033S088R001/154728 (дата обращения 15.08.2024).
4. Effects of pre-existing fractures on carbonate matrix stimulation studied by large-scale radial acidizing experiments / G. Aidagulov, D. Gwaba, R. Kayumov, A. Sultan, M. Aly, X. Qiu, H. Almajed, M. Abbad // SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. – Manama. 2024.
5. Каневская Р.Д., Новиков А.В. Методы моделирования червоточин при солянокислотном воздействии на карбонатные пласты // Нефтепромысловое дело. – 2018. – № 3. – С. 19–28.
6. Complex approach to the design of acid treatment of carbonate reservoirs / Y. Trushin, A. Aleshchenko, K. Danilin, A. Folomeev, A. Haydar, A. Gorin, A. Sharifullin // SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, 2019. – P. 144–145.
7. Khuzin R., Shevko N., Melnikov S. Improving well stimulation technology based on acid stimulation modeling, lab and field data integration // SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, 2019. – P. 29–33.
8. Buijse M., Glasbergen G. A semiempirical model to calculate wormhole growth in carbonate acidizing // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Dallas. 2022. – P. 3539–3552.
9. Daccord G., Touboul E., Lenormand R. Carbonate acidizing: toward a quantitative model of the wormholing phenomenon // SPE production engineering. – 2020. – Vol. 4. – P. 63–68.
10. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике. – М.: Изд-во Московского университета. 2021. – 98 с.
11. Chordia M., Trivedi J.J. Diffusion innaturally fractured reservoirs – a review // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. – Brisbane. 2020. – P. 1906–1937.
12. Равелев К.А. Сравнительный анализ эффективности применения кислотных составов для проведения соляно-кислотной обработки призабойной зоны карбонатного пласта // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет. 2022. – Т. 1. – С. 194–196.
13. Потехин Д.В. Оптимизация технологии многовариантного трехмерного геологического моделирования залежей нефти и газа: дис. ... канд. тех. наук. – Пермь, 2024. – 151 с.
14. Иолчуев А.М., Савенюк О.В. Анализ метода борьбы с солеотложениями путем периодической закачки ингибитора солеотложений в призабойную зону пласта // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). –2018. – № 4. – С. 53–71.
15. Мищенко И.Т. Скважинная добыча нефти. –М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2023. – 816 с.
16. Повышение эффективности пенокислотных и большеобъемных селективных обработок на карбонатных месторождениях ПАО «Татнефть» / М.Х. Мусабиров, А.Ю. Дмитриева, Р.Ф. Хусаинов, Э.М. Абусалимов, Б.Г. Ганиев, Ф.З. Исмагилов // Нефтяное хозяйство. – 2024. – № 11. – С. 116–119.
17. Modeling and simulation of wormhole formation during acidization of fractured carbonate rocks / Piyang Liu, Jun Yao, Gary Douglas Couples, Jingsheng Ma, Hai Sun // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 154. – P. 284–301.
18. Kameda T., Tochinai M., Yoshioka T. Treatment of hydrochloric acid using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 39. – P. 21–26. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.04.018.0.00.20.40.60.81.0-4.0-2.00.02.04.0p (Z)Z
19. Garrouch A.A., Jennings A.R. A contemporary approach to carbonate matrix acidizing // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 158. – P. 129–143. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.08.045
20. Fredd C.N., Fogler H.S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing // Society of Petroleum Engineers Journal. – 2022. – Vol. 3. – P. 34–41. DOI: 10.2118/31074-MS.

21. Fogler H.S., Lund K., McCune C.C. Acidization-III. The kinetics of the dissolution of sodium and potassium feldspar in HF/HCl mixtures // Chemical Engineering Science. – 2015. – Vol. 30. – P. 1325–1332. DOI: 10.1016/0009-2509(75)85061-5.
22. Fredd C.N., Fogler H.S. The kinetics of calcite dissolution in ace-tic acid solutions // Chemical Engineering Science. – 2022. – Vol. 53. – Iss. 22. – P. 38–63. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00192-4.
23. Towards a better understanding of wormhole propagation in carbonate rocks: linear vs. radial acid injection / X. Qiu, G. Aidagulov, M. Ghommem, E. Edelman et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 171. – P. 570–583. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.075.
24. Otuen E., Mkpenie V., Dan E. Surface protection of steel in oil well acidizing fluids using L-theanine-based corrosion inhibitor formulations: experimental and theoretical evaluation. Surfaces and Interfaces. – 2019. – Vol. 16. – P. 29–42. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.04.006.
25. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs / R.T.R. Carvalho, P.F. Oliveira, L.C.M. Palermo, A.A.G. Ferreira et al. // Fuel. – 2019. – Vol. 238. – P. 75–85. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.003.
26. Aryanto P., Kasmungin S., Fathaddin F. Hydraulic fracturing candidate-well selection using artificial intelligence approach // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 171. – P. 570–583. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.075.
27. A random forests-based sensitivity analysis framework for assisted history matching / A. Aulia, D. Jeong, I. Mohd Saaid, D. Kania, N.A. El-Khatib // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 181. – Article 106237.
28. Caers J. Geostatistical history matching under training-image based geological model constraints. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – San Antonio, Texas, 29 September – 2 October 2022. – Vol. 1. – P. 1–16.
29. Multi-data reservoir history matching for enhanced reservoir forecasting and uncertainty quantification / K. Katterbauer, S. Arango, Sh. Sun, I. Hoteit // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – Vol. 128. – P. 160–176.
30. Comparison of candidate-well selection mathematical models for hydraulic fracturing / T. Yu, X. Xie, L. Li, W. Wu // Fuzzy Systems & Operations Research and Management. – Cham: Springer, 2015. – Vol. 367. – P. 289–299. DOI: 10.1007/978-3-319-19105-8_27

Информация об авторах

Денис Андреевич Бычков, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; dab30@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0000-3992-935X

Павел Николаевич Зятиков, доктор технических наук, профессор кафедры прикладной аэромеханики физико-технического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; zpavel@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-3926-3206

Поступила в редакцию: 26.09.2024
Поступила после рецензирования: 21.10.2024
Принята к публикации: 05.11.2024

REFERENCES

1. Bychkov D.A., Zyatikov P.N. Intensification of oil inflow from carbonate reservoirs for Western Siberia field conditions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023. vol. 334, no. 3, pp. 17–25. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/3/3932
2. Ridner D., Frick T., Zhu D., Hill A.D., Angeles R., Vishnumolakala N., Shuchart C.E. Influence of transport conditions on optimal injection rate for acid jetting in carbonate reservoirs. *SPE Production and Operations*. 2023, vol. 35, pp. 137–146.
3. Moid F., Rodoplu R., Nutaifi A.M., Kayumov R. Acid stimulation improvement with the use of new particulate base diverter to improve zonal coverage in HPHT carbonate reservoirs. *International Petroleum Technology Conference*. Dhahran, 2023. pp. 2–6.
4. Aidagulov G., Gwaba D., Kayumov R., Sultan A., Aly M., Qiu X., Almajed H., Abbad M. Effects of pre-existing fractures on carbonate matrix stimulation studied by large-scale radial acidizing experiments. *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. Manama, 2024. pp. 14–19.
5. Kanevskaya R.D., Novikov A.V. Methods of wormholes simulation under hydrochloric acid impact on carbonate formations. *Oil-field engineering*, 2018, no. 3, pp. 19–28. (In Russ.)
6. Trushin Y., Aleshchenko A., Danilin K., Folomeev A., Haydar A., Gorin A., Sharifullin A. Complex approach to the design of acid treatment of carbonate reservoirs. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, 2019. pp. 144–145.
7. Khuzin R., Shevko N., Melnikov S. Improving well stimulation technology based on acid stimulation modeling. lab and field data integration. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, 2019 pp. 29–33.
8. Buijse M., Glasbergen G. A semiempirical model to calculate wormhole growth in carbonate acidizing. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Dallas. 2022. pp. 3539–3552.
9. Daccord G., Touboul E., Lenormand R. Carbonate acidizing: to-ward a quantitative model of the wormholing phenomenon. *SPE production engineering*. 2020, vol. 4. pp. 63–68.
10. Vorobiev A.Kh. *Diffusion tasks in chemical kinetics*. Moscow, Moscow University Publ., 2021. 98 p. (In Russ.)
11. Chordia M., Trivedi J.J. Diffusion innaturally fractured reservoirs – a review. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Brisbane. 2020. pp. 1906–1937.
12. Ravelev K.A. Comparative analysis of effectiveness of acid compositions application for hydrochloric ac-id treatment of bottomhole zone of a carbonate reservoir. *Problems of development of hydrocarbon and ore mineral deposits*. Perm, Perm National Research Polytechnic University Publ., 2019. pp. 194–196. (In Russ.)

13. Potekhin D.V. *Optimization of the technology of multi-variate three-dimensional geological modeling of oil and gas de-posits*. Cand. Diss. Perm, 2024. 151 p. (In Russ.)
14. Iolchuev A.M., Savenok O.V. Analysis of the method for controlling scale deposition by periodically injecting the scale inhibitor into the bottomhole formation zone. *Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin)*, 2018, no. 4, pp. 53–71. (In Russ.)
15. Mishchenko I.T. *Borehole oil production*. Moscow, «Oil and Gas» RSU of Oil and Gas nam. I.M. Gubkina Publ., 2023. 816 p. (In Russ.)
16. Musabirov M.Kh., Dmitrieva A.Yu., Khusainov R.F., Abusalimov E.M., Ganiev B.G., Ismagilov F.Z. Efficiency improvement of foam-acid treatments and selective large-volume acidizing at carbonate reservoirs of Tatneft PJSC. *Oil Industry*, 2024, no. 11, pp. 116–119. (In Russ.)
17. Piyang Liu, Jun Yao, Gary Douglas Couples, Jingsheng Ma, Hai Sun. Modeling and simulation of wormhole formation during acidization of fractured carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol. 154, pp. 284–301.
18. Kameda T., Tochinai M., Yoshioka T. Treatment of hydrochloric acid using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, vol. 39, pp. 21–26. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.04.018.
19. Garrouch A.A., Jennings A.R. A contemporary approach to carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol. 158, pp.129–143. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.08.045.
20. Fredd C.N., Fogler H.S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2022, vol. 3, pp. 34–41. DOI: 10.2118/31074-MS.
21. Fogler H.S., Lund K., McCune C.C. Acidization-III. The kinetics of the dissolution of sodium and potassium feldspar in HF/HCl mixtures. *Chemical Engineering Science*, 2015, vol. 30, pp. 1325–1332. DOI: 10.1016/0009-2509(75)85061-5.
22. Fredd C.N., Fogler H.S. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Science*, 2022, vol. 53, Iss. 22, pp. 38–63. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00192-4.
23. Qiu X., Aidagulov G., Ghommem M., Edelman E. Towards a better understanding of wormhole propagation in carbonate rocks: linear vs. radial acid injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, vol. 171, pp. 570–583. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.075.
24. Otuen E., Mkpenie V., Dan E. Surface protection of steel in oil well acidizing fluids using L-theanine-based corrosion inhibitor formulations: experimental and theoretical evaluation. *Surfaces and Interfaces*, 2019, vol. 16, pp. 29–42. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.04.006.
25. Carvalho R.T.R., Oliveira P.F., Palermo L.C.M., Ferreira A.A.G. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs. *Fuel*. 2019, vol. 238, pp. 75–85. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.003.15.
26. Aryanto A., Kasmungin S., Fathaddin F. Hydraulic fracturing candidate-well selection using artificial intelligence approach. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, vol. 2, no. 2, pp. 53–59. DOI: 10.33021/jmem.v2i02.322
27. Aulia A., Jeong D., Mohd Saaid I., Kania D., El-Khatib N.A. A random forests-based sensitivity analysis framework for assisted history matching. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 181, Article 106237
28. Caers J. Geostatistical history matching under training-image based geological model constraints. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. San Antonio. Texas, 29 September – 2 October, 2022. Vol. 1, pp. 1–16.
29. Katterbauer K., Arango S., Sun Sh., Hoteit I. Multidata reservoir history matching for enhanced reservoir forecasting and uncertainty quantification. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, vol. 128, pp. 160–176.
30. Yu T., Xie X., Li L., Wu W. Comparison of candidate-well selection mathematical models for hydraulic fracturing. *Fuzzy Systems & Operations Research and Management*. Cham. Springer, 2015. Vol. 367, pp. 289–299. DOI: 10.1007/978-3-319-19105-8_27

Information about the authors

Denis A. Bychkov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; dab30@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0000-3992-935X
Pavel N. Zyatikov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; zpavel@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-3926-3206

Received: 26.09.2024
Revised: 21.10.2024
Accepted: 05.11.2024

УДК 550.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4577
Шифр специальности ВАК: 1.6.9, 1.6.10

Технология геоструктурного прогноза золоторудных проявлений на примере участка Верхояно-Колымской складчатой системы (Баягское рудное поле, Якутия)

И.Б. Мовчан[1], А.А. Яковлева[1], З.И. Садыкова[2]✉, Д.К. Мединская[1], Д.А. Гоглев[2]

[1] Санкт-Петербургский горный университет, Россия, г. Санкт-Петербург
[2] ГК «Геоскан», Россия, г. Санкт-Петербург

✉z.sadykova@geoscan.ru

Аннотация. ***Актуальность*** работы определяется доразведкой Баягского золоторудного поля (Республика Саха, Якутия), требующей локализации контуров, прогнозных на золотосульфидные рудопроявления эндогенного (гидротермального) характера. ***Целью*** связанных с указанной доразведкой исследований выступает дальнейшая апробация и окончательное формирование технологии представительного истолкования результатов измерений аэромагниторазведки, реализуемой по отечественной беспилотной технологии. В рамках отмеченных геологического объекта и цели работ методы исследования включают комплексный анализ дистанционных, геоморфологических и аэромагнитных данных, опирающийся на инвариантные относительно типа первичного сигнала приёмы качественной и количественной интерпретации, а также прямые и косвенные критерии прогнозирования. Под приёмами интерпретации, не зависящими от природы первичного скалярного поля, измеренного инструментально, понимаем в разной степени автоматизированные подходы к дешифрированию морфоструктуры этого поля, его фильтрации и учёта взаимосвязи нескольких таких полей различного генезиса. Прямые критерии прогнозирования подразумевают в нашем подходе экстраполяцию эталонной выборки в границы опытного полигона при последующем распознавании образов с обучением. Косвенные критерии прогнозирования относятся нами к распознаванию образов без обучения и, помимо общеизвестных классификаций, включают пересчёты в квазиупругие показатели толщи – параметр раздробленности и параметр позиции концентратора напряжений. ***Результаты*** работ сводятся к обоснованию применимости апробируемого авторами настоящей статьи метода экстраполяции квазипериодической эталонной выборки в пределы опытного полигона на основе распознавания с обучением и последующей верификацией посредством геохимической оценки. Содержание выводов составляет: 1. оптимизация картируемых прогнозных контуров, локализуемых в пределах рудоконтролирующих тектонических зон; 2. возможность применения при прогнозе свойства квазипериодического проявления структурно-вещественных аномалий как частного случая волнового структурирования горного массива.

Ключевые слова: золотосульфидный, прогноз, распознавание, квазипериодический, длина волны, дистанционная основа, аномальное магнитное поле, интерпретация, аналитическое продолжение

Для цитирования: Технология геоструктурного прогноза золоторудных проявлений на примере участка Верхояно-Колымской складчатой системы (Баягское рудное поле, Якутия) / И.Б. Мовчан, А.А. Яковлева, З.И. Садыкова, Д.К. Мединская, Д.А. Гоглев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 81–98. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4577

UDC 550.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4577

Technology for geostructural forecasting of gold ore occurrences using the example of a section of the Verkhoyansk-Kolyma fold system (Bayag ore field, Yakutia)

I.B. Movchan[1], A.A. Yakovleva[1], Z.I. Sadykova[2]✉, D.K. Medinskaia[1], D.A. Goglev[2]

[1] *Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation*
[2] *Geoscan Group of Companies, St. Petersburg, Russian Federation*

✉z.sadykova@geoscan.ru

Abstract. ***Relevance.*** Additional exploration of Bayag gold-ore deposit (Republic of Sakha, Yakutia), requiring the localization of targets predicted for gold-sulphide occurrences of endogenous (hydrothermal) nature. ***Aim.*** Further approbation and finalizing of representative technology for interpretation of aeromagnetic survey results, using domestic unmanned aerial vehicle technology. In the context of the mentioned geological object and research goals, the research methods include the combined analysis of remote-sensing, geomorphological and aeromagnetic data based on the methods of qualitative and quantitative interpretations, which are invariant with regard to the kind of initial signal, as well as it is based on the direct and indirect forecast parameters. Used in this research interpretation methods are not dependent on the nature of initial scalar field, being measured instrumentally, and include relatively automated approaches for decoding the morphostructure of this field, its filtration and consideration of the relationship in the set of such fields of different genesis. The direct forecast parameters are supposed to be the extrapolation of reference sample within the experimental area. Indirect forecast criteria are related to pattern recognition without training and, besides the well-known classifications, they include the recalculations into quasi-elastic indicators of mining block – fragmentation parameter and stress concentrator position parameter. ***Results.*** Reduced to justifying the applicability of the method, tested by the authors, for extrapolation of quasi-periodic reference sample within the experimental area, based on pattern recognition with training and subsequent verification by geochemical estimation. The content of the conclusions is: 1) optimization of mapped target contours localized within ore-controlling tectonic zones; 2) possibility of applying predictive use of the property of quasi-periodic manifestation of structural-substantial anomalies as special case of wave structuring of the mining massif.

Keywords: gold-sulfide, forecast, recognition, quasiperiodic, wavelength, distance basis, anomalous magnetic field, interpretation, analytical continuation

For citation: Movchan I.B., Yakovleva A.A., Sadykova Z.I., Medinskaia D.K., Goglev D.A. Technology for geostructural forecasting of gold ore occurrences using the example of a section of the Verkhoyansk-Kolyma fold system (Bayag ore field, Yakutia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 81–98. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4577

Введение

В последние четверть века повышенный интерес проявлен к беспилотным разновидностям аэрометодов [1], решавшим в том числе проблему устаревшей материально-технической базы. унаследованной отечественной геологоразведочной отраслью со времен советского периода. В течение отмеченного времени российскими производителями пройден трудный путь от изготовления кустарных образцов аэроносителей и их полезной нагрузки до создания полностью импортозамещенных технологий. Этим достигнута цель обеспечения постадийных и малоаварийных съемок на базе оригинальных измерительных комплексов. Поверхностный анализ рынка беспилотных аэроизмерений от аэрофотосъемки до специализированных геофизических исследований выявляет до десятка обеспечивающих данные работы фирм только в Санкт-Петербурге. Среди них особое место занимает группа компаний (ГК) «Геоскан»: фирма не только организовала полный производственный цикл от сбора беспилотных измерительных комплексов до производства специализированных измерений [2–4]. но и предоставляет студентам и аспирантам Санкт-Петербургского горного университета базу для стажировок и научных работ.

В перечне задач ГК «Геоскан»: обеспечение геолого-геофизических съемок локальных участков (масштаб 1:50000 и крупнее) детальными аэрогеофизическими измерениями. в число которых входит аэромагниторазведка. Измерения проводятся в два этапа, где на первом формируют пространственно привязанное распределение абсолютных

высот земной поверхности – цифровую модель рельефа (ЦМР). Данное распределение являет собой результат прямых измерений относительных превышений земной поверхности с борта беспилотного устройства «летающее крыло» на основе лазерного зондирования, синхронизированного с ГЛОНАСС/GPS-привязкой. При пересчете в абсолютные высоты используем ближайший топогеодезический репер. Итоговая пространственная матрица ЦМР закладывается в память БПЛА мультироторного типа в обеспечение последующих безаварийных замеров с огибанием локальных форм рельефа [5–7]. В качестве специализированной полезной нагрузки мультироторный беспилотник оснащается квантовым магнитометром с рубидиевым сенсором, также синхронизированным со средствами географической привязки. Сенсор магнитометра помещают в гондолу, подвешиваемую на шнуре длиной 20 м к аэроносителю. Снятие отсчета и по лазерному радару, и по магнитометру имеет автоматический характер с временным интервалом 0,1 сек. Измерения магнитного поля с борта БПЛА реализуются одновременно с измерениями наземной магнитовариационной станции. Первичная обработка магнитометрических данных включает четыре операции: введение поправок за суточные вариации геомагнитного поля и за нормального магнитное поле Земли; взаимную увязку опорных и рядовых маршрутов; оценку среднеквадратической погрешности съёмки. Обработка второй стадии реализуется по отношению к полученным значениям аномального магнитного поля и, собственно, составляет суть интерпретационных построений, которые до недавнего времени носили обобщенный характер. Под «обобщенным характером интерпретации» понимаем применение ограниченного числа трансформант геофизических сигналов и визуального трассирования по ним геоструктурных особенностей со спорной рудоконтролирующей значимостью [8, 9]. На основании опыта работ поставлена производственная задача параметризации геоструктурных реконструкций при модификации интерпретационных построений. В частности, требовалось повысить представительность прогнозных выводов, перейдя от допущений в рамках так называемой «линеаментной» парадигмы предыдущих подходов [10] к физически обоснованным и количественно оцениваемым моделям. Под «линеаментной» парадигмой понимаем:

- применение подобия структурно-корреляционных схем, полученных визуальным прослеживанием осей синфазности в различных формах визуализации площадных (двумерных) данных;
- комбинацию линейных и дугообразных линеаментов с площадным районированием ландшафта при последующих их верификациях [11–13].

В качестве физически обоснованной модели мы рассматриваем квазипериодическое структурирование неравновесного горного массива. Оно подчиняется законам колебательной и волновой динамики, согласно парадигме О.В. Петрова о развитии пространственно регулярных диссипативных форм в объеме геологической среды [14, 15]. В рамках данной модели даже отмеченные линеаментные образы получают строгое представление, увязываемое не только с позицией рудных эталонов, но и с классическим пониманием ландшафта в терминах Н.А. Солнцева.

Первично в состав рудных эталонов включены как золотосульфидные рудопроявления, так и пункты шлихового опробования с аномально высоким содержанием золота. Строго говоря, рудопроявления и пункты шлихового опробования представляют собой принципиально разные объекты: аномальные по золоту шлиховые пробы, будучи прямым признаком эндогенного оруденения, могут быть отнесены на неопределенное расстояние от первичных эндогенных рудопроявлений. Включение ансамбля аномальных по золоту шлиховых проб в состав рудных эталонов частично оправдывается минимумом априорной геологической информации, необходимой для рудного прогноза. В связи с этим:

- во-первых, аномальные шлиховые пробы мы рассматриваем в составе общего рудного эталона лишь на стадии приблизительной реконструкции рудоконтролирующей структуры;
- во-вторых, на этапе верификации прогноза математическими методами эталонные выборки в окрестности рудопроявлений и в окрестности аномальных шлиховых проб нами разделяются на два независимых типа.

В рамках сформулированной задачи авторы предполагали предельно параметризовать прослеживание по геолого-геофизическим полям отмеченных осей синфазности и их привязку к рудным эталонам на основе критериев соосности и пространственной регулярности. Применение этих двух критериев для увязки ансамбля рудных эталонов с геоструктурным планом должно составить основу экстраполяционных локализаций прогнозных участков за пределами отмеченного ансамбля [16]. Подразумеваем здесь возможность прослеживания квазипериодической группы зон золоторудных проявлений вдоль детерминированной геодинамической зоны (ГДЗ). Она способна маркироваться полосой однонаправленных линеаментов с локализацией вдоль этой ГДЗ перспективных участков на расстоянии среднего пространственного периода от крайнего в отмеченной группе золоторудного объекта.

Неполное исключение визуального участия эксперта из интерпретационной процедуры наводит на мысль о верификации результата метода экстраполяции применением алгоритмов распознавания образов с обучением [17, 18]. На данный момент при решении естественнонаучных задач в части распознавания применяется широкий набор эффективных алгоритмов, включающих: различные классификации (методом К-средних, знаковой классификации, байесовской классификации, построением деревьев решений и проч.); метод дискриминантного анализа; нейросетевые алгоритмы; метод опорных векторов; генетические алгоритмы. В каждом из отмеченных подходов присутствует особенность. Например, в нейросетевых методах требуется задание четких границ эталонной выборки, а сама выборка должна быть нормирована; немаловажным оказывается аспект выбора типа нейросети. Другой пример касается метода безэталонной классификации К-средних: это метод безэталонного ранжирования многомерной выборки, ориентированный в геологии на задачу районирования, а не локализации прогнозных ореолов. Третий пример относится к дискриминантному анализу: метод предполагает построение линейной функции гиперплоскости, разделяющей эталонную и произвольную выборки. Обобщая, отметим, что в части алгоритмического распознавания образов есть свои проблемы, такие как:

- учет неоднородности эталонной выборки значений геолого-геофизических признаков;
- компенсация неидеального разделения в пределах эталонной выборки аномального и фонового откликов.

Здесь особо подчеркнем, что статья посвящена не распознаванию образов, как самоцели, а специфическому подходу к прогнозным построениям. В этом подходе предлагается комбинировать:

- геоструктурную реконструкцию геодинамических зон с квазипериодичным проявлением прогнозных участков, объединяющую обработку потенциальных геофизических полей и дистанционной основы;
- один из алгоритмов распознавания образов, неким образом оптимизированный, который реализует альтернативный способ комплексирования геополей;
- набор показательных безэталонных оценок, верифицирующий и распознавание, и геоструктурные построения.

Такая комбинация способна обеспечить работу с ненормированными выборками, а также пренебречь оценками в части однородности выборок. Кроме того, взаимная верификация разнородных прогнозных отображений выступает доказательством демонстрации представительности применяемой методики, что отвечает идее комплексирования в современной геофизике.

Решение сформулированной методической задачи в рамках данной статьи привязано к картированию контуров золотоперспективных ореолов в окрестности априори известных эндогенных рудных объектов Баягского рудного поля (восточный фланг Верхоянского хребта) [19]. Учитывая применение беспилотной аэромагниторазведки, утверждаем, что наиболее контрастными в части проявления в структуре внешнего магнитного поля выступают золотосульфидные формации, которым свойственна ассоциация с ферромагнитной фракцией [20]. С учетом этого на изучаемой площади рассматриваем локальные рудопроявления, характеризуемые ассоциацией золота с оловом, а также окрестности шлихового опробования с аномальным содержанием золота. В пояснительной записке к геологической карте Верхоянской серии масштаба 1:200000 [21] золотоносные объекты в качестве самостоятельного типа полезного ископаемого не обозначены. В отношении оловорудных образований отмечается:

- принадлежность золоторудных проявлений к касситерит-силикатно-сульфидной формации;
- приуроченность этих проявлений к ороговикованным алевролитам и песчаникам;
- размещение золотоносных объектов на экзоконтакте гранодиоритовых и диоритовых массивов.

На геологической основе в окрестности опытного полигона обозначены четыре оловозолотоносных коренных рудопроявления и восемь золотоносных шлиховых аномалий, рассматриваемых в качестве золоторудных эталонов. Лишь три таких эталона попадают непосредственно внутрь границ опытного полигона (рис. 1, *а*), и это накладывает дополнительные требования на наш проект:

- формирование взаимно увязанных цифровой модели рельефа и дистанционной основы за пределами границ опытного полигона во всей области задания золоторудных эталонов;
- реализация отмеченной выше прогнозной экстраполяции из области задания золоторудных эталонов внутрь означенных границ.

Территория опытного полигона размещена на западном фланге Верхояно-Колымской складчатой системы мезозойского возраста, в области сочленения Адычанского антиклинория и Сартангского синклинория. Эта область характеризуется развитием пликативных дислокаций, осложненных семейством разноранговых дизъюнктивов, в котором выделяют два ансамбля:

- разрывные нарушения со сдвиговой, взбросо-сдвиговой и взбросовой кинематикой, секущие складчатые структуры;
- взбросы и надвиги, простирающиеся вдоль осей складчатых структур.

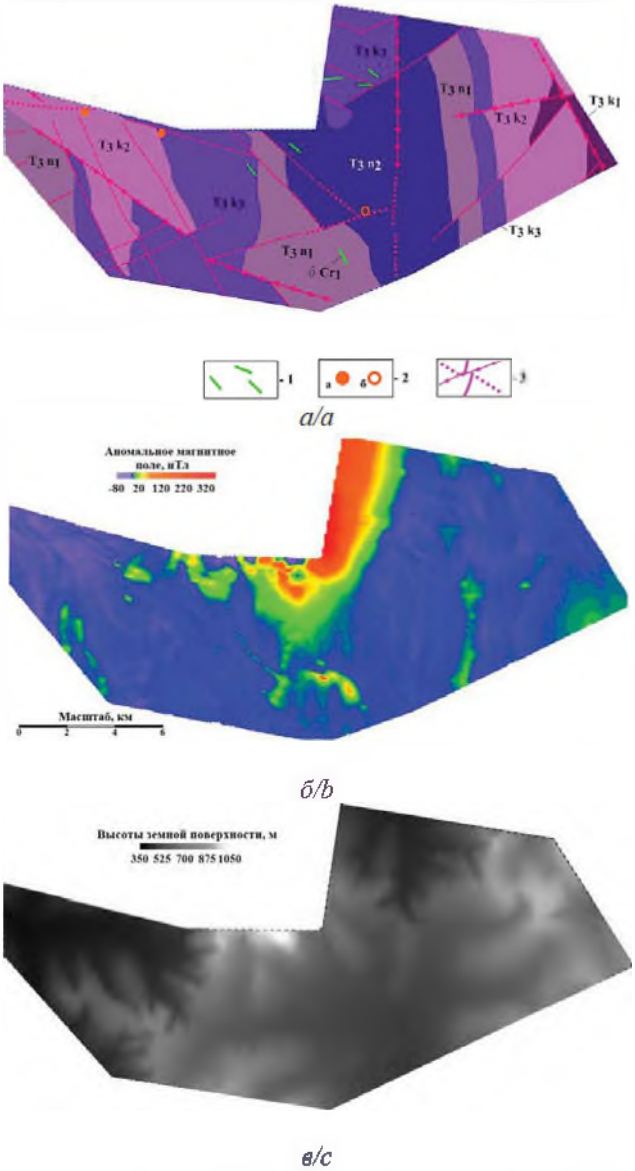


Рис. 1. *а) геологическая схема опытного полигона и геополя по данным [21] и с авторской актуализацией; б) аномальное магнитное поле; в) ЦМР. Условные обозначения: 1 – дайки кварцевых диоритов (δCr_1) в поле развития гранитоидного интрузива, 2 – золоторудные эталоны («а» – эндогенные (гидротермальные) рудопроявления; «б» – пункт шлихового опробования с аномальным содержанием золота); 3 – разнопорядковые дизъюнктивы (пунктир – предположительные разрывные нарушения). Структурно-вещественные комплексы: T_3n_1 – верхний триас, норийский ярус, нижний подъярус (алевролиты с прослоями песчаников); T_3n_2 – верхний триас, норийский ярус, нижний подъярус (алевролиты темно-серые, плитчатые и массивные); T_3k_{1-3} – верхний триас, карнийский ярус (песчаники и алевролиты в различных пропорциях, с прослоями, линзами и иными включениями)*

Fig. 1. *Geological diagram of the experimental site, made on the basis of geological maps at a scale of 1:200000 (according to [21] and with the authors' updating). The diagram highlights: 1 – dikes of quartz diorites (δCr_1), localized in the field of development of the granitoid intrusion, 2 – gold ore standards ("a" – local endogenous (hydrothermal) ore occurrences; "b" – spot sampling points with anomalous gold content); 3 – disjuncts of different orders (dotted line – supposed discontinuities). Structural-material complexes (SMC): T_3n_1 – Upper Triassic, Norian stage, lower substage (siltstones with sandstone interlayers); T_3n_2 – Upper Triassic, Norian stage, lower substage (siltstones are dark gray, platy and massive); T_3k_{1-3} – Upper Triassic, Carnian stage (sandstones and siltstones in various proportions, with interlayers, lenses and other inclusions)*

Иногда надвиги и взбросы прослеживаются диагонально по отношению к складкам. На пересечении региональных зон геологической трещиноватости северо-западного и северо-восточного простирания развиты в разной степени вскрытые комплексы гранитоидов. С ними связывают формирование оловянной и оловополиметаллической специализации региона, где золоторудное проявление выступает как сопутствующее [22]. Территория опытного полигона прилегает с юга к одному из таких гранитоидных внедрений, пронизывающему средне- и верхнетриасовые СВК, образованные переслаиванием песчаников и алевролитов. На картографической плоскости стратиграфические контакты подчинены в своем простирании элементам разрывной тектоники. Эти элементы формируют в плане пространственно нестационарную и квазипериодическую сеть геологической трещиноватости (рис. 1, *а*). В структуре отмеченной сети наибольшей пространственной корреляцией с золоторудными эталонами обладают дизъюнктивы северо-западного простирания. Данный факт подтверждает правомочность определенных ранее прогнозных экстраполяций. Размещенная на севере, в области U-образного изгиба границ опытного полигона, область внедрения гранодиоритового интрузива определяет как геометрию сопряженного с ней ансамбля дизъюнктивов, так и области разгрузки рудного материала. С областью интрузивного внедрения связываем характер магнитного поля ΔT_a в пределах всей изучаемой площади (рис. 1, *б*) благодаря ферромагнитной фракции, распределенной по локальным областям растяжения в системе трещин, оперяющих интрузив. Разветвленная система геологической трещиноватости, оперяющей интрузив и отчасти испытавшая новейшую активизацию, также порождает дифференцированный образ составляющих дистанционной основы (ДО).

В совокупности можно говорить о правомочности и геологической содержательности совместной интерпретации магнитного поля ΔT_a, дистанционной основы и функционально связанной с ними ЦМР (рис. 1, *в*). Как можно видеть из рис. 1, рудные эталоны отчетливо ни в структуре аномального магнитного поля, ни в структуре геоморфологических аномалий не проявлены, что дополнительно определяет актуальность интерпретационных пересчетов этих геополей.

Обобщая доминирующую методическую и геолого-поисковую составляющие задачи, сформулируем ключевые элементы анализа полевых материалов:

1. Пространственное удаление известных золоторудных эталонов от области интрузивного внедрения и формирование закономерного шлейфа в окрестности этого интрузива удовлетворяют классической модели развития эпитермальных золоторудных месторождений [23].
2. Ассоциация олово-золоторудных проявлений с сульфидами потенциально означает маркирование рудных эталонов ферромагнитной фракцией и, как следствие, решение задачи поиска рудоопределяющих маркеров в структуре магнитного поля ΔT_a и его трансформант.
3. Квазипериодический характер элементов разрывной тектоники пространственно коррелирует с позицией золоторудных эталонов и, возможно, генетически определяет разгрузку золотоносного субстрата. Это позволяет предполагать наличие непосредственно в семействе рудных эталонов закономерного пространственного шага. Данный пространственный шаг теоретически допускает в условиях единой зоны разгрузки рудного вещества экстраполяционные продолжения прогнозных на золото контуров в пределы границ опытного полигона.
4. В отсутствие строгого задания контуров золоторудных эталонов невозможно сформировать эталонную выборку, содержащую отклики в геополях лишь от искомых объектов. Данный факт, определяющий неоцениваемые погрешности распознавания, предполагает комплексирование нескольких прогностических маркеров.

Под неоднократно отмечавшимся понятием «прогнозный контур» понимается замкнутое на картографической плоскости геометрическое множество точек, ограничивающее площадь, много меньшую площади опытного полигона. Это геометрическое множество точек должно содержать прогнозную оценку искомого рудного объекта, полученную на основе распознавания образов, в частности, в форме структурных рудоконтролирующих факторов. Соответственно, понятия «прогнозная область», «прогнозный ореол» и подобные им обозначают площадь внутри прогнозного контура.

Методология прогнозных построений

Согласно постановке задач, требуется реализовать картирование ореолов, перспективных на обнаружение эндогенного (гидротермального) золотосульфидного оруденения в условиях минимума априорной информации [24, 25]. Этот «минимум» означает:

А. ограниченный объем априорных геолого-геофизических признаков (компенсируется набором трансформант, рассмотренных ниже);

Б. малое количество золоторудных эталонов (представлены небольшими рудопроявлениями и данными шлихового опробования, распределенными большей частью на периферии или за пределами площади опытного полигона).

Повторимся: особенность «Б» вынуждает использовать в проекте цифровую ЦМР в комплексе с ДО, определённые за пределами границ опытного полигона, для означенной во введении экстраполяции рудоконтролирующей структуры в пределы этих границ.

Первым элементом методики выступает визуальная экспертиза фактических данных, образованных комплексом ДО+ЦМР+T_a при системном обобщении однонаправленных градиентных зон, локальных протяженных аномалий, цепочек изометричных аномалий, области резкой смены морфологии и амплитудно-частотного состава и увязкой их с рудными эталонами.

Дистанционная основа представлена полутоновым инфракрасным (ИК) каналом с аддитивно наложенным на неё полупрозрачным слоем полутонового образа цифровой модели рельефа. Её первичная обработка включает:

а. повышение общей контрастности за счет нормирования (выравнивания мод) гистограммы распределения яркости [26];
б. поиск краёв протяженных элементов (линеаментов) на основании оператора Собела [27];
в. контрастирование линеаризованных структур на основе трассирования изолиниями выявленных линейных контуров;
г. экспертную генерализацию схем, полученных на шагах «а»–«в», с локализацией линеаментных структур, привязанных к априори заданным рудным эталонам [28].

Переходя к обработке магнитного поля ΔT_a и его трансформант, применяем технологию качественной и количественной интерпретации потенциального сигнала, призванной верифицировать итог морфоструктурного прогноза по ДО:

- верификации и разбраковки результатов дешифрирования дистанционной основы с применением параметрического подхода [15];
- минимизации функциональной связи магнитного поля ΔT_a и локальных форм земного рельефа [29];

- реконструкции образа геоблокового дробления исследуемой площади на основе оценки стационарности магнитного поля ΔT_a [30];
- распознавание образов с обучением на основе формирования эталонной выборки значений геополей с применением модифицированного дискриминантного анализа [31];
- аналитическое продолжение остаточной (после учета рельефа) составляющей T_a с условной плоской поверхности наблюдений в объем горного массива.

В части параметрического дешифрирования геополей воспринимаемое в геологической отрасли как «стандартное» программное обеспечение включает:

- программный комплекс PCI GeoMatica (для прослеживания наиболее контрастных линеаризованных форм в морфоструктуре двумерного геополя);
- программу WinLessa (ориентирована на генерализованные отображения в форме роз-диаграмм. региональных осей синфазности. плотности линеаментов и их локальных нелинейных образов);
- отдельные и в разной степени эффективные подпрограммы к Geosoft Oasis, ENVI и ER Mapper;
- в разной степени эффективные оптические фильтры в программах. подобных CorelDraw под Windows, PhotoArtista-Oil и Paper-Artist под Android.

На фоне указанного математического обеспечения мы обнаружили потребность в применении собственного продукта [14, 30], работающего по понятной нам вычислительной схеме и в условиях выраженной пространственной дискретизации T_a. Немаловажным оказалось картирование посредством собственных программ в разной степени генерализованного геоструктурного образа, содержащего:

- итог трассирования отдельных протяженных геоструктурных осей (в дальнейшем – просто линеаментов без отделения линеаментов. картируемых по геофизическим признакам. от линеаментов. прослеживаемых по геоморфологическим признакам) или семейства концентрических дуговых геоструктурных осей;
- фиксацию обрыва или сдвига в области взаимного пересечения этих осей;
- ранжирование в ансамбле линеаментов по степени контрастности или степени раздробленности (пространственной разнесённости отдельных сонаправленных кластеров).

Алгоритм инициируется прослеживанием в структуре геофизического поля интенсивностью $I(x,y)$ точек экстремума и точек перегиба. после чего вычисляем средний радиус автокорреляции по формуле В.Н. Страхова [14]:

$$\bar{r}_{acf} \approx \sqrt{(r_{acf})_x (r_{acf})_y} = 0,5 \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} I(x,y)dxdy}{\sqrt{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} [I(x,y)]^2 dxdy}},$$

где $(r_{acf})_x$ и $(r_{acf})_y$ – радиусы автокорреляции функции $I(x,y)$ вдоль осей $0x$ и $0y$, соответственно. Величина $r_{acf}/2$ определяет длину отрезка. середина которого совмещается последовательно с каждой точкой экстремума и каждой точкой перегиба геополя, а сами отрезки исходно ориентированы вдоль оси $0y$ (направлением на условный север) дискретной двумерной матрицы $I(x,y)$. Относительно каждой из указанных точек отрезок длиной $L=r_{acf}/2$ вращается с угловым шагом порядка 10°, при этом каждая точка отрезка (x_i, y_i) приобретает при таком повороте новые координаты (x_i', y_i') вида

$$x_i' = (x_i \pm x_0)\cos\varphi + (y_i \pm y_0)\sin\varphi,$$
$$y_i' = (y_i \pm y_0)\cos\varphi - (x_i \pm x_0)\sin\varphi,$$

где φ – угол поворота от 0 до 180 градусов; (x_0,y_0) – координаты середины элементарного отрезка. Если полученные координаты (x_i', y_i') не совпадают с координатами (x_i,y_i) узлов первичной цифровой модели геополя $I(x,y)$, для новых координат интенсивность геополя определяем на основе сплайн-интерполяции:

$$I_i(x') = a_i + b_i(x' - x_{i-1}) + c_i(x' - x_{i-1})^2 + d_i(x' - x_{i-1})^3,$$
$$I_i(y') = \bar{a}_i + \bar{b}_i(y' - y_{i-1}) + \bar{c}_i(y' - y_{i-1})^2 + \bar{d}_i(y' - y_{i-1})^3$$

с последующим усреднением двух значений интенсивности, где $x' \in [x_{i-1}, x_i]$ и $y' \in [y_{i-1}, y_i]$; a_i, b_i, c_i, d_i, а также $\bar{a}_i, \bar{b}_i, \bar{c}_i, \bar{d}_i$ – коэффициенты кубических сплайнов. определяемые из дополнительных условий. Для каждого угла φ поворота вычисляем среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma(\varphi) = \sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{n}(I(x_i', y_i') - \bar{I})}{n-1}},$$

где n – общее количество точек, умещающееся вдоль любого элементарного отрезка. вращающегося относительно точек экстремума I_{extr} скалярного поля $I(x,y)$; $\bar{I}$ – среднее значение поля $I(x',y')$, вычисляемое вдоль всей длины элементарного отрезка при данном угле φ его поворота. Итогом алгоритма выступает расчет для каждой точки экстремума и точки перегиба двумерной матрицы геофизического сигнала $I(x,y)$ дисперсионного функционала $\sigma(\varphi)$, глобальный минимум которого отвечает оптимальному азимуту φ простирания элементар-

ного отрезка вдоль оси простирания аномалии геополя либо вдоль оси простирания зоны градиентного перепада его значений. Этот же дисперсионный функционал применяется при дальнейшей генерализации [30]. Для подтверждения трассируемых геоструктурных элементов по значимо дискретизированному геофизическому полю применяем пересчет данного поля в параметр кривизны виртуальной поверхности (здесь – T_a). Отрицательная кривизна, отражаемая в итоговых схемах чёрно-серым тоном, указывает на антиформу в структуре отмеченной виртуальной поверхности поля. Параметр кривизны представлен следующим соотношением [32]:

$$K=\frac{\left[\begin{array}{l}\left(\frac{\partial^2 T_a}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial T_a}{\partial x}\right)^2+\\ +2\left(\frac{\partial^2 T_a}{\partial x\partial y}\right)\left(\frac{\partial T_a}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial T_a}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial^2 T_a}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial T_a}{\partial y}\right)^2\end{array}\right]}{\alpha\beta^{3/2}},$$

$$\alpha=\left(\frac{\partial T_a}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial T_a}{\partial y}\right)^2,\ \beta=1+\alpha.$$

Бинаризация итоговой схемы изолиний параметра K при исключении из этой схемы образа самих изолиний даёт квазинепрерывный образ геоструктурных осей и сдвиговую кинематику по их плоскостям. Очевидно, помимо взаимной верификации результатов параметрического дешифрирования, полученных перечисленными подходами, конечный геоструктурный образ должен корреспондироваться с априорной геологической основой на рис. 1, *а*.

Дальнейшие трансформации магнитного поля ΔT_a имеют смысл при минимизации парной корреляции T_a и ЦМР для редукции воздействия на структуру поля ΔT_a локальных и, возможно, экзогенных форм земного рельефа R. Здесь вычисляем коэффициент парной корреляции между аномальным магнитным полем и полем абсолютных высот рельефа земной поверхности. Редуцирование функциональной зависимости между T_a и локальными формами земного рельефа R опирается на линейную аппроксимацию $T_a=a_1R+a_2$, согласно которой для любого значения R вычисляем составляющую магнитного поля δT_a, обусловленную локальными формами рельефа R. Вычитание δT_a из фактических данных поля ΔT_a определяет нулевой коэффициент парной корреляции между остаточным магнитным полем $(T_a)_{ост}$ и R, а также поворот линейной зависимости $T_a=f(R)$ такой, что её график оказывается параллельным оси абсцисс R, то есть имеем δT_a=const. На основе $(T_a)_{ост}$ выполняем расчет геоблоковой структуры полигона в параметр пространственной стационарности при численной реализации свертки в круговом окне, радиус которого равен среднему радиусу автокорреляции [14]:

$$r_{acf}(x_j,y_k)=\frac{\left(0.5\sum_{i=j-\bar{r}_{acf}}^{j+\bar{r}_{acf}}\sum_{m=k-\bar{r}_{acf}}^{k+\bar{r}_{acf}}\left((T_a)_{ост}(x_i,y_m)\cdot\Delta x\cdot\Delta y\right)\right)}{\sqrt{\sum_{i=j-\bar{r}_{acf}}^{j+\bar{r}_{acf}}\sum_{m=k-\bar{r}_{acf}}^{k+\bar{r}_{acf}}\left(\left[(T_a)_{ост}(x_i,y_m)\right]^2\cdot\Delta x\cdot\Delta y\right)}},$$

где j и k – номер столбца и строки двумерной матрицы цифровой модели магнитного поля ΔT_a. Под стационарностью сигнала понимаем неизменность его амплитудно-частотного состава, что, собственно, и отражает параметр r_{acf}: он вычисляется по амплитудным показателям сигнала и имеет геометрический смысл пространственной протяженности его аномалий. Области малой изменчивости параметра r_{acf}, вычисленного на основе локальной выборки $(T_a)_{ост}$ в скользящем окне радиуса $\bar{r}_{acf}$ маркируют позицию отдельного геоблока. Градиентные зоны в схеме изолиний параметра радиуса автокорреляции определяем как границы геоблоковых структур. Они способны верифицировать геоструктурные элементы, трассированные на стадиях дешифрирования ДО и T_a. Эти градиентные зоны истолковываем как элементы глубинной разрывной тектоники (составляющие ГДЗ).

Связь прогнозной составляющей проекта с параметрическим распознаванием образов предполагает учет специфических условий: дефицита эталонных объектов (малое их число и малодостоверные их контуры) и незначительное количество первичных признаков (ЦМР и $(T_a)_{ост}$). Малое число первичных признаков компенсируется получением по рельефу и остаточной составляющей поля ΔT_a трансформант, обеспечивающих представительное описание морфологии ЦМР и $(T_a)_{ост}$: модуля вектора горизонтального градиента, вертикальной производной, азимута простирания изолиний, плотности линеаментов, плотности центров концентрации напряжений. Если модуль вектора горизонтального градиента элементарно считается на основе приращения конечных разностей в картографической плоскости, то для вычисления вертикальной производной прибегаем к алгоритмизации формулы А.А. Логачёва:

$$\partial f/\partial z=\int_0^\infty[f(0,0)-\bar{f}(\rho,0)]\rho^{-2}d\rho.$$

Здесь интегрирование реализуется в пределах кольцевой палетки радиуса ρ, скользящей по картографической плоскости, с оценкой средней величины геофизического сигнала $\bar{f}$ в различных кольцевых секторах этой палетки. Азимут простирания изолиний вычисляется по тому же алгоритму, что и

азимут простирания элементарного линеамента, с той лишь разницей, что в случае определения азимута изолиний этот алгоритм применим к каждой точке двумерной матрицы ЦМР и $(T_a)_{ост}$. Поле плотности линеаментов истолковывается как маркер степени раздробленности (проницаемости) горного массива [33] и опирается на соотношение вида:

$$\Gamma_\Sigma = \frac{\sum_{i=j-R/2}^{j+R/2-1} \Gamma_i}{R}$$

$$\text{при } \Gamma_i = \begin{cases} 1, \text{ в случае вершины линеаметра} \\ \quad \text{в } i\text{-м узле матрицы;} \\ 0, \text{ в противном случае,} \end{cases}$$

где Γ_i – число вершин элементарных линеаментов, попадающих в пределы скользящего окна радиуса R, выбираемого из критерия $R \approx \bar{r}_{acf}$. Наконец, концентраторы напряжений являют собой маркер дискордантных структур, играющих рудоконтролирующую роль, и оценивают локальные участки резкой смены простирания изолиний геофизического сигнала. Расчет позиции концентратора выполняется в скользящем крестообразном окне, для каждого положения которого подсчитываем число изолиний μ и η, пересекающих наружный контур субмеридионального и субширотного прямоугольника окна, соответственно. Логарифмы данных чисел определяют количество информации о наличии аномалии скалярного геополя соответствующего простирания [13]:

$$J_{inf} = (\ln(\mu) + \ln(\eta))(\ln(\eta) / \ln(\mu)),$$

величина которой присваивается центру крестообразной палетки. Оценке подлежат максимумы параметра J_{inf}, определяющие позицию центра дискордантной структуры. Указанный набор признаков применяется далее в дискриминантном анализе:

- по каждому признаку реализуется стандартизация (нормирование при вычитании из каждого значения признака его среднего значения с последующим делением на среднеквадратическое отклонение);
- в малой окрестности эталонов отбираются значения геолого-геофизических признаков, формирующих первое облако рассеивания эталонных измерений в многомерном пространстве признаков (группу А);
- организуется скользящее окно, размером порядка среднего размера эталонной области, для каждой позиции которого формируем второе облако рассеивания текущих измерений в многомерном пространстве признаков (группа В);
- для групп А и В вычисляются: вектор среднего группы, вектор разностей средних (между группами А и В), исправленная матрица сумм квадратов (по каждой группе), ковариационная матрица объединенной выборки (по группам А и В), обращение ковариационной матрицы объединенной выборки;
- на основе перечисленных матриц выводим дискриминантную линейную функцию (гиперплоскость в многомерном признаковом пространстве, разделяющую группы А и В);
- на основе критерия Фишера (сопоставления его вычисленного и табличного значений при заданном числе степеней свобод) для полученной дискриминантной функции принимается решение о подобии групп А и В либо об их различии. В первом случае координаты центра скользящего окна записываются в отчетный файл, а во втором случае игнорируются.

Основной проблемой классического дискриминантного анализа «α»–«ζ» выступает допущение об однородности эталонной и произвольной рабочей выборок, что в общем случае несправедливо. Поэтому в нашем проекте подход модифицирован [33]: эталонная выборка группы А разделяется на несколько подвыборок традиционным методом К-средних [34]. После этого алгоритм дискриминантного анализа применяется к сравнению произвольной рабочей выборки группы В, отбираемой в скользящем окне, и каждой из подвыборок эталонной группы А.

Переходя к количественной интерпретации магнитного поля ΔT_a, подчеркнем вовлечение в неё исключительно его остаточной составляющей:

- пересчет вниз в трехмерном случае корректно осуществлять с условной плоской поверхности наблюдений, поскольку итог пересчета ориентирован на отнесение отфильтрованной составляющей потенциального поля к горизонтальному срезу горного массива при детерминированной глубинности среза;
- доминирующий максимум в структуре ΔT_a, нивелирующий прочие его особенности и связанный с влиянием гранодиоритового интрузива, исключался нами из рассмотрения на основании отбраковки по стандартному критерию 3σ.

Собственно пересчет вниз опирается на последовательность операций (по мере роста глубины пересчета) [14, 29, 30]:

I. Пересчет ΔT_a в спектр Фурье S: $S(\omega,H_1)=\Im(\Delta T_a(x,H_1))$ при глубине наблюдений $H_1=0$. Здесь ω – пространственная частота, x – пространственная координата; $\Im$ – прямое преобразование Фурье.
II. Контрастирование спектральных гармоник, относящихся к глубине аналитического продолжения H_2 магнитного поля:

$$S(\omega,H_2)=S(\omega,H_1=0)\exp(|\omega|H_2);$$

III. Пересчет преобразованного спектра Фурье в предметную плоскость с получением образа магнитного поля ΔT_a для фиксированной глубины пересчета H_2:

$$\Delta T_a(x,H_2)=\Im^{-1}(S(\omega,H_2)),$$

где $\Im^{-1}$ – обратное преобразование Фурье.

IV. Вычитание из исходного магнитного поля $\Delta T_a(x, H_1=0)$ образа поля $\Delta T_a(x, H_2)$:

$$\Delta T_a(x,H>H_2)= \Delta T_a(x,H_1=0)-\Delta T_a(x,H_2)$$

с переходом на втором цикле пересчета к п. I при замене $\Delta T_a(x, H_1=0)$ на $\Delta T_a(x, H_1>H_2)$.

На третьем и последующих циклах пересчета выполняется та же операция возврата к п. I с заменой $\Delta T_a(x,H_j)$ на $\Delta T_a(x,H>H_{j+1})$ при $H_{j+1}>H_j$. В итоге пересчета на каждом из разноглубинных горизонтальных сечений трехмерной блок-диаграммы горного массива имеет место схема распределения значений узкополосной компоненты поля ΔT_a. В задачах рудного прогноза такой пересчет:

- реализует узкополосную фильтрацию сигнала;
- относит выделенную его компоненту к детерминированной глубине;
- потенциально способен локализовать узкий класс малоконтрастных аномалий магнитного поля, детектирующих проявление ферромагнитной фракции, ассоциируемой с искомым рудным объектом.

Окончательно прогнозные ореолы, отвечающие каждому из вычисленных маркеров, оцифрованы нами с учетом пространственной сетки, к которой привязаны все геолого-геофизические признаки. Узлу этой сетки, попадающему в границы детерминированного прогнозного ореола, присваивается единица, а прочим узлам сетки присваивается ноль. Так появляется возможность, избегая визуального сопоставления пространственных схем прогнозных маркеров, рассчитать вероятность проявления объектов, подобных эталонным. Вероятность определяется как частота попаданий конкретной точки исследуемой площади в пределы прогнозных ореолов, отнесенная к общему числу этих ореолов.

Результаты применения методики прогноза

При реализации пунктов «а»–«г» методики дешифрирования ДО в пределах границ опытного полигона некоторая хаотичность итогового геоструктурного образа связана с отмеченным выше малым числом золоторудных эталонов, вовлеченных в анализ (рис. 2, А).

Применение отмеченных выше трансформант дистанционной основы по увеличенной площади даёт более контрастный для линеаментного дешифрирования образ. Результат его экспертной генерализации (рис. 2, Б) отражает квазипериодический характер границ геоблоковых зон. Существование вдоль геоблоковых границ (геоструктурных осей) детерминированного шага в локальной группе соосных золоторудных эталонов допускает прогноз позиции перспективных объектов на расстоянии одного пространственного шага от крайнего в группе эталона (экстраполяцию). Отмеченные «перспективные объекты» определяются зонами повышенной проницаемости горного массива, генетически связанными с пересечением (дискордантными областями) разновозрастных и разноориентированных ГДЗ. Геодинамические зоны маркируются линеаментными структурами, прослеживаемыми параметрическим и экспертным способами. Дискордантные области верифицируем максимумами параметра J_{inf}, а также максимумами поля плотности линеаментов. В соответствии с подходом Орлова–Милая, нашедшим свое подтверждение на десятках рудных объектов в платформенных и в складчатых обстановках, выделено пять дискордантных областей (рис. 2, В; № 4 в условных обозначениях), размещенных относительно эталонных (рудных) объектов на расстоянии одного шага вдоль фиксированной геоструктурной оси.

Переходя к обработке магнитного поля ΔT_a выполняем оценку коэффициента парной корреляции $r_{(\Delta T_a,\ ЦМР)}$ между ΔT_a и ЦМР. В данном случае в пределах всей площади опытного полигона: $|r_{(\Delta T_a,\ ЦМР)}|=0{,}1<0{,}7$, что означает наличие слабовыраженной линейной связи между аномальным магнитным полем и локальными формами земного рельефа. В скользящем окне величина $|r_{(\Delta T_a,\ ЦМР)}|$ варьировалась от 0,1 до 0,85. В обеспечение отсутствия означенной функциональной зависимости выводим линейную функцию связи магнитного поля и ЦМР для каждой позиции скользящего окна, внося поправку δT_a в значения магнитного поля, относящиеся к центру этого окна. Итоговую остаточную составляющую магнитного поля применяем для разбраковки линеаментного дешифрирования ДО. Здесь дискретное поле линеаментов, вычисленных по остаточной составляющей $(T_a)_{ост}$, накладывались на полутоновую схему параметра кривизны K (рис. 2, В), что позволило представительно закартировать рудоконтролирующую структуру (рис. 2, Г) в границах опытного полигона.

Концентрируясь на анализе тонкой структуры $(T_a)_{ост}$ и ЦМР, расширим набор первичных признаков за счет перечисленных выше трансформант, включая пересчеты в радиус автокорреляции, в вертикальную производную и в параметр кривизны K. В комплексе эти трансформанты позволяют локализовать контрастные аномальные зоны. Они оказываются пространственно коррелируемыми как с известными рудными эталонами, так и с ансамблем прогнозных областей, локализованных методом экстраполяции.

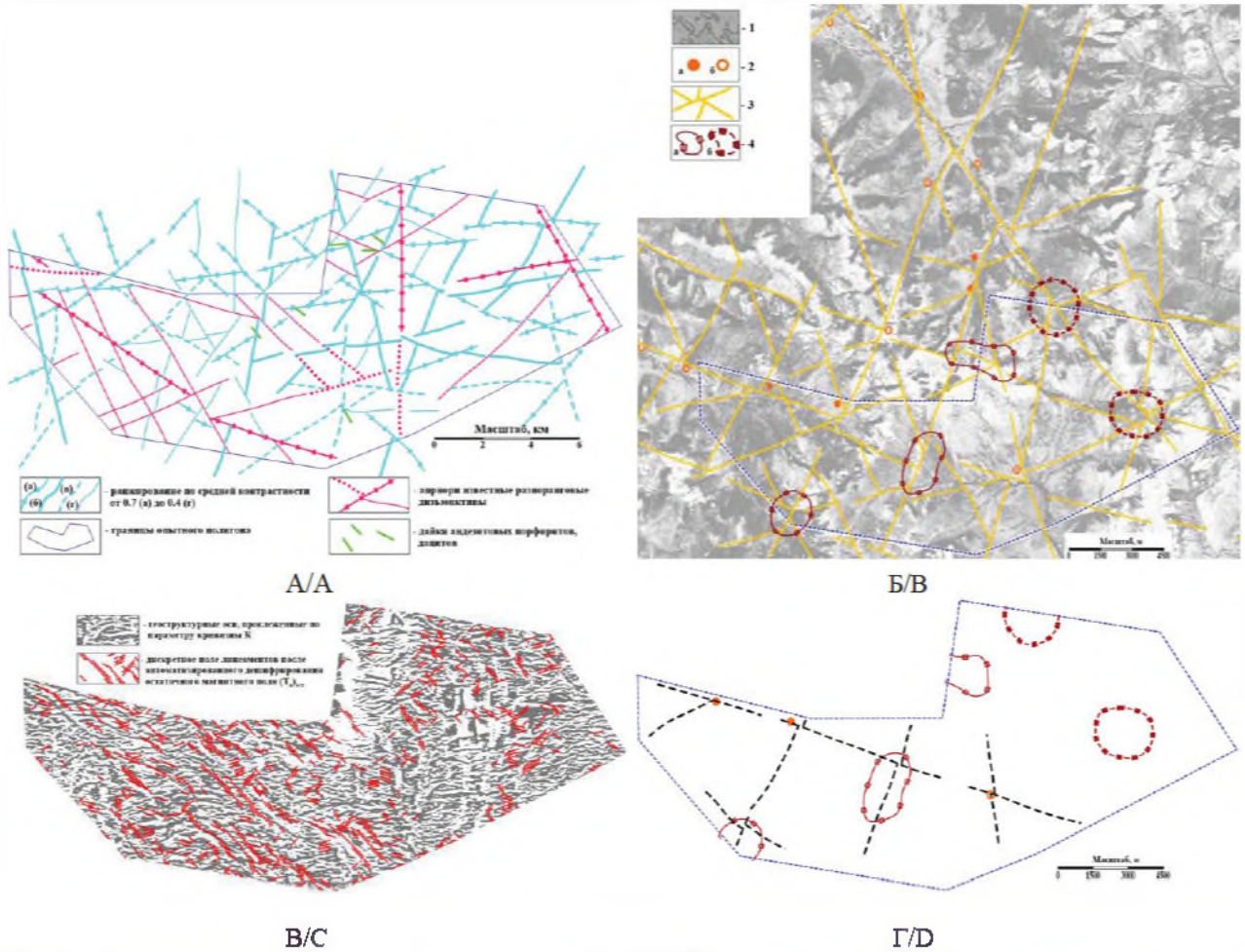


Рис. 2. *Геоструктурная реконструкция по комплексу T_a+ДО+ЦМР с экстраполяцией рудных эталонов и трассированием рудоконтролирующей структуры в пределы опытного полигона: А) первичное дешифрирование ДО; Б) генерализованная рудоконтролирующая структура посредством комплексирования ДО и ЦМР за пределами опытного полигона (1 – дистанционная основа (ИК-канал); 2 – рудные эталоны (рис. 1); 3 – структура с рудоконтролирующими узлами (дискордантными областями); 4 – золотоперспективные контуры в окрестности этих узлов ((а) представительные; (б) непредставительные); В) автоматизированная реконструкция геоструктурных осей по $(T_a)_{ост}$; Г) итоговая рудоконтролирующая структура (черный пунктир) на фоне рудных эталонов и прогнозных контуров, полученных методом экстраполяции*

Fig. 2. *Geostructural reconstruction on the base of complex T_a+DO+DEM with the extrapolation of reference ore occurrences (ROO) and tracing the ore-controlling structure within the experimental site: A) primary decoding of remote sensing data, RSD (IR-band); B) generalized image of ore-controlling structure based on combination of RSD and DEM outside the boundaries of the experimental site (1 – IR band of RSD; 2 – ROO (Fig. 1); 3 – structure with ore-controlling nodes (discordant areas); 4 – gold-prospective contours in vicinity of these nodes (a – representative; b – unrepresentative)); C) automated reconstruction of geostructural axes on the base of $(T_a)_{res}$; D) final ore-controlling structure (black dotted line) according to positions of ROO and forecast contours derived by extrapolation*

Аномальные зоны маркируются полосовыми образованиями, простирания которых варьируют с субширотного до северо-западного. Наблюдаем подчиненность «полосовых образований» рудоконтролирующей структуре, закартированной при дешифрировании ДО и верифицированной на стадии дешифрирования $(T_a)_{ост}$ (рис. 3, *а*).

Дополнительно имеем корреляцию золоторудных эталонов с периферией циркоидных образований, радиус которых варьирует от 1,5 до 2,0 км. Циркоидные структуры контрастно отображаются по результатам подбора геоблокового образа исследуемой площади (рис. 3, *б*) на основе пересчета $(T_a)_{ост}$ в параметр r_{acf}. Данный факт говорит о специфической зональности в пространственном распределении намагниченных разностей, встречающейся при гидротермальных процессах замещения. Эти процессы реализуются поэтапно согласно системе периферических трещин скола и отрыва, оперяющих область интрузивного внедрения, что и даёт плановый образ кольцевого образования [16, 23]. Распределение параметра r_{acf} (x, y) сведено

к пространственным ореолам так, чтобы они захватывали как золоторудные эталоны, так и перспективные области, локализованные методом экстраполяции. Неудовлетворение данному требованию определяло вариацию размеров скользящего окна относительно величины $\bar{r}_{acf}$.

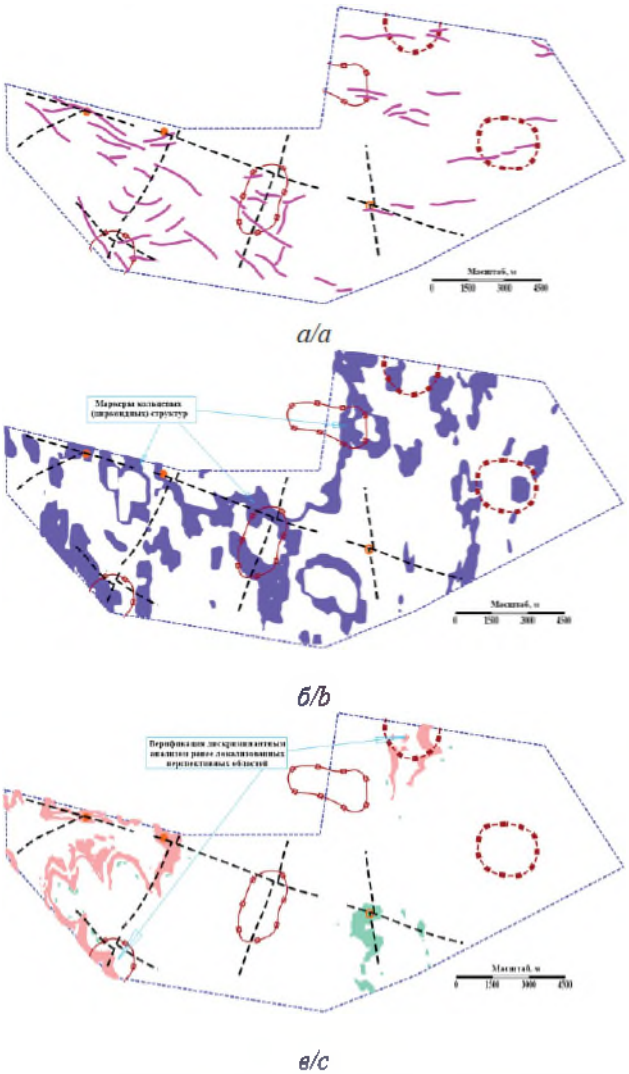


Рис. 3. *Трансформанты прогностического характера: а) полосовые магнитные аномалии (розовые линии), коррелируемые с рудными эталонами и ранее локализованными перспективными областями (рис. 2, Г); б) зоны пространственной стационарности $(T_a)_{ост}$ отмечены синим; в) распознавание образов с обучением на основе модифицированного дискриминантного анализа по рудным эталонам двух типов (им отвечают розовые и зеленые ореолы)*

Fig. 3. *Transformants of a prognostic nature: a) strip magnetic anomalies, correlated with ROO and promising areas, previously located; b) area of spatial stationarity of $(T_a)_{res}$; c) pattern recognition with training based on modified discriminant analysis and two kinds of reference ore occurrences (different ROO correspond to pink and green forecast areas)*

По рис. 3, *б* можно допустить отнесение эталона в центральной части изучаемой площади к другому классу, по сравнению с золоторудными эталонами на северо-западном её фланге. Потому в рамках распознавания образов с обучением подготовлены две эталонные выборки для формирования двух типов прогнозных ореолов. Морфология этих ореолов, равно как и степень зависимости их друг от друга, составляют суть последующего численного эксперимента. Как отмечалось, эталонные и рабочие выборки сформированы на основе $(T_a)_{ост}$ и ЦМР при расширении размерности признакового пространства за счет их трансформант. Дистанционная основа в анализ не вовлекалась на данном этапе исследований для минимизации влияния экзогенных факторов. По результатам распознавания на основе модифицированного дискриминантного анализа (рис. 3, *в*) можно видеть верификацию части перспективных областей, ранее закартированных на южном и на северном флангах исследуемой площади. Прогнозные ореолы первого класса, отвечающие золоторудным эталонам на северо-западном фланге этой площади, и прогнозные ореолы второго класса, отвечающие золоторудному эталону в центре опытного полигона, формируют узколокализованные площадные распределения с малыми взаимными перекрытиями.

Завершаем наши построения количественной интерпретацией остаточной составляющей магнитного поля: применяем алгоритм в рамках стадий I–IV по получению трехмерного параметрического образа горного массива. Итоговая трехмерная блок-диаграмма горного массива содержит горизонтальный срез на глубине порядка 400 м (рис. 4, *а*), где проявлено семейство локальных полосовых аномалий узкополосной составляющей $(T_a)_{ост}$. Часть этих аномалий пространственно совпадает с центральным и западными золоторудными эталонами (рис. 2, Г). Окончательно всего в проекте на основе интерпретационных пересчетов нами выведено семь прогнозных на золоторудное проявление признаков, прогнозные области по каждому из которых подвергнуты бинарной оцифровке (1 – в пределах прогнозных областей, 0 – за их пределами). Вычисляем частоту попадания отдельной точки двумерной матрицы в полученные прогнозные ореолы с отнесением частоты к числу прогнозных признаков, равному семи. Значимыми представляются локальные вероятностные пики от 0,3, что отвечает единовременному попаданию точки двумерной матрицы в два и более прогнозных ореола различного физического содержания. Таковых вероятностных пиков насчитывается порядка десяти (рис. 4, *г*). Причем число вероятностных пиков, рекомендованных к первоочередной детализационной заверке, подлежит оптимизации на основе гео-

химической съемки. Здесь требуется учитывать, что золоторудные эталоны, равно как и перспективные вероятностные аномалии, тяготеют к периферии полиметаллически-оловорудного узла и к сопряженному с его контуром касситеритовому ореолу рассеяния.

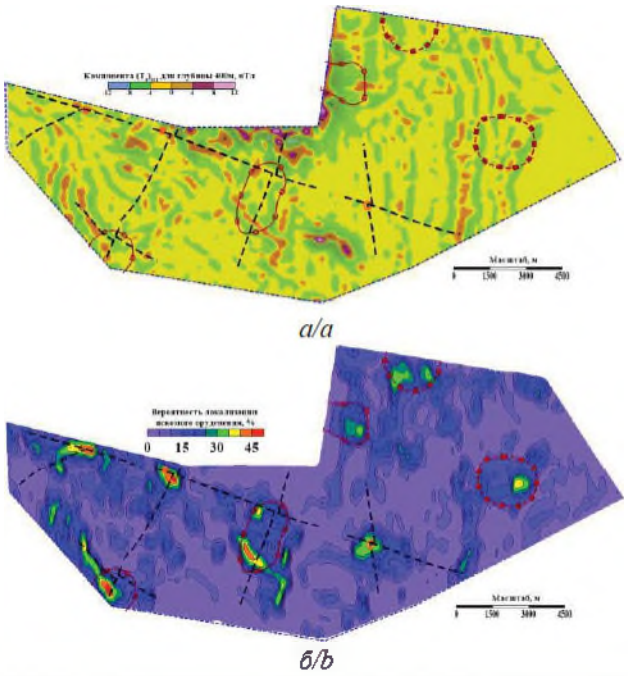
Обсуждение результатов

Проблема доразведки (здесь – Баягского рудного поля) и опережающего прогноза эндогенного оруденения в условиях минимума априорной геолого-геофизической информации при крупномасштабных оценках относится к одному из основных типов производственных задач разведочной геофизики. Решение этой проблемы удовлетворяет распоряжению Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р, определяющему стратегию развития минерально-сырьевой базы страны до 2035 г. Средствами указанного решения выступают, в том числе, реинтерпретация архивных материалов и системная интерпретация актуализированных данных. Достоверность конечного результата реинтерпретации и интерпретации должна определяться:

- применением геоданных на разных масштабных срезах;
- комплексированием геоданных различного генезиса;
- применением единой критериальной основы для прогноза при анализе гетерогенных геоданных в рамках их качественного и количественного истолкования.

Рассмотренные в настоящей статье исследования удовлетворяют всем перечисленным критериям, благодаря привлечению к анализу магнитного поля ΔT_a итогов интерпретации ДО и ЦМР. Последние два признака, строго говоря, относятся к объектам оценки геоморфологии, оперирующей преимущественно эмпирическими классификациями и визуальными методиками. Поэтому адаптация стандартных методов интерпретации геофизических полей к истолкованию разномасштабных геоморфологических данных определяет выраженную научную новизну нашего проекта.

В системе методов интерпретации основным акцентом выступает минимизация экспертного (визуального) участия. Эта минимизация обеспечивается авторскими алгоритмами: линеаментного анализа, районирования, пересчета первичных геополей в систему трансформант, аналитического продолжения $(T_a)_{ост}$ в нижнее полупространство, а также распознавания образов. Применение означенных алгоритмов верифицируется стандартным математическим обеспечением и ориентировано на формирование набора наглядных картографических схем, визуальное обобщение которых носит очевидный характер. Подспорьем прогнозных оценок на каждой стадии пересчетов выступает, прежде всего, наличие нескольких золоторудных эталонов, а также апробированные гипотезы о квазипериодичности рудоконтролирующей структуры. Распознавание образов с обучением верифицировало отмеченные гипотезы. Представительность конечного прогноза обеспечивается как отмеченными ранее принципами (разномасштабности оценок, комплексирования данных и методов интерпретации, применения качественной и количественной интерпретации), так и сведением ансамбля накопленных прогнозных маркеров к вероятностной оценке.



а/a

б/b

Рис. 4. *Верификация позиции локальных аномальных зон: а) схема образа $(T_a)_{ост}$ для глубины 400 м с локализацией семейства полосовых аномалий, коррелируемых с золоторудными эталонами и перспективными областями; б). итоговая схема распределения вероятности обнаружения рудных объектов*

Fig. 4. *Verification of the position of local anomalous zones: a) image $(T_a)_{res}$ diagram for a depth of 400 m with localization of a family of band anomalies correlated with gold standards and promising areas identified by the extrapolation method; b) final predictive scheme for the distribution of the probability of detecting objects similar to the reference ones*

Для картографической схемы распределения вероятности обнаружения рудных объектов, подобных эталонному (рис. 4, *б*), представительным полагаем оконтуривание максимумов этой вероятности, отвечающей наложению двух и более перспективных ореолов. Стоит принимать во внимание

элемент условности в этих вероятностных оценках, вычисляемых в предположении равной прогнозной значимости каждого из закартированных ранее прогнозных маркеров. Допускаем, что данная представительность, формально задаваемая в виде веса отдельного маркера, разная. Тогда следует сильнее сужать перспективные площади, выделяя часть максимумов поля вероятности, отвечающую наложению трёх и более перспективных ореолов. В нашем случае перечисленные критерии означают картирование контуров вероятностных максимумов на уровне 0,3–0,4 и более. Это даёт конечное семейство прогнозных участков, предлагаемых для постановки детализационных геолого-геофизических работ под планирование заверочного бурения [14, 35]. Аспект заверки реализованного прогноза решён в представленном проекте за счет данных геохимии: учитывая специализацию региона, оперируем ореолами рассеяния олова и полиметаллов. Как отмечалось, существует пространственная корреляция, выраженная в распределении золоторудных эталонов по периферии полиметаллическо-оловорудного района. Данная периферия маркируется комплексной геохимической аномалией, к флангу которой приурочен исследуемый участок. Согласно модели эпитермальных золоторудных образований [23], взаимосвязь полиметаллических ореолов рассеяния с областями разгрузки золотоносного материала носит не только статистический, но и генетический характер. Он функционально определяется термодинамическими условиями миграции рудоносного раствора и разгрузки рудного компонента на потенциальных барьерах. Соответственно, вероятностные максимумы, картируемые на уровне 0,3–0,4 и более, имеют выраженную прогнозную значимость именно при попадании на периферию полиметаллическо-оловорудного района (рис. 5): таковых максимумов выявлено шесть, и все они сконцентрированы в центральной, северной и северо-западной частях опытного полигона.

Заключение

В выполненном исследовании представлен завершенный результат применения технологии геоструктурного прогноза в форме комплексных геолого-геофизических интерпретационных оценок областей, перспективных на выявление золотосульфидных рудопроявлений. Прогноз выполнен на основе семейства математически и физически независимых качественных и количественных параметров. Данный прогноз верифицирован корреляцией локализованных перспективных объектов с контуром комплексной геохимической аномалии. Основой прогнозной составляющей, помимо системного применения апробированных и авторских алгоритмов качественной и количественной интерпретации потенциального и непотенциальных геополей, выступают две геологические модели. Одна из них – модель гидротермального золотосульфидного рудообразования [16, 23], другая – корреспондируемая с первой моделью парадигма развития в неравновесном и расслоенном горном массиве квазипериодических дизъюнктивных и пликативных дислокаций. Если первая модель носит качественный характер и на сегодняшний день в различных толкованиях активно применяется в прикладной геологии, то вторая модель спорна.

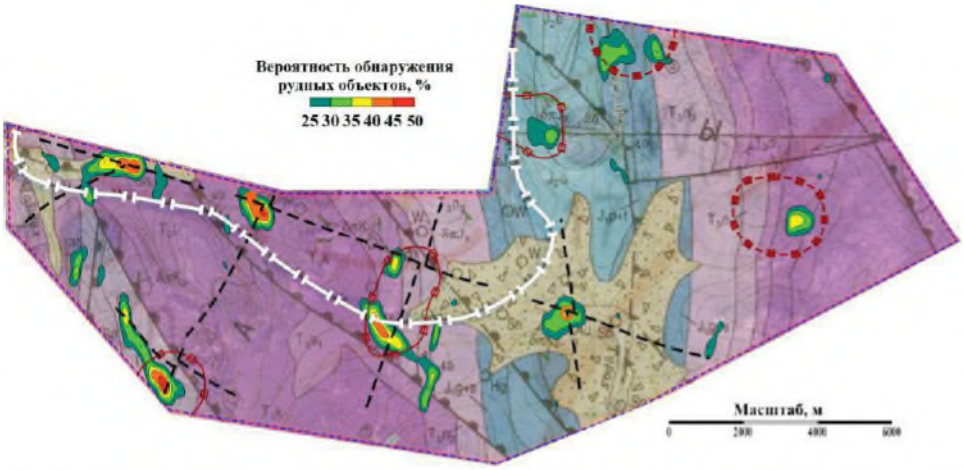


Рис. 5. *Совмещение перспективных областей, выявленных методом экстраполяции (коричневые контуры), с вероятностными аномалиями (рис. 4, б), детальной геологической основой и контуром полиметаллическо-оловорудного района (белый пунктир – по [20]). Пояснения к геологической основе – рис. 1, а. Метод экстраполяции – рис. 2, Г*

Fig. 5. *Combination of promising areas, identified by extrapolation (brown contours) with probabilistic anomalies and the outline of polymetallic-tin ore region (white dotted line – according to [20]). Explanation to geological scheme is on Fig. 1, a. Extrapolation method is given on Fig. 2, d*

Во-первых, основной компонент второй модели (о квазипериодических структурах) относится, скорее, к универсальным физическим аналогиям, чем к физико-геологическим моделям. Во-вторых, означенная физическая аналогия используется как упрощенное (вплоть до аналитического представления) обобщение общеизвестного эмпирического факта пространственной регулярности в семействе гомогенных геологических неоднородностей без глубокого генетического обоснования этой регулярности. В развитие прогнозных оценок одним из способов данного обоснования выступает применение верифицированной модели сдвиговых геодинамических зон с сопряженными трещинами скола и отрыва [16]. Отличаясь периодическим проявлением вдоль сдвиговой зоны, эти трещины характеризуются локальными областями растяжения, с которыми связываем потенциальные области разгрузки рудосодержащего субстрата.

Вдобавок к генетическим моделям рудогенеза, в системной реализации интерпретационных алгоритмов важную роль играет поправка δT_a, вносимая в T_a за локальные формы земного рельефа. Статистический характер δT_a, опирающийся на линейную аппроксимацию зависимости T_a от ЦМР, не противоречит решению проблемы дальнейшего совместного анализа двух независимых признаков в виде ЦМР и $(T_a)_{\text{ост}}$. Тем не менее примененный тезис об аналогии между внесением δT_a и приведением T_a к условной горизонтальной поверхности требует в перспективе более глубокого изучения. Элементом этого изучения можно назвать решение прямой задачи теории потенциала с сопоставлением морфологии первичного сигнала при произвольном рельефе и остаточного сигнала при аналитической редукции наблюдений к плоскости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bian J., Wang X., Gao S. Experimental aeromagnetic survey using a rotary-wing air-craft system: a case study in Heizhugou, Sichuan, China // Journal of Applied Geophysics. – 2021. – Vol. 184. – P. 104245. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2020.104245.
2. Гоглев Д.А. Маловысотная аэромагнитная съемка с применением беспилотных воздушных систем на базе квадрокоптера в археологии // Геопрофи. – 2018. – Т. 6. – С. 20–22.
3. Опыт ГК «Геоскан». Создание высокоточной трехмерной модели Тульской области / В.Ф. Солошенко, Е.В. Гринько, М.В. Курков, Н.Р. Суздальцев // Геопрофи. – 2018. – Т. 2. – С. 10–14.
4. Инновационная аэромагнитная съемка с применением беспилотного летательного аппарата при поисках рудных месторождений в Казахстане / П.Н. Коврижных, Д.О. Кожамсугиров, С.Н. Кожевников, Д.В. Макаров, Д.Я. Капштан // Геология и охрана недр. – 2017. – Т. 4. – С. 34–42.
5. Кремчеев Э.А., Данилов А.С., Смирнов Ю.Д. Состояние метрологического обеспечения систем мониторинга на базе беспилотных воздушных судов // Записки горного института. – 2019. – Т. 235. – С. 96–105. DOI: 10.31897/pmi.2019.1.96.
6. Pashkevich M.A., Danilov A.S., Matveeva V.A. Remote sensing of chemical anomalies in the atmosphere in influence zone of Korkino open pit coal mine // Eurasian mining. – 2021. – Vol. 1. – P. 79–83.
7. Blischenko A.A., Gusev V.N. Anovar of errors in surveying photogrammetric measurements of mountain objects with the help of un-manned aerial vehicles // International science and technology conference "Earth science" IOP Conference series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 720. – P. 012103. DOI: 10.1088/1755- 1315/720/1/012103.
8. Ermolin E.Y. UAVs aeromagnetic survey data interpretation results from the Asachinsky area (Kamchatka) in order to predict ls-epithermal Au-Ag deposits // Engineering and Mining Geophysics. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1–7. DOI: 10.3997/2214-4609.202152155.
9. Критерий оценки корректности применения технологии микролевелинг при обработке данных авиамагнитной съемки БПЛА «Геоскан Геофизика» / Е.Ю. Ермолин, Д.А. Мелешкина, Д.О. Погосян, Н.П. Сенчина, Д.А. Фельдман // Инженерная и рудная геофизика. – 2021. – Т. 2021. – С. 128–128. DOI: 10.3997/2214-4609.202152147.
10. Кац Я.Г., Полетаев А.И., Румянцева Э.Ф. Основы линеаментной тектоники. – М.: Недра, 1986. – 140 с.
11. Тверетинова Т.Ю. Линеаменты как отражение структурного каркаса литосферы (линеаменты – разломы или фантомы?) // Альманах Пространство и Время. – 2013. – Т. 4. – С. 1–8.
12. Купцова О.В. Дешифрирование разломов юго-западной части острова Сахалин // Вестник СГУТиТ. – 2022. – Т. 27. – С. 52–60. DOI: 10.33764/2411-1759-2022-27-1-52-60.
13. Up-to-date block structure of Central Asia in geophysical fields / Yu.G. Gatinsky, T.V. Prokhorova, D.V. Rundquist, G.L. Vladova // Альманах Пространство и Время. – 2013. – Т. 4. – С. 7–7.
14. Петров О.В. Внутренние гравитационное волны Земли и нелинейные палеогеодинамические диссипативные структуры // Доклады Академии наук. – 1992. – Т. 326. – С. 323–326.
15. Petrov O.V. The Earth's dissipative structures: fundamental wave properties of substance. – New York: Springer International Publ., 2019. – 270 p. DOI: 10.1007/978-3-319-93614-7.
16. Коробейников А.Ф. Прогнозирование и поиски месторождений полезных ископаемых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Т. 1. – С. 214–220.
17. Александрова Т.Н., Хайде Г., Афанасова А.В. Оценка упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных термического анализа // Записки Горного института. – 2019. – Т. 235. – С. 30–37. DOI: 10.31897/pmi.2019.1.30.
18. Егоров А.С., Винокуров И.Ю., Телегин А.Н. Научно-методические приемы повышения геологической и прогнозно-поисковой эффективности государственного геологического картирования Российского арктического шельфа // Записки Горного института. – 2018. – Т. 233. – С. 447–458. DOI: 10.31897/pmi.2018.5.447.
19. Зайцев А.Ю. Методический подход к обоснованию капитальных вложений золоторудных месторождений на основе удельных затрат // Записки Горного института. – 2019. – Т. 238. – С. 459–464. DOI: 10.31897/pmi.2019.4.459.

20. Aleksandrova T.N., Talovina I.V., Duryagina A.M. Gold-sulphide deposits of the Russian Arctic zone: mineralogical features and prospects of ore benefication // Geochemistry. – 2020. – Vol. 80. – P. 125510. DOI: 10.1016/j.chemer.2019.04.006.
21. Камалетдинов В.А., Антонов П.Е. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000. Серия Верхоянская. Листы Q-53-XIII. XIV (Юнкюр), Q-53-XIX. XX (Сирэм). Объяснительная записка. – СПб: ВСЕГЕИ. 1999. – 116 с.
22. Щербаков О.И. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1000000. Верхояно-Колымская серия. Q-53 (Верхоянск). – СПб: ВСЕГЕИ. 2016. – 1 с.
23. Arriba A., Gonzalez-Urien E., Hedenquist J.W. Exploration for epithermal gold deposits, Gold in 2000 // Society of Economic Geologists Shortcourse. – 2000. – Vol. 1. – P. 245–277. DOI: 10.5382/Rev.13.07.
24. Bolshakova N.V., Fedorova K.S. The possibilities of using a qualitative interpretation of the potential for creating a zonal-block model of the northern flank of the Okhotsk Sea Region // Engineering and Mining Geophysics. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1–7. DOI: 10.3997/2214-4609.202152157.
25. Калинин Д.Ф., Яновская Ю.А., Долгаль А.С. Использование статистических методов интерпретации потенциальных полей для изучения структурно тектонического строения нефтегазоперспективных территорий // Геология нефти и газа. – 2021. – Т. 2. – С. 27–36. DOI: 10.31087/0016 7894 2021 2 27 36.
26. Хряшев Д.А. Об одном методе анализа цифрового изображения с применением гистограмм // Вестник АГТУ. – 2010. – Т. 1. – С. 109–113.
27. Ajith J.K. Technical report on edge detection using Sobel filter in GDAL packages // SRM Nagar, Kattankulathur, Nansen Environmental Research Centre, India. – 2015. – Vol. 1. – P. 11. DOI: 10.13140/RG.2.1.4774.2805.
28. Копылов И.С., Бабенышев В.М. Поиски полиметаллов и золота на приполярном Урале с применением аэрокосмических методов // Аэрокосмические методы в геологии. – 2020. – Т. 2. – С. 159–166.
29. Долгаль А.С. Гравиметрия и магнитометрия: трансформации геопотенциальных полей. – Пермь: ИЦ Пермского государственного национального исследовательского университета, 2022. – 140 с.
30. Early assessment of seismic hazard in terms of Voronezh massif – Moscow depression contact / I. Movchan, A. Yakovleva, A. Movchan, Z. Shaygallyamova // Mining of Mineral Deposits. – 2021. – Vol. 15 (3). – P. 62–70 DOI: 10.33271/mining15.03.062.
31. Zheng W., Zhao L., Zou C. A modified algorithm for generalized discriminant analysis // Neural Computation. – 2004. – Vol. 16. – P. 1283–1297. DOI: 10.1162/089976604773717612.
32. Peckham Sc.D. Profile, plan and streamline curvature: a simple derivation and applications // Proceedings of conf. Geomorphometry. – 2011. – Vol. 2011. – P. 27–30.
33. Лопатин Д.В., Шавель Н.И. Комплексный линеаментный анализ Орловско-Спокойненского рудного поля (восточное Забайкалье) // Вестник СПбГУ. – 2010. – Т. 4. – С. 83–93.
34. Kanungo T. A local search approximation for k-means clustering // Computational Geometry. – 2004. – Vol. 28 (2–3). – P. 89–112. DOI: 10.1016/S0925-7721(04)00021-5.
35. Блинов П.А., Садыков М.И. Оценка упруго-прочностных свойств цементно-эпоксидных систем // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 1. – С. 97–105. DOI: 10.18799/24131830/2023/1/3925.

Информация об авторах

Игорь Борисович Мовчан, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геофизики Санкт-Петербургского горного университета, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. movchan_ib@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0003-2311-8979

Александра Анатольевна Яковлева, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры геофизики Санкт-Петербургского горного университета, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. yakovleva_aa@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0003-2476-2790

Зиля Ириковна Садыкова, инженер-геофизик, ГК «Геоскан», Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 22, литер Л. z.sadykova@geoscan.ru, https://orcid.org/0000-0002-0789-214X

Дарья Кирилловна Мединская, аспирант кафедры геофизики Санкт-Петербургского горного университета, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. s225007@stud.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0003-1020-3955

Дмитрий Алексеевич Гоглев, руководитель проекта «Аэромагнитная съемка с БПЛА», ГК «Геоскан», Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 22, литер Л. d.goglev@geoscan.ru

Поступила в редакцию: 13.02.2024
Поступила после рецензирования: 07.03.2024
Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Bian J., Wang X., Gao S. Experimental aeromagnetic survey using a rotary-wing air-craft system: a case study in Heizhugou, Sichuan, China. *Journal of Applied Geophysics*, 2021, vol. 184, pp. 104245. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2020.104245.
2. Goglev D.A. Low-altitude aeromagnetic survey using unmanned aerial systems based on a quadrocopter in archeology. *Geoprofi*, 2018, vol. 6, pp. 20–22. (In Russ.)

3. Soloshchenko V.F., Grinko E.V., Kurkov M.V., Suzdaltsev N.R. Experience of Geoscan Group of Companies. Creation of a high-precision three-dimensional model of the Tula region. *Geoprofi*, 2018, vol. 2, pp. 10–14. (In Russ.)
4. Kovrizhnykh P.N., Kozhamsugirov D.O., Kozhevnikov S.N., Makarov D.V., Kapshtan D.Ya. Innovative aeromagnetic survey using an unmanned aerial vehicle when searching for ore deposits in Kazakhstan. *Geology and subsoil protection*, 2017, vol. 4, pp. 34–42. (In Russ.)
5. Kremcheev E.A., Danilov A.S., Smirnov Yu.D. The state of metrological support for monitoring systems based on unmanned aerial vehicles. *Notes of the Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 96–105. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2019.1.96.
6. Pashkevich M.A., Danilov A.S., Matveeva V.A. Remote sensing of chemical anomalies in the atmosphere in influence zone of Korkino open pit coal mine. *Eurasian mining*, 2021, vol. 1, pp. 79–83.
7. Blischenko A.A., Gusev V.N. Anovar of errors in surveying photogrammetric measurements of mountain objects with the help of un-manned aerial vehicles. *International science and technology conference "Earth science" IOP Conference series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 720, pp. 012103. DOI: 10.1088/1755- 1315/720/1/012103.
8. Ermolin E.Y. UAVs aeromagnetic survey data interpretation results from the Asachinsky area (Kamchatka) in order to predict ls-epithermal Au-Ag deposits. *Engineering and Mining Geophysics*, 2021, vol. 2021, pp. 1–7. (In Russ.) DOI: 10.3997/2214-4609.202152155.
9. Ermolin E.Y., Meleshkina D.A., Pogosyan D.O. Senchina N.P., Feldman D.A. A criterion for assessing the correctness of using microleveling technology when processing data from aerial magnetic surveys of the Geoscan Geophysics UAV. *Engineering and ore geophysics*, 2021, vol. 2021, pp. 128–128. (In Russ.) DOI: 10.3997/2214-4609.202152147.
10. Kats Ya.G., Poletaev A.I., Rumyantseva E.F. *Fundamentals of lineament tectonics*. Moscow, Nedra Publ., 1986. 140 p. (In Russ.)
11. Tveretinova T.Yu. Lineaments as a reflection of the structural framework of the lithosphere (lineaments – faults or phantoms?). *Almanac Space and Time*, 2013, vol. 4, pp. 1–8. (In Russ.)
12. Kuptsova O.V. Interpretation of faults in the southwestern part of Sakhalin Island. *Vestnik SGUTiT*, 2022, vol. 27, pp. 52–60. (In Russ.) DOI: 10.33764/2411-1759-2022-27-1-52-60.
13. Gatinsky Yu.G., Prokhorova T.V., Rundquist D.V., Vladova G.L. Up-to-date block structure of Central Asia in geophysical fields. *Almanac Space and Time*, 2013, vol. 4, pp. 7–7.
14. Petrov O.V. Internal gravitational waves of the Earth and nonlinear paleodynamic dissipative structures. *Reports of the Academy of Sciences*, 1992, vol. 326, pp. 323–326. (In Russ.)
15. Petrov O.V. *The Earth's dissipative structures: fundamental wave properties of substance*. New York. Springer International Publ., 2019. 270 p. DOI: 10.1007/978-3-319-93614-7.
16. Korobeinikov A.F. *Forecasting and searching for mineral deposits*. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2012. Vol. 1, pp. 214–220. (In Russ.)
17. Aleksandrova T.N., Heide G., Afanasova A.V. Assessment of the refractoriness of gold ores based on the interpretation of thermal analysis data. *Notes of the Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 30–37. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2019.1.30.
18. Egorov A.S., Vinokurov I.Yu., Telegin A.N. Scientific and methodological techniques for increasing the geological and forecasting-search efficiency of state geological mapping of the Russian Arctic shelf. *Notes of the Mining Institute*, 2018, vol. 233, pp. 447–458. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2018.5.447.
19. Zaitsev A.Yu. Methodological approach to justifying capital investments in gold deposits based on unit costs. *Notes of the Mining Institute*. 2019. vol. 238. pp. 459–464. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2019.4.459.
20. Aleksandrova T. N., Talovina I. V., Duryagina A. M. Gold–sulphide deposits of the Russian Arctic zone: Mineralogical features and prospects of ore benefication. *Geochemistry*, 2020, vol. 80, pp. 125510. DOI: 10.1016/j.chemer.2019.04.006.
21. Kamaletdinov V.A., Antonov P.E. *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:200000. Verkhoyansk series. Sheets Q-53-XIII, XIV (Yunkur), Q-53-XIX, XX (Sirem). Explanatory note*. St. Petersburg. VSEGEI Publ., 1999. 116 p. (In Russ.)
22. Shcherbakov O.I. *State geological map of the Russian Federation, scale 1:1000000. Verkhoyansk-Kolyma series. Q-53 (Verkhoyansk)*. St. Petersburg. VSEGEI Publ., 2016. 1 p. (In Russ.)
23. Arriba A., Gonzalez-Urien E., Hedenquist J.W. Exploration for epithermal gold deposits, Gold in 2000. *Society of Economic Geologists Shortcourse*. 2000, vol. 1, pp. 245–277. DOI: 10.5382/Rev.13.07.
24. Bolshakova N. V., Fedorova K. S. The possibilities of using a qualitative interpretation of the potential for creating a zonal-block model of the northern flank of the Okhotsk Sea region. *Engineering and Mining Geophysics*, 2021, vol. 2021, pp. 1–7. DOI: 10.3997/2214-4609.202152157.
25. Kalinin D.F., Yanovskaya Yu.A., Dolgal A.S. The use of statistical methods for interpreting potential fields to study the structural tectonic structure of oil and gas promising territories. *Geology of Oil and Gas*, 2021, vol. 2, pp. 27–36. (In Russ.) DOI: 10.31087/0016 7894 2021 2 27 36.
26. Khryashchev D.A. About one method of digital image analysis using histograms. *Vestnik ASTU*, 2010, vol. 1, pp. 109–113. (In Russ.)
27. Ajith J.K. Technical report on edge detection using Sobel filter in GDAL packages. *SRM Nagar, Kattankulathur, Nansen Environmental Research Centre, India*, 2015, vol. 1, pp. 11. DOI: 10.13140/RG.2.1.4774.2805.
28. Kopylov I.S., Babenyshev V.M. Searches for polymetals and gold in the subpolar Urals using aerospace methods. *Aerospace methods in geology*, 2020, vol. 2, pp. 159–166. (In Russ.)
29. Dolgal A.S. *Gravimetry and magnetometry: transformations of geopotential fields*. Perm, Perm State National Research University Publ. center, 2022. 140 p. (In Russ.)
30. Movchan I., Yakovleva A., Movchan A., Shaygallyamova Z. Early assessment of seismic hazard in terms of voronezh massif-moscow depression contact. *Mining of Mineral Deposits*, 2021, vol. 15 (3), pp. 62–70 DOI: 10.33271/mining15.03.062.
31. Zheng W., Zhao L., Zou C. A modified algorithm for generalized discriminant analysis. *Neural Computation*, 2004, vol. 16, pp. 1283–1297. DOI: 10.1162/089976604773717612.

32. Peckham Sc.D. Profile. plan and streamline curvature: a simple derivation and applications. *Proceedings of conf. Geomorphometry*, 2011, vol. 2011, pp. 27–30.
33. Lopatin D.V., Shavel N.I. Complex lineament analysis of the Oryol-Spokoinensky ore field (eastern Transbaikalia). *Bulletin of St. Petersburg State University*. 2010. vol. 4. pp. 83–93. (In Russ.)
34. Kanungo T. A local search approximation for k-means clustering. *Computational Geometry*, 2004, vol. 28 (2–3), pp. 89–112. DOI: 10.1016/S0925-7721(04)00021-5.
35. Blinov P.A., Sadykov M.I. Assessment of elastic-strength properties of cement-epoxy systems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 1, pp. 97–105. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/1/3925.

Information about the authors

Igor B. Movchan, Cand Sc., Associate Professor, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. movchan_ib@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0003-2311-8979
Alexandra A. Yakovleva, Cand Sc., Associate Professor, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. yakovleva_aa@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0002-0789-214X
Zilya I. Sadykova, Geophysicist Engineer, Geoscan Group of Companies, 22, letter L, Politekhnicheskaya street, St. Petersburg, 194021, Russian Federation. z.sadykova@geoscan.ru, https://orcid.org/0000-0002-0789-214X
Daria K. Medinskaia, Postgraduate Student, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. s225007@stud.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0003-1020-3955
Dmitry A. Goglev, Manager of "Aeromagnetic Surveying from UAVs" project, Geoscan Group of Companies, 22, letter L, Politekhnicheskaya street, St. Petersburg, 194021, Russian Federation. d.goglev@geoscan.ru

Received: 13.02.2024
Revised: 07.03.2024
Accepted: 21.10.2024

УДК 62-6
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4865
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Инженерный метод оценки температуры и динамики ее изменения при отоплении помещения системой на основе газового инфракрасного излучателя

Б.В. Борисов✉, А.В. Вяткин, В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉bvborisov@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Работа любых систем отопления обусловлена взаимосвязью множества различных физических процессов. В последнее время для отопления помещений значительного объема все чаще предлагается использовать системы отопления на основе газовых инфракрасных излучателей различной конструкции. Подобные системы наиболее актуальны для больших промышленных помещений, так как они способны создавать благоприятные условия жизнедеятельности и труда в локальной рабочей зоне без серьезных затрат на обогрев остальной части помещения. При проектировании сложных систем важным фактором является использование простых соотношений для оценки тенденций средних величин параметров, направленных на достижение необходимого результата. Появляется необходимость задания основных безразмерных критериев, определяющих в рамках теории подобия тот или иной процесс. ***Цель:*** формулирование основных соотношений и безразмерных критериев для аналитической инженерной оценки осредненных по объему помещения температуры и динамики ее изменения при отоплении помещения системой на основе газовых инфракрасных излучателей. ***Объект:*** система отопления с использованием газового инфракрасного излучателя. ***Методы:*** математическое моделирование проведено в рамках 0D математической постановки. ***Результаты.*** На основе 0D-подхода формулируются основные соотношения и безразмерные критерии для аналитической оценки температуры и динамики ее изменения при отоплении помещения системой на основе газового инфракрасного излучателя. Приводятся результаты расчетов по полученным соотношениям в сравнении с результатами расчетов по полной 0D-модели, которые верифицированы на результатах 2D-моделирования и экспериментальных измерениях.

Ключевые слова: математическое моделирование, тепловой режим, газовый инфракрасный излучатель, объект теплоснабжения, тепломассообмен, модифицированное число Био

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00226).

Для цитирования: Инженерный метод оценки температуры и динамики ее изменения при отоплении помещения системой на основе газового инфракрасного излучателя / Б.В. Борисов, А.В. Вяткин, В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 99–106. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4865

UDC 62-6
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4865

Engineering method of assessing temperature and the dynamics of temperature change in the premise heated by a system based on a gas infrared heater

B.V. Borisov✉, A.V. Vyatkin, V.I. Maksimov, T.A. Nagornova

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉bvborisov@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The operation of any heating systems is determined by the interrelationship of many physical processes. Recently, for heating large premises, it has been increasingly proposed to use heating systems based on gas infrared heaters of various designs. Such systems are most relevant for large industrial premises, as they are capable of creating favorable living and working conditions in a local work area without significant costs for heating the rest of the premise. When designing complex systems, an important factor is the use of simple relationships to assess the trends of average values of parameters aimed at achieving the desired result. There is a need to set the main dimensionless criteria that determine a particular process within the framework of similarity theory. ***Aim.*** To state the basic relationships and dimensionless criteria for analytical engineering assessment of the average temperature over the volume of a premise and the dynamics of its change during heating the premise by a system based on the gas infrared heaters. ***Objects.*** Heating system with gas infrared heaters. ***Methods.*** Mathematical modeling was carried out within the framework of a 0D mathematical formulation. ***Results.*** The authors have stated the main relationships and dimensionless criteria for the analytical assessment of temperature and the dynamics of its change during heating of the premise by a system based on a gas infrared heater on the basis of the approach averaged over the entire volume of the premise. The results of calculations according to the obtained relationships are presented in comparison with the results of calculations according to the full 0D model, which are verified on the results of 2D modeling and experimental measurements.

Keywords: mathematical modeling, thermal regime, gas infrared heater, heat supply object, heat and mass transfer, modified Bio number

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (grant number 20-19-00226).

For citation: Borisov B.V., Vyatkin A.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A. Engineering method of assessing temperature and the dynamics of temperature change in the premise heated by a system based on a gas infrared heater. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 99–106. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4865

Введение

Процесс создания инженерных систем сопровождается требованиями достижения высокой эффективности их работы по соотношению между получаемыми результатами и понесенными затратами с учетом наименьшего возможного вреда окружающей среде [1–4]. В последнее время для отопления помещений значительного объема все чаще предлагается использовать системы отопления на основе газовых инфракрасных излучателей (ГИИ) [5–8]. Последние обладают преимуществами быстрого создания комфортных температур для жизнедеятельности человека в рабочих локальных зонах без серьезных затрат на обогрев остальной части помещения [9, 10]. Подобные системы наиболее актуальны для промышленных помещений [11–15]. Помимо этого, системы лучистого отопления на основе газовых инфракрасных излучателей можно использовать для обогрева рабочих зон на открытом воздухе [16]. Для оценки формирования таких комфортных рабочих зон привлекаются как экспериментальные [7], так и сложные численные исследования [17–20]. Однако при проектировании любой системы, работа которой обуславливается многими взаимовлияющими процессами, важен первый шаг с использованием простых соотношений, оценивающих (может быть не так точно) основные тенденции изменения средних величин параметров, направленных на достижение необходимого результата. Появляется необходимость задания основных безразмерных критериев, определяющих в рамках теории подобия тот или иной процесс. Так, число Био (Bi) и число Фурье (Fo) необходимы для анализа процесса нестационарного нагрева объекта при наличии в нем только процесса теплопроводности с наличием теплообмена с окружающей средой [17].

Математическая модель

Рассматриваемый процесс нагрева помещения системой на основе ГИИ с учетом работающей системы воздухообмена намного сложнее процесса нестационарной теплопроводности благодаря большему количеству процессов, определяющих распространение теплоты и формирующих температурное поле. Используется подход в 0D математической постановке [18]. Обозначим мощность тепловыделения ГИИ, лучистый КПД и долю от лучистого потока, идущего на нагрев воздушной массы [17], соответственно, Q, η_R, η_z.

Используем нижний индекс «g» для обозначения параметров, относящихся к массе воздуха, «s» – для массы ограждающих конструкций (пол, потолок, стены). Верхний индекс «V» означает, теплоемкость определяется по всему объему воздуха или ограждающих конструкций:

$$C_g^V = (c\rho V)_g,\ C_s^V = (c\rho V)_s,\ C_{Ven} = c_g G_{Ven},$$

где c, ρ, V, G_{Ven} – соответственно, удельная теплоемкость (Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$), плотность (кг·м$^{-3}$), объем (м^3), массовый расход системы воздухообмена (кг/с).

Тепловые потоки, поступающие непосредственно от ГИИ к воздуху и ограждающим конструкциям, определяются, соответственно, следующими соотношениями:

$$Q_g = (1-\eta_R)Q + \eta_R\eta_z Q,\ Q_s = (1-\eta_z)\eta_R Q.$$

Считается, что коэффициенты теплоотдачи между воздухом внутри помещения и ограждающими конструкциями равны $\alpha_g=\alpha$=const, Вт·м$^{-2}$·К$^{-1}$, а коэффициент теплоотдачи между ограждающими конструкциями и окружающей средой $\alpha_{out}=k\alpha$=const, Вт·м$^{-2}$·К$^{-1}$. Полагается, что поверхности теплообмена ограждающих конструкций внутри (F_s) и снаружи (F_{out}) помещения равны: $F_s=F_{out}=F$, м^2. Обозначим: $\Phi=\alpha F$, Вт·К$^{-1}$. В рамках сделанных допущений система, описанная в работе [19], для определения осредненных температур воздуха (t_g, °C), ограждающих конструкций (t_s, °C) с учетом температуры вне помещения (t_{out}, °C) в терминах перегрева ($\theta=t-t_{out}$) записывается следующим образом:

$$\begin{cases} C_g\dfrac{d\theta_g}{d\tau}=Q_g-(\Phi+C_{Ven})\theta_g+\Phi\theta_s; \\ C_s\dfrac{d\theta_s}{d\tau}=Q_s+\Phi\cdot\theta_g-(1+k)\Phi\theta_s. \end{cases}$$

Нахождение решения и формирование основных критериев процесса

Считается, что начальные температуры воздуха и стен одинаковы и $\theta_{g0}=\theta_{s0}=\theta_0$.

При бесконечном процессе нагрева наступает стационарный режим, который характеризуется следующими соотношениями для максимальных значений θ_g^*, θ_s^*:

$$\begin{cases} 0=Q_g-(\Phi+C_{Ven})\cdot\theta_g^*+\Phi\cdot\theta_s^*; \\ 0=Q_s+\Phi\cdot\theta_g^*-(1+k)\cdot\Phi\cdot\theta_s^*. \end{cases}$$

Далее исключается θ_s^* и определяется θ_g^*, а исключив θ_g^*, определяется θ_s^*:

$$\theta_g^*=\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{(1+k)Q_g+Q_s}{k+(1+k)\dfrac{C_{Ven}}{\Phi}},$$

$$\theta_g^*=\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{Q_g+Q_s\cdot\left(1+\dfrac{C_{Ven}}{\Phi}\right)}{k+(1+k)\dfrac{C_{Ven}}{\Phi}}.$$

(1)

Полагается, что решение для температур имеет вид:

$$\theta_g=\theta_g^*+(\theta_0-\theta_g^*)\cdot\exp(-\mu_g\cdot\tau),$$
$$\theta_s=\theta_s^*+(\theta_0-\theta_s^*)\cdot\exp(-\mu_s\cdot\tau).$$

(2)

Коэффициенты μ_g и μ_s имеют смысл обратных величин масштабов времени для, соответственно, объема газа и ограждающих конструкций. Их значения находятся при решении системы уравнений при τ=0 с, когда экспоненты имеют значения единицы:

$$\begin{cases} -(\theta_0-\theta_g^*)\cdot\mu_g\cdot C_g=Q_g-(\Phi+C_{Ven})\cdot\theta_g+\Phi\cdot\theta_s; \\ -(\theta_0-\theta_s^*)\cdot\mu_s\cdot C_s=Q_s+\Phi\cdot\theta_g-(1+k)\cdot\Phi\cdot\theta_s, \end{cases}$$

(3)

$$\mu_g=\frac{1}{C_g}\cdot\frac{Q_g-C_{Ven}\cdot\theta_0}{\theta_g^*-\theta_0},\quad \mu_s=\frac{1}{C_s}\cdot\frac{Q_s-k\cdot\Phi\cdot\theta_0}{\theta_s^*-\theta_0}.$$

(4)

Преобразуем выражения (3), (4) с учетом (1) и дополнительных обозначений:

$$\frac{V}{F}=L,\ \frac{\alpha L}{\lambda}\cdot\frac{a\tau}{L^2}=\mathrm{Bi}\cdot\mathrm{Fo},\ \xi=\frac{C_{Ven}}{\Phi},$$
$$Q_{g0}=Q_g-C_{Ven}\cdot\theta_0,\ Q_{s0}=Q_s-\Phi\cdot\theta_0.$$

(5)

Физический смысл безразмерной величины ξ – соотношение между теплообменом системы и теплопотерями в окружающую среду; Q_{s0} – тепловой поток в начальный момент времени, изменяющий температуру ограждающих конструкций с учетом теплообмена с воздухом помещения, Вт, а Q_{g0} – суммарный тепловой поток в начальный момент времени, изменяющий температуру воздуха, Вт. Данное выражение для Q_{g0} учитывает то, что из-за $\theta_{s0}=\theta_{g0}$ теплопотери воздуха в ограждающие конструкции отсутствуют. Учитывая это $\mu_g\tau$ записывается следующим образом:

$$\mu_g\cdot\tau=\mathrm{Bi}_g\cdot\frac{k+(1+k)\xi}{1+k+\dfrac{Q_{s0}}{Q_{g0}}}\cdot\mathrm{Fo}_g=\mathrm{Bi}_g^*\cdot\mathrm{Fo}_g.$$

Следуя вышеприведенной логике (5), обозначая тепловой поток в начальный момент времени, изменяющий температуру ограждающих конструкций с учетом теплообмена с окружающей средой как $Q^k_{s0}=Q_s-k\Phi\theta_0$, окончательно получим:

$$\mu_s\cdot\tau=\mathrm{Bi}_s\cdot\frac{k+(1+k)\xi}{1+\xi+\dfrac{Q_{g0}}{Q^k_{s0}}}\cdot\mathrm{Fo}_s=\mathrm{Bi}_s^*\cdot\mathrm{Fo}_s.$$

Приведем (2) к безразмерному виду:

$$\Theta_g=\frac{\theta_g-\theta_g^*}{\theta_0-\theta_g^*}=e^{-\mu_g\cdot\tau}=e^{-\mathrm{Bi}_g^*\cdot\mathrm{Fo}_g},$$

$$\Theta_s=\frac{\theta_s-\theta_s^*}{\theta_0-\theta_s^*}=e^{-\mu_s\cdot\tau}=e^{-\mathrm{Bi}_s^*\cdot\mathrm{Fo}_s}.$$

(6)

В данных соотношениях используются модифицированные числа Био для массы воздуха помещения Bi_g^* и для массы ограждающих конструкций Bi_s^*.

Анализ полученного решения

Анализ процесса теплопереноса проводится для помещения с системой воздухообмена и ГИИ, параметры которых соответствуют используемым в работах [10 –12, 17–19]. Помещение имеет размеры: ширина×длина×высота=5×10×4,4 м (V_g=220 м^3, V_s=24,8 м^3, F=232 м^2). Ограждающие конструкции – пол, потолок и стены – имеют одинаковую толщину 0,1 м, изготовлены из одного и того же материала (бетон) с теплофизическими параметрами, представленными в табл. 1.

Таблица 1. *Теплофизические свойства материалов ограждающих конструкций*

Table 1. *Thermophysical properties of building enclosing structures*

Материал Material	Плотность, кг м$^{-3}$ Density, kg m^{-3}	Теплоемкость, Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ Heat capacity, J kg^{-1} K^{-1}
Бетон Concrete	2500	880

Описанные выше характеристики поступление теплоты от ГИИ, лучистый КПД, массовый поток системы воздухообмена и использующиеся в расчетах начальные значения температур воздуха и ограждающих конструкций полагаются равными, соответственно: Q=5 кВт, η_R=0,57, G_{ven}=0,01 кг/с, $t_0=t_{out}=t_{ven}$=10 °С. Значение коэффициента конвективной теплоотдачи для внутренних поверхностей помещения полагается равным α_g=3,0 Вт м$^{-2}$ К$^{-1}$, что соответствует его среднему по времени значению для процесса прогрева, рассмотренного в работе [19]. Для внешних поверхностей полагается α_{out}=10 Вт м$^{-2}$ К$^{-1}$, то есть параметр, показывающий различие α_g и α_{out}, полагается равным k=3,3. Для воздуха используются теплофизические параметры, представленные в табл. 2.

Таблица 2. *Теплофизические свойства воздуха*

Table 2. *Thermophysical properties of air*

ρ_g, кг м$^{-3}$ kg m^{-3}	cp_g, Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ J kg^{-1} K^{-1}	λ_g, Вт К$^{-1}$ м$^{-1}$ W K^{-1} m^{-1},
1,244	1010	0,026

Для сравнительного анализа динамики осредненной температуры во времени использовались результаты, подтвержденные термопарными измерениями и результатами 2D-моделирования [18].

Как показывает анализ полученных максимальных значений осредненных по объему помещения температур газа t_g и ограждающих конструкций t_s, на их значение существенное влияние оказывает доля радиационного теплового потока, идущего непосредственно в газ η_g.

Значения t_g^*, t_s^* незначительно (<2,5 °С) отличаются от значений t_g, t_s, поскольку для определения и тех и других используется практически совпадающие балансные соотношения для тепловых потоков. Разница внутри соответствующих пар температур (t_g^*, t_g) и (t_s^*, t_s) возникает вследствие того, что при определении t_g, t_s используется переменное, зависящее от величины abs(t_g–t_s) значение коэффициента теплоотдачи α_g и небольшое различие между внутренней и наружной поверхностями теплообмена. Проведенные оценки для различных геометрий помещения подтверждают для одинаковых величин η_g соотношения: max|t_g^*–t_g|<2,5 °С и max|t_s^*–t_s|<2,5 °С.

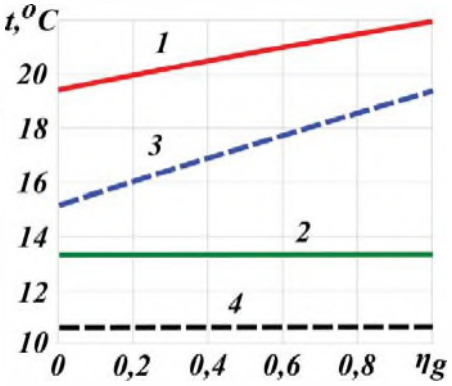


Рис. 1. *Стационарные (максимальные) значения осредненных по объему помещения температур газа t_g и ограждающих конструкций t_s от доли радиационного теплового потока, идущего непосредственно в газ η_g: 1 – t_g; 2 – t_s; 3 – t_g^*; 4 – t_s^*. t_g; t_s – температуры, полученные в результате численного решения системы уравнений в соответствии с работой [18]; t_g^*, t_s^* – температуры, полученные в соответствии с соотношениями (1)*

Fig. 1. *Stationary (maximum) values of the averaged temperatures of the gas t_g and enclosing structures t_s over the volume of the premise from the share of the radiative heat flow going directly into the gas η_g: 1 – t_g; 2 – t_s; 3 – t_g^*; 4 – t_s^*; t_g, t_s – temperatures obtained as a result of the numerical solution of the system of equations in accordance with work [18]; t_g^*, t_s^* – temperatures obtained in accordance with relations (1)*

На уровни достигаемых стационарных (максимальных) значений температур, как и следовало ожидать, сказываются величина теплового потока Q, величины, определяющие его распределение между воздухом и ограждающими конструкциями (η_R и η_τ),

характеристики тепловых потерь теплоотдачей (Ф) и (kФ), а также в крайне незначительной мере тепловыми потерями за счет воздухообмена (C_{Ven}).

На рис. 2 представлены результаты расчета изменения во времени осредненных по объемам температур газа t_g и ограждающих конструкций t_s на начальном периоде нагрева помещения. Значительная тепловая инерционность вследствие существенных массы и удельной теплоемкости ограждающих конструкций сказывается на незначительном изменении температуры потолка, пола и стен (t_s). Серьезные изменения во времени претерпевают температуры воздуха (t_g). При этом вследствие зависимости от температур t_g и t_s коэффициента теплоотдачи α_g изменение t_{g1} проходит значительно более медленно, чем при постоянном α_g у t_{g2}.

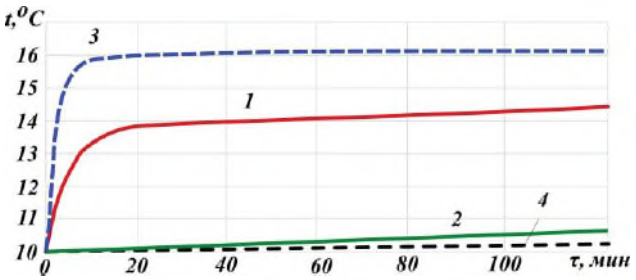


Рис. 2. Динамика изменения во времени осредненных по объемам температур газа t_g и ограждающих конструкций t_s на начальном периоде нагрева помещения: 1 – t_g; 2 – t_{s1}; 3 – t_{g2}; 4 – t_{s2}; t_{g1}; t_{s1} – температуры, полученные в результате численного интегрирования системы уравнений в соответствии с работой [19]; t_{g2}, t_{s2} – температуры, полученные в соответствии с соотношениями (3)

Fig. 2. Dynamics of changes in time of the volume-averaged gas temperatures t_g and enclosing structures t_s during the initial period of premise heating: 1 – t_g; 2 – t_{s1}; 3 – t_{g2}; 4 – t_{s2}; t_{g1}; t_{s1} – temperatures obtained as a result of numerical integration of the system of equations in accordance with work [19]; t_{g2}, t_{s2} – temperatures obtained in accordance with relations (3)

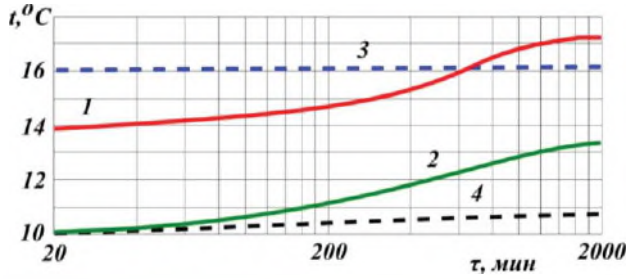


Рис. 3. Динамика изменения во времени осредненных по объемам температур газа t_g и ограждающих конструкций t_s. 1 – t_g; 2 – t_{s1}; 3 – t_{g2}; 4 – t_{s2}, t_{g1}, t_{s1} – температуры, полученные в результате численного интегрирования системы уравнений в соответствии с работой [19], t_{g2}, t_{s2} – температуры, полученные в соответствии с соотношениями (3)

Fig. 3. Dynamics of changes in the volume-averaged temperatures of gas t_g and enclosing structures t_s over time. 1 – t_g; 2 – t_{s1}; 3 – t_{g2}; 4 – t_{s2}, t_{g1}, t_{s1} – temperatures obtained as a result of numerical integration of the system of equations in accordance with [19], t_{g2}, t_{s2} – temperatures obtained in accordance with relations (3)

В дальнейшем (рис. 3) при практически неизменном значении t_{g2} наблюдается медленное стремление t_{s1}, t_{g1} и t_{s2} к своим стационарным (максимальным) значениям.

Логарифмированием из соотношений (6) извлекаются значения времени достижения заданной температуры (θ). Обозначим $\theta = \beta\cdot\theta^*$. На рис. 4 представлены расчетные значения времен достижения $\beta\cdot\theta_g^*$ ($\tau_{g\beta}$) и $\beta\cdot\theta_s^*$ ($\tau_{s\beta}$).

$$\tau_{g\beta} = \frac{1}{\mu_g}\ln\left(\frac{\beta\cdot\theta_g^* - \theta_g^*}{\theta_0 - \theta_g^*}\right), \quad \tau_{s\beta} = \frac{1}{\mu_s}\ln\left(\frac{\beta\cdot\theta_s^* - \theta_s^*}{\theta_0 - \theta_s^*}\right). \qquad (7)$$

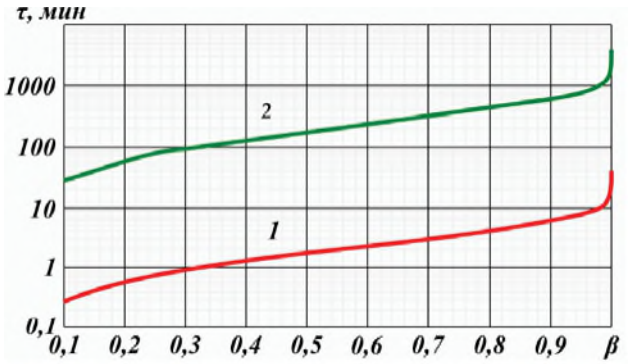


Рис. 4. Время достижения температуры $\beta\cdot\theta^*$. 1 – $\tau_{g\beta}$; 2 – $\tau_{s\beta}$

Fig. 4. Time required to reach temperature $\beta\cdot\theta^*$. 1 – $\tau_{g\beta}$; 2 – $\tau_{s\beta}$

Сопоставимое расчетами по [19] и 2D-моделированием время достижение температурой условий близких к стационарному режиму соответствует условиям: $0{,}999<\beta<0{,}9999$, практически не зависит от η_g, но существенным образом определяется мощностью тепловых источников по отношению к геометрическим размерам объекта анализа.

Заключение

В результате проведенных исследований сформулированная система 0D подхода к моделированию процесса нагрева помещения системой на основе ГИИ в соответствии с принятыми допущениями была скорректирована до вида, который позволяет получить экспоненциальные временные зави-

симости для безразмерных температур (6) воздуха помещения и ограждающих конструкций (пола, потолка и стен). Вид полученных временных зависимостей имеет аналогию с решением для задачи о нестационарной теплопроводности. В отличие от которых в полученных временных зависимостях (6) используются модифицированные числа Био, определяющие не только процесс теплопроводности внутри тела, но и сложные процессы, влияющие на теплоперенос: конвективный перенос, генерирующийся системой воздухообмена, разделение теплового потока от ГИИ (Q) на лучистый тепловой поток и тепловой поток, приходящий в воздух в виде энтальпии продуктов сгорания. При моделировании учитывается доля от лучистого потока, идущего практически сразу на нагрев воздушной массы, а не попадающего на поверхности ограждающих конструкций [18].

Сравнение результатов расчетов по соотношениям (6) и методике [18] показывает удовлетворительное согласие.

Полученные соотношения по оценке максимальных значений осредненных температур (1) и времени достижения квазистационарного режима (7) можно рекомендовать для применения в практике проектирования на начальном этапе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Energy-saving solution in the heating system of buildings / N. Kobelev, S. Emelyanov, V. Kretova, A. Morzhavin, V. Amelin, V. Kobelev // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 117. – P. 186–190.
2. Jezierski W., Sadowska B., Pawłowski K. Impact of changes in the required thermal insulation of building envelope on energy demand, heating costs, emissions, and temperature in buildings // Energies. – 2021. – Vol. 14. – Iss. 1. – Article number 14010056.
3. Shen P., Wang Z., Ji Y. Exploring potential for residential energy saving in New York using developed lightweight prototypical building models based on survey data in the past decades // Sustainable Cities and Society. – 2021. – Vol. 66. – Article number 102659.
4. Gourlis G., Kovacic I. Building information modelling for analysis of energy efficient industrial buildings – a case study // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 68. – Pt. 2. – P. 953–963.
5. Экспериментальное исследование системы отопления с инфракрасными излучателями / В.В. Бухмиров, Ю.С. Солнышкова, М.В. Пророкова, Н. Н. Болотских // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. – 2011. – № 3. – С. 12–16.
6. Смыков А.А. Тепловой режим наружных ограждающих конструкций в зданиях с лучистыми системами отопления на базе инфракрасных излучателей // Наука. Мысль: электронный периодический журнал. – 2017. – № 5. – С. 5–8.
7. Анализ преимуществ систем обеспечения теплового режима локальных рабочих зон на основе газовых инфракрасных излучателей по сравнению с традиционными конвективными системами отопления / В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова, Н.И. Куриленко, И.В. Волошко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 9. – С. 128–141.
8. Hesaraki A., Huda N. A comparative review on the application of radiant low-temperature heating and high-temperature cooling for energy, thermal comfort, indoor air quality, design and control // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2022. – Vol. 49. – Article number 101661.
9. Повышение коэффициента полезного действия лучистой системы отопления с применением в качестве отопительных приборов «светлых» газовых инфракрасных излучателей / Н.И. Куриленко, М.Н. Чекардовский, Л.Ю. Михайлова, А.Н. Ермолаев // Инженерный вестник Дона. – 2015. – Т. 38. – № 4. – С. 73–82.
10. Николаев Н.А., Зиганшин Б.М. Эффективность систем инфракрасного отопления в промышленности и энергетике // Труды Академэнерго. – 2006. – № 3. – С. 38–48.
11. Хоботов Е.А. Совершенствование, оптимизация и повышение надежности систем отопления промышленного предприятия // Дни науки студентов владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых: Сборник материалов научно-практических конференций. – Владимир, 18 марта – 05 апреля 2019. – Владимир: ВлГУ, 2019 – С. 856–860.
12. Артемичева А.Н., Семикова Е.Н., Модернизация системы отопления склада готовой продукции в Нижнем Новгороде. Сравнительный анализ эффективности конвективной и лучистой систем отопления // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 2. – С. 138–138.
13. Трифонов А.П., Тарасова Е.В., Савенкова Ф.И. Отопление промышленных помещений. Котельное оборудование и его экологичность // Молодежь и системная модернизация страны. Сборник научных статей 5-й Международной научной конференции студентов и молодых ученых – Курск, 19–20 мая 2020. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2020. – С. 379–382.
14. Enhancing energetic and economic efficiency of heating coal mines by infrared heaters / O. Voznyak, N. Spodyniuk, O. Savchenko, I. Sukholova, M. Kasynets // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2021. – № 2. – P. 104–109.
15. Dudkiewicz E., Szałański P. Overview of exhaust gas heat recovery technologies for radiant heating systems in large halls // Thermal Science and Engineering Progress. – 2018. – Vol. 18. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100522
16. Системы отопления и обогрева с газовыми инфракрасными излучателями. URL: https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=6445%20 (дата обращения 01.10.2024).
17. Теория теплообмена / С.И. Исаев, И.А. Кожинов, В.И. Кофанов и др. / под ред. Леонтьева А.И. – М.: Высшая Школа, 1979. – 462 с.
18. Численный анализ влияния конфигурации системы воздухообмена на температурный режим локальных рабочих зон в помещении с газовым инфракрасным излучателем / Б.В. Борисов, А.В. Вяткин, Г.В. Кузнецов, В.И. Максимов,

Т.А. Нагорнова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 3. – С. 7–16. DOI: https://doi.org/10.18799/24131830/2023/3/3962.
19. Анализ диапазонов повышения энергоэффективности газового инфракрасного излучателя / Б.В. Борисов. А.В. Вяткин. Г.В. Кузнецов, В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова. Салагаев С.О // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 70–80.
20. Analysis of the influence of the gas infrared heater and equipment element relative positions on industrial premises thermal conditions / B.V. Borisov, A.V. Vyatkin, G.V. Kuznetsov, V.I. Maksimov, T.A. Nagornova // Energies. – 2022. – Vol. 15. – Article number 8749. DOI: https://doi.org/10.3390/en15228749.

Информация об авторах

Борис Владимирович Борисов, доктор физико-математических наук, профессор НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. bvborisov@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0002-1172-1431
Александр Витальевич Вяткин, аспирант НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. avv47@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-2238-7974
Вячеслав Иванович Максимов, кандидат технических наук, доцент НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. elf@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0002-0908-8358
Татьяна Александровна Нагорнова, кандидат технических наук, доцент НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. tania@tpu.ru

Поступила в редакцию: 14.10.2024
Поступила после рецензирования: 28.10.2024
Принята к публикации: 05.11.2024

REFERENCES

1. Kobelev N., Emelyanov S., Kretova V., Morzhavin A., Amelin V., Kobelev V. Energy-saving Solution in the Heating System of Buildings. *Procedia Engineering*. 2015, vol. 117, pp. 186–190.
2. Jezierski W., Sadowska B., Pawłowski K. Impact of changes in the required thermal insulation of building envelope on energy demand. heating costs, emissions, and temperature in buildings. *Energies*. 2021, vol. 14, no. 1, Article number 14010056.
3. Shen P., Wang Z., Ji Y. Exploring potential for residential energy saving in New York using developed lightweight prototypical building models based on survey data in the past decades, *Sustainable Cities and Society*. 2021, vol. 66, Article number 102659.
4. Gourlis G., Kovacic I. Building information modelling for analysis of energy efficient industrial buildings – a case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 68, P. 2, pp. 953–963.
5. Bukhmirov V.V., Solnyshkova Yu.S., Prorokova M.V., Bolotskih N. N. Experimental research of heating system with infrared emitters. *Vestnik of Ivanovo State Power Engineering University*. 2011, no. 3, pp. 12–16. (In Russ.)
6. Smykov A.A. Thermal regime of external enclosing constructions in buildings with humid heating systems based on infrared radiators. *Science. Thought: electronic periodic journal*. 2017, no. 5, pp. 5–8. (In Russ.)
7. Maksimov V.I., Nagornova T.A., Kurilenko N.I., Voloshko I.V. Advantage analysis of systems for ensuring local working zones thermal conditions based on gas infrared emitters in comparison with traditional convective heating systems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2021, vol. 332 no. 9, pp. 128–141. (In Russ.)
8. Hesaraki A., Huda N. A comparative review on the application of radiant low-temperature heating and high-temperature cooling for energy, thermal comfort, indoor air quality, design and control. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022, vol. 49, Article number 101661.
9. Kurilenko N.I., Chekardovskiy M.N., Mikhaylova L.Yu., Ermolaev A.N. Increasing the efficiency of a radiant heating system using "light" gas infrared heaters as heating devices. *Inzhenerny vestnik Dona*. 2015, vol. 38, no. 4, pp. 73–82. (In Russ.)
10. Nikolayev N.A., Ziganshin B.M. Efficiency of infrared heating systems in industry and energy. *Trudy Academenergo*. 2006, no. 3, pp. 38–48. (In Russ.)
11. Khobotov E.A. Improvement, optimization and increase of reliability of heating systems of industrial enterprise. *Days of Science of Students of Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletov. Collection of Materials of Scientific and Practical Conferences*. Vladimir, 18 March – 5 April 2019. Vladimir, VlSU Publ., 2019. pp. 856–860. (In Russ.)
12. Artemicheva A.N., Semikova E.N. Modernization of the heating system of the finished goods warehouse in Nizhny Novgorod. Comparative analysis of the efficiency of convective and radiant heating systems. *International Student Scientific Bulletin*. 2016, no. 2, pp. 138–138. (In Russ)
13. Trifonov A.P., Tarasova E.V., Savenkova F.I. Heating of industrial premises. Boiler equipment and its environmental friendliness. *Youth and systemic modernization of the country. Collection of scientific articles of the 5th International scientific conference of students and young scientists*. Kursk, 19–20 May 2020. Kursk, South-West State University Publ., 2020. pp. 379–382. (In Russ.)
14. Voznyak O., Spodyniuk N., Savchenko O., Sukholova I., Kasynets M., Enhancing energetic and economic efficiency of heating coal mines by infrared heaters. *Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2021, no 2, pp. 104–109.

15. Dudkiewicz E., Szałański P. Overview of exhaust gas heat recovery technologies for radiant heating systems in large halls. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018. vol. 18. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100522
16. *Heating and heating systems with gas infrared heaters*. (In Russ.) available at: https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=6445%20 (accessed 1 October 2024).
17. Isaev S.I., Kozhinov I.A., Kofanov V.I. *Heat transfer theory*. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1979. 462 p. (In Russ.)
18. Borisov B.V., Kuznetsov G.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A., Vyatkin A.V. Numerical analysis of the influence of the air exchange system configuration on the temperature regime of local working areas in a room with a gas infrared heater. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 3, pp. 7–16. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.18799/24131830/2023/3/3962.
19. Borisov B.V., Vyatkin A.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A., Salagaev S.O. Analysis of energy efficiency increasingranges for gas infrared heater. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2023, vol. 334, no. 2, pp. 70–80. (In Russ.)
20. Borisov B.V., Vyatkin A.V., Kuznetsov G.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A. Analysis of the influence of the gas infrared heater and equipment element relative positions on industrial premises thermal conditions. *Energies*, 2022, vol. 15, Article number 8749. DOI: https://doi.org/10.3390/en15228749.

Information about the authors

Boris V. Borisov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. bvborisov@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0002-1172-1431

Alexander V. Vyatkin, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. avv47@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-2238-7974

Vyacheslav I. Maksimov, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. elf@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0002-0908-8358

Tatiana A. Nagornova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. tania@tpu.ru

Received: 14.10.2024
Revised: 28.10.2024
Accepted: 05.11.2024

УДК 553.89
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4586
Шифр специальности ВАК: 1.6.3, 1.6.4, 1.6.10

Качественные характеристики и причины окраски аподоломитового нефрита Воймаканского месторождения, Средне-Витимская горная страна

Е.В. Кислов[1]✉, И.С. Гончарук[1,2], А.Г. Николаев[3], Ф.Г. Вагизов[3], В.В. Вантеев[1], Н.М. Хасанова[3]

[1] Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, г. Улан-Удэ
[2] Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Россия, г. Улан-Удэ
[3] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, г. Казань

✉evg-kislov@ya.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Нефрит – высоколиквидный, но недостаточно исследованный ювелирно-поделочный камень. Статья посвящена ранее не изученному Воймаканскому месторождению аподоломитового нефрита, основное внимание уделено причинам окраски нефрита, остающимся дискуссионными в отношении этого камня в целом. ***Цель.*** Определение качественных характеристик нефрита Воймаканского месторождения и причин его окраски. ***Методы.*** Органолептический метод с применением бинокуляра, геммологических фонарика и лупы 20-кратного увеличения. Выполнены силикатный и ICP-MS анализы, определены колориметрические параметры, применена оптическая абсорбционная спектроскопия, выполнены мёссбауэровские измерения. ***Результаты.*** Нефрит зеленовато-белый, светло-зеленый, серовато-зеленый и коричневый, образует обособления в телах кальцит-тремолитового скарна на контакте доломитовых мрамора и амфиболита, преобразованного в эпидот-тремолитовый скарн. Оптические спектры поглощения нефрита отличаются широкой полосой поглощения малой интенсивности в видимой области в районе 650–670 нм, связанной с механизмом переноса заряда $Fe^{2+}_{VI} \rightarrow Fe^{3+}_{VI}$ в соседних октаэдрических позициях. ***Выводы.*** Нефрит соответствует требованиям к камнесамоцветному сырью. Диопсидит с линзочками и прослоями нефрита может использоваться для резьбы многоцветных изделий или инкрустаций. Железо в нефрите находится в виде ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных позициях в структуре минерала, а именно 58,4 % Fe^{2+} располагаются в октаэдрических позициях M_1–M_3, 30,9 % Fe^{2+} – в позиции восьмерной координации M_4, 8,4 % Fe^{3+} располагается в октаэдрических позициях M_1–M_3. Эти данные согласуются с полосами в оптических спектрах поглощения, что и создает окраску изучаемых нефритов. Электронный парамагнитный резонанс и люминесцентная спектроскопия показали, что ионы Mn^{2+} располагаются в двух неэквивалентных позициях. Степень зеленого оттенка нефрита усиливается с увеличением содержания Fe^{2+}. Коричневую окраску нефрита определяет Fe^{3+} в структуре тремолита.

Ключевые слова: нефрит, Воймаканское месторождение, качественные характеристики, оптическая абсорбционная спектроскопия, мёссбауэровские измерения, причины окраски

Благодарности: Авторы признательны за предоставленные материалы и информацию ООО «ВВС» и лично Станиславу Ивановичу Москва и Виктору Сергеевичу Кодочигову, за выполнение анализов Любови Владимировне Митрофановой, Туяне Гатыповне Хумаевой, Ольге Васильевне Корсун, Елене Дмитриевне Утиной, Маргарите Григорьевне Егоровой, Дарье Владимировне Киселевой. Замечания и предложения рецензентов редакции способствовали значительному улучшению рукописи. Сбор материалов и анализы выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20003. https://rscf.ru/project/22-27-20003, подготовка статьи выполнена в рамках государственного задания ГИН СО РАН, № гос. рег. АААА-А21-121011390003-9, и ИГГ УрО РАН, № гос. рег. 123011800011-2. Использовано оборудование ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) и «Геоспектр» ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

Для цитирования: Качественные характеристики и причины окраски аподоломитового нефрита Воймаканского месторождения, Средне-Витимская горная страна / Е.В. Кислов, И.С. Гончарук, А.Г. Николаев, Ф.Г. Вагизов, В.В. Вантеев, Н.М. Хасанова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 107–123. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4586

UDC 553.89
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4586

Qualitative characteristics and color causes of dolomite type nephrite, Voimakan deposit, Meadle-Vitim mountain country

E.V. Kislov[1]✉, I.S. Goncharuk[1,2], A.G. Nikolaev[3], F.G. Vagizov[3], V.V. Vanteev[1], N.M. Khasanova[3]

[1] *N.L. Dobretsov Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation*
[2] *D. Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation*
[3] *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation*

✉evg-kislov@ya.ru

Abstract. ***Relevance.*** Nephrite is a highly valuable but insufficiently researched gemstone. The article is devoted to the previously unexplored Voimakan deposit of dolomite type, the main attention is paid to the causes of nephrite coloring, which remain controversial in relation to this stone in general. ***Aim.*** To determine the quality characteristics of the Voimakan deposit nephrite and the causes of its color. ***Methods.*** An organoleptic method using binoculars, a gemological flashlight and a magnifying glass of 20x magnification. Silicate and ICP-MS analyses were performed, colorimetric parameters were determined, optical absorption spectroscopy was applied, and Mössbauer measurements were carried out. ***Results.*** Greenish-white, light green, grayish-green and brown nephrite forms segregations in calcite-tremolite skarn bodies at the contact of dolomite marble and amphibolite transformed into epidote-tremolite skarn. The optical absorption spectra of nephrite are characterized by a wide low-intensity absorption band in the visible region in the region of 650–670 nm, associated with the charge transfer mechanism $Fe^{2+}_{VI} \rightarrow Fe^{3+}_{VI}$ in neighboring octahedral positions. ***Conclusions.*** Nephrite meets the requirements for gemstone raw materials. Diopsidite with nephrite lenses and interlayers can be used for carving multicolored products or inlays. Iron in nephrite is found in the form of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in various positions in the structure of the mineral, namely 58,4% of Fe^{2+} is located in octahedral positions M_1–M_3, 30,9% of Fe^{2+} is located in the position of octal coordination M_4, 8,4% of Fe^{3+} is located in octahedral positions M_1–M_3. These data are consistent with the bands in the optical absorption spectra, which creates the coloration in the studied nephrites. Electronic paramagnetic resonance and luminescent spectroscopy have shown that Mn^{2+} ions are located in two nonequivalent positions. The degree of green shade of nephrite increases with growth in Fe^{2+} content. The brown color of nephrite is determined by Fe^{3+} in the tremolite structure.

Keywords: nephrite, Voimakan deposit, qualitative characteristics, optical absorption spectroscopy, Mössbauer measurements, causes of color

Acknowledgements: The authors are grateful for the materials and information provided by LLC "VVS" and personally to Stanislav I. Moskva and Victor S. Kodochigov, to Lyubov V. Mitrofanova, Tuyana G. Khumaeva, Olga V. Korsun, Elena D. Utina, Margarita G. Egorova, Daria V. Kiseleva for performing analyses. The comments and suggestions of the editorial board reviewers contributed to a significant improvement of the manuscript. The collection of materials and analyses were carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 22-27-20003, https://rscf.ru/project/22-27-20003, the preparation of the article was carried out within the framework of the state assignment of the GIN SB RAS, no. state reg. AAAAA-A21-121011390003-9, and IGG UrO RAN, no. state reg. 123011800011-2.

For citation: Kislov E.V., Goncharuk I.S., Nikolaev A.G., Vagizov F.G., Vanteev V.V., Khasanova N.M. Qualitative characteristics and color causes of dolomite type nephrite, Voimakan deposit, Meadle-Vitim mountain country. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 107–123. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4586

Введение

Нефрит – высоколиквидный ювелирно-поделочный камень, плотный агрегат моноклинного амфибола тремолит-ферроактинолитового ряда, преимущественно тремолита, обладающий характерной спутанно-волокнистой микроструктурой. Нефрит особенно ценится в Китае, Новой Зеландии, на тихоокеанском побережье Северной Америки.

Месторождения нефрита подразделяются на два эндогенных геолого-промышленных типа. Первый тип – апосерпентинитовый в метасоматитах офиолитов. Второй тип – аподоломитовый в тремолит-кальцитовых магнезиальных скарнах. Россыпи, преимущественно аллювиальные, обычно приурочены к коренным месторождениям.

По состоянию на 01.01.2022 Государственным балансом запасов в России учтены 26 месторождений апосерпентинитового и аподоломитового нефрита. В 2022 г. разрабатывались Кавоктинское, Нижне-Олломинское, Сергеевская залежь. Хайтин-

ское, Голюбинское месторождения аподоломитового нефрита в Бурятии. Воймаканское месторождение нефрита в Бурятии подготавливалось к отработке, Удоканское в Забайкальском крае и Буромское в Бурятии разведывались. В нераспределенном фонде месторождений аподоломитового нефрита нет. Все российские месторождения аподоломитового нефрита находятся в Витимской нефритоносной провинции.

За рубежом большинство месторождений аподоломитового нефрита находятся в Китае, их названия транскрибированы по системе Палладия. Наиболее крупные известные месторождения – в Северо-Западном Китае. В Синцзян-Уйгурском автономном районе находится отрабатываемый уже 6 тысяч лет нефритоносный пояс Хотан как с коренными месторождениями [1–5], так и знаменитыми россыпными месторождениями Юрункаш – «река белого нефрита», и Каракаш – «река черного нефрита» [6–9]. К поясу Хотан с востока примыкает нефритоносный район Алтынтаг [10–14]. Еще восточнее в провинции Цинхай находятся месторождения Голмуд и другие [15–17]. Ряд месторождений находится в Северо-Восточном Китае: Тели – в провинции Хэйлунцзян [18–20], Паньши – в провинции Гирин [21], Сюань и Саншиюй – в провинции Ляонин [22, 23]. В Восточном Китае известно месторождение Сяомэйлин в провинции Цзянсу [24, 25]. В Юго-центральном Китае находятся месторождения Луаньчуань в провинции Хэнань [26, 27] и Дахуа в Гуанси-Джуанском автономном районе [28–30]. В Юго-западном Китае – месторождения Лунси в провинции Сычуань [31, 32] и Лодянь в провинции Гуйжоу [33, 34].

В других странах следует отметить месторождение Чхунчхон в Южной Корее [35–37], район Коуэлл на полуострове Эйр в Южной Австралии [38, 39], месторождение Альпе Мастабия (Вал Маленко) в Ломбардии, Италия [40], месторождение Злоты Сток в Нижней Силезии, Польша [41–43].

Научно-исследовательские работы на российских месторождениях аподоломитового нефрита проводились в основном в 1980-х гг. В какой-то мере исследования нефрита Витимской нефритоносной провинции возобновлены лишь в последние годы [44–48].

Окраска – важное свойство камнесамоцветного сырья, в том числе и нефрита, определяющая уровень качества ювелирно-поделочного камня и стоимость изделия. Для апосерпентинитового нефрита характерны различные оттенки зелёного цвета до коричневого (табачного, болотного) и чёрного. Для аподоломитового нефрита характерен широкий диапазон окрасок от белого, серого до светло-зелёного (салатного), коричневого (медового) и чёрного.

Окраска нефрита зависит от его химического состава и механических примесей – чистый тремолит бесцветен. Традиционно считается, что окраска нефрита определяется содержанием железа и отношением двух- и трехвалентного железа, показано это и для аподоломитового нефрита Витимской нефритоносной провинции [45, 46]. В качестве причин идиохроматической окраски рассматриваются изоморфные примеси хрома, ванадия, марганца, никеля. Аллохроматическая окраска может быть вызвана примесью таких минералов, как графит, хлорит, хромгроссуляр, оксиды и гидроксиды железа и марганца, молибденит, галенит. Для точного определения причин окраски необходимы кристаллохимические исследования, проведенные в данной работе на примере Воймаканского месторождения.

Определение качества нефрита – сложная задача, зависящая от ряда параметров: блочности, цвета, однородности окраски либо ценящейся неоднородности (эффекта «кошачьего глаза», каемки прокрашивания, декоративных дендритов), количества, размера и распределения включений инородных минералов и горных пород, развития вторичных минералов, блеска. Наиболее ценится яркий голубовато-зеленый нефрит с минимальным количеством зерен хромита, белый нефрит и тремолитовый «кошачий глаз». Высоко ценятся аллювиальные гальки и валуны нефрита, особенно с поверхностными корочками прокрашивания – например, белый нефрит с красной корочкой, позволяющей вырезать многоцветное изделие.

В СССР и России не было и нет государственного стандарта на нефрит. Первым документом, определяющим требования к нефриту, стали «Технические условия ТУ 41-01-297-77 «Нефрит в блоках», утвержденные Всесоюзным промышленным объединением «Союзкварцсамоцветы». Их сменили «Технические условия ТУ 41-07-052-90 «Камни цветные природные в сырье», утвержденные Научно-производственным объединением «Кварцсамоцветы».

В соответствии с ними различается нефрит ювелирный саянский, витимский – зеленый различных тонов и оттенков, белый различных оттенков, черный. Окраска однотонная равномерная. Допускается слабовыраженная неоднородность в окраске и равномерная вкрапленность темных минералов размером не более 2 мм в диаметре при концентрировании не более двух включений на 1 см^2. Для первого сорта минимальные размеры сортового камня не менее 100×100×50 мм, для второго сорта – 30×50×30 мм.

Нефрит поделочный саянский, витимский – зеленый различных тонов и оттенков, белый, черный, «табачный». Окраска пятнистая, струйчатая. До-

пускаются инородные включения минералов и трещиноватость, не влияющие на механическую прочность камня и его полируемость. Первый сорт – неоднородность окраски слабо выражена, минимальные размеры сортового камня не менее 100×100×100 мм. Второй сорт – неоднородность окраски ярко выражена, минимальные размеры сортового камня не менее 100×100×50 мм.

Несложно заметить, что технические условия 1990 г. не учитывают современных тенденций мирового, точнее китайского, рынка, особенно в отношении привлекательных для него цветовых неоднородностей нефрита. В настоящее время горнодобывающие компании разрабатывают и утверждают стандарты предприятия, но они действуют лишь в отношении нефрита, добываемого на их лицензионных площадях.

В Китае до сих пор нет устоявшегося стандарта определения сортности. Обычно используется наименование конкретного месторождения. Например, нефрит наивысшего качества называют «Хотанский нефрит». При этом под таким названием продается нефрит с разных месторождений, даже наиболее качественный зеленый апосерпентинитовый нефрит из Бурятии и Британской Колумбии. Тем не менее разрабатываются местные стандарты, например стандарт зеленого апосерпентинитового нефрита месторождения Манас, выпущенный Бюро по надзору за качеством Синьцзян-Уйгурского автономного района. Стандарт распространяется на зеленый нефрит, добываемый в этом районе. В стандарте используются цвет, текстура и просвечиваемость для разделения зеленого нефрита Манас на четыре сорта: отличный, хороший, мелкодисперсный и плохой. Традиционные сорта следующие.

Хотанский нефрит белый, желтый, голубовато-белый, серый, черный из уезда Хотан Синьцзян-Уйгурского автономного района. Он почти полностью состоит из тремолита, но может содержать до 5 мас. % примесей, таких как диопсид, эпидот, клинозоизит, оливин, доломит, кварц, магнетит, пирит, апатит, лимонит и углеродистые вещества, рассеянные в нефрите и придающие различные оттенки цвета. Различают четыре цветовые разновидности: белый, желтый, синий и черный хотанский нефрит. Наиболее ценный белый хотанский нефрит, обычно от белого до очень бледно-желтого цвета, содержащий более 99 мас. % тремолита, и желтый хотанский нефрит, который обязан своим более глубоким желтым цветом включениям оксидов железа. Синие разновидности содержат микроскопические включения голубовато-зеленых силикатных минералов (кроме актинолита), а черные разновидности содержат до 5 мас. % как минералов железа, так и углеродистых веществ.

Куньлунь или цинхайский нефрит бледно-зеленый, белый с восточной части гор Куньлунь в провинции Цинхай. Он состоит из актинолита и тремолита в различных пропорциях и, как правило, также содержит небольшое количество волластонита. Наиболее ценные блоки с узорами зеленого и белого цвета.

Ланьтяньский нефрит белый, желтовато-белый, желтый, серый, бледно-голубой, светло-зеленый из уезда Лантянь провинции Шэньси, Китай. Цвета обусловлены включениями оксидов железа (желтый), графита (серый) и минералов группы хлорита, эпидота или серпентина (бледно-голубой и светло-зеленый). В историческом месторождении Юйчуань нефрит содержит минералы группы серпентина, главным образом антигорит, которые придают ему зеленые узоры или зеленую окантовку.

Нефрит Манас зеленый, серо-зеленый, оливково-зеленый, темно-зеленый из уезда Манас Синьцзян-Уйгурского автономного района. Зеленый нефрит состоит в основном из тремолита и лишь в незначительной степени из актинолита. Зеленый цвет обусловлен микроскопическими включениями зеленых силикатов, в основном хлорита и минералов группы серпентина. Нефрит также часто содержит небольшое количество диопсида, гроссуляра и хромшпинели.

Нефрит Мэйлин белого, серовато-белого, серого цвета с месторождения Сяомэйлин, уезд Лиян, провинция Цзянсу. Типичный тремолитовый нефрит.

Нефрит Сюянь от белого до зеленого цвета с месторождения Сюянь в провинции Ляонин. Содержит как тремолит, так и актинолит в различных пропорциях. Некоторые разновидности могут также содержать антигорит.

Нефрит Наньян, или Душан, из уезда Наньян провинции Хэнань неоднородный белого, желтоватого цвета с розоватыми, зелёными, жёлтыми вкраплениями, используется для резьбы.

Различается также черный и белый нефрит. Аналогично в России покупатели из Китая часто просят «семерку», имея в виду апосерпентинитовый нефрит жилы № 7 Оспинского месторождения. При этом реальное происхождение нефрита их не интересует, а только высокое качество – яркий голубовато-зеленый цвет, повышенная просвечиваемость и малое количество зерен хромита.

Значительное количество нефрита в Китай поставляет канадская компания «Джэд Уэст», классифицирующая нефрит по категориям AAA, AA, A, B и C. AAA применяется к сырью для самых дорогих браслетов и подвесок, составляет 3 % производства компании. Категории AA и A отвечают сырью для рядовых ювелирных изделий. Резьба выполняется из нефрита сортов B и C. Сырье для

резьбы составляет около 70 % продукции и продается по цене от 20 до 30 долларов за килограмм. Более низкие сорта используются для изготовления облицовочной плитки, погребальных урн и других декоративных целей. Промышленные сорта имеют более приглушенный цвет и более высокую концентрацию включений магнетита и трещин. Такая система оценки часто применяется в Китае для китайского и российского нефрита, при этом в большей мере учитываются блочность и выход сортового нефрита.

В данной работе приведены результаты исследования Воймаканского месторождения, находящегося на западном фланге Витимской нефритоносной провинции. Научно-исследовательские работы на этом месторождении ранее не проводились, публикации в открытой печати отсутствуют. Основное внимание уделено качественным характеристикам нефрита и причинам его окраски.

Воймаканское месторождение

Воймаканское месторождение аподоломитового нефрита находится в западной части Витимской нефритоносной провинции. В географическом отношении месторождение расположено на территории Баунтовского эвенкийского района Республики Бурятия в Средне-Витимской горной стране (рис. 1).

Воймаканское проявление апокарбонатного нефрита выявлено во время работ экспедиции "Байкалкварцсамоцветы" в 1981 г. А.П. Секериным при проведении рекогносцировочных маршрутов в среднем течении р. Ципы. Среди развалов элювиально-делювиальных глыб гранитов и мраморов были обнаружены валуны кальцит-тремолитовых скарнов. Геологоразведочные работы на Воймаканском проявлении проводились до 1991 г. в небольшом объеме в связи с наличием в этом районе более перспективных объектов. В 1990–2000-е гг. велась нелегальная добыча нефрита в карьере с нагорными канавами. Ситуация изменилась в 2012 г. после получения лицензии на геологическое изучение, разведку и добычу нефрита ЗАО «МС Холдинг».

Район расположения Воймаканского месторождения характеризуется развитием различных осадочных, метаморфических и интрузивных пород, осложнен тектоникой (рис. 1). В районе месторождения меандрирующая р. Ципа и её приток р. Воймакан протекают по типичной U-образной долине с широким, участками узким, скальным днищем. С ними связаны аллювиальные отложения русла р. Ципы и первой надпойменной террасы.

Рис. 1. *Геологическая схема Воймаканского месторождения (по [49] с дополнениями и исправлениями): 1 – аллювиальные отложения; 2, 3 – суванихинская свита: 2 – верхняя подсвита: сланцы, гнейсы, амфиболиты, известняки, метаэффузивы; 3 – средняя подсвита: известняки, доломиты, сланцы; 4 – мезозойские интрузивы: габбро, диориты, габбро-диориты; 5 – Витимканский интрузивный комплекс: граниты, гранодиориты, диориты, аплиты, пегматиты; 6 – залежи нефрита*

Fig. 1. *Geological scheme of the Voimakan deposit (after [49] with additions and corrections): 1 – alluvial deposits; 2, 3 – Suvanikha formation: 2 – upper sub-formation: shales, gneisses, amphibolites, limestones, meta-effusives; 3 – middle sub-formation: limestones, dolomites, shales; 4 – Mesozoic intrusions: gabbro, diorites, gabbro-diorites; 5 – Vitimkan intrusive complex: granites, granodiorites, diorites, aplites, pegmatites; 6 – nephrite areas*

Суванихинская свита нижнего протерозоя подразделяется на подсвиты. К верхней подсвите относятся кварц-биотитовые, биотит-кордиеритовые, силлиманит-биотитовые, биотит-роговообманковые сланцы, гнейсы, амфиболиты, прослои и горизонты кристаллических известняков, метаморфизованных кислых и основных эффузивов. К средней подсвите отнесены кристаллические известняки, доломиты с прослоями биотитовых сланцев.

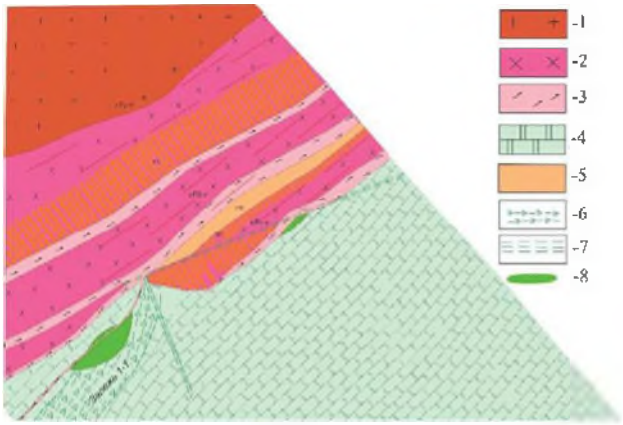
Большая часть площади месторождения сложена выходами Витимканского интрузивного комплекса нижнего палеозоя. Первая фаза представлена порфировидными амфибол-биотитовые гранитами, гранодиоритами, диоритами, дайками аплитов, телами пегматитов. Вторая фаза – лейкократовыми биотитовыми равномернозернистыми, реже гнейсовидными гранитами, гранодиоритами. К мезозою отнесены дайки габбро, диоритов, габбро-диоритов.

В пределах Воймаканского месторождения широко распространены разрывные нарушения различного времени заложения, ориентировки и амплитуды. Отчетливо выделяются две диагональные системы разрывных нарушений северо-восточного и северо-западного простирания. Разрывные нарушения характеризуются наличием зон дробления и милонитизации с крутыми углами падения (60–90°). К зонам разломов приурочены дайки магматических пород, тела метасоматических пород.

Метасоматические изменения с образованием нефритоносных зон развиты вблизи контактов мраморизованных доломитов и амфиболитов (рис. 2). В гранитах метасоматические изменения выражаются в существенном увеличении содержаний эпидота, клиноцоизита, уменьшении содержания биотита, появлении тремолита и хлорита. В амфиболитах роговая обманка замещается тремолитом, плагиоклаз – эпидотом, появляется хлорит, порода преобразуется в эпидот-тремолитовый скарн. Метасоматические изменения в карбонатных породах проявлены сильнее, с образованием кальцит-тремолитовых скарнов с желваками, гнездами и жилами нефрита на небольшом удалении от гранитов.

На Правобережном участке Воймаканского месторождения нефрита выявлено 8 залежей нефрита. По залежам № 1 и 2 защищены запасы. На Левобережном участке работы продолжаются.

Залежь № 1 нефрита (рис. 2) залегает в теле кальцит-тремолитового скарна в доломитовом мраморе недалеко от контакта с метасоматизированными амфиболитом и гранитом. Отмечаются контакты с эпидот-тремолитовым скарном. Вдоль контактов залежь тектонизирована, по трещинам борозды и зеркала скольжения. Залежь № 1 имеет крутое падение на юго-запад, сложена тремя разрозненными телами (блоками), разделенными кальцит-тремолитовым скарном и находящимися на расстоянии 4,0–4,5 м друг от друга. Длина первого блока 12 м, мощность от 0,15 до 1,04 м, в среднем 0,58 м; длина второго блока 7 м, мощность 0,10–2,25 м, в среднем 1,74 м; длина третьего блока 7 м, мощность 0,17–0,65 м, в среднем 0,41 м.



1:200

Рис. 2. *Геологическая схема залежи 1 (по материалам [49] с дополнениями и исправлениями). Витимканский интрузивный комплекс: 1 – первая фаза: порфировидные амфибол-биотитовые граниты, гранодиориты, диориты, дайки аплитов, тела пегматитов; 2 – вторая фаза: лейкократовые биотитовые равномернозернистые, реже гнейсовидные граниты, гранодиориты; суванихинская свита: 3 – верхняя подсвита: кварц-биотитовые, биотит-кордиеритовые, силлиманит-биотитовые, биотит-роговообманковые сланцы, гнейсы, амфиболиты, прослои и горизонты кристаллических известняков, метаморфизованных кислых и основных эффузивов; 4 – средняя подсвита: кристаллические известняки, доломиты, прослои биотитовых сланцев; 5 – метасоматически измененные породы; 6 – тектонические брекчии; 7 – зоны разрывных нарушений; 8 – тела кальцит-тремолитовых скарнов с желваками и жилами нефрита*

Fig. 2. *Geological scheme of vein 1 (after [49] with additions and corrections). Vitimkan intrusive complex: 1 – first phase: porphyritic amphibole-biotite granites, granodiorites, diorites, aplite dikes, pegmatite bodies; 2 – second phase: leucocratic biotite equigranular, rarely gneiss-like granites, granodiorites; Suvanikha formation: 3 – upper sub-formation: quartz-biotite, biotite-cordierite, sillimanite-biotite, biotite-hornblende shales, gneisses, amphibolites, interlayers and horizons of crystalline limestones, metamorphosed acidic and basic effusives; 4 – middle sub-formation: crystalline limestones, dolomites, interlayers of biotite shales; 5 – metasomatically altered rocks; 6 – tectonic breccias; 7 – faults zones; 8 – calcite-tremolite skarns bodies with nephrite nodules and veins*

Залежь № 2 залегает в теле кальцит-тремолитового скарна среди доломитового мрамора, недалеко от контакта с метасоматизированным гранитом, контакты кальцит-тремолитового скарна с доломитом катаклазированы и окварцованы. В плане залежь имеет форму крутопадающей линзы. По простиранию залежь прослежена на 15 м, мощность от 0,22 до 1,34 м, в среднем 0,59 м.

Материалы и методы исследования

Изучены образцы из кернов скважин, в меньшей мере из валовых проб, полученных в ходе геологоразведочных работ ООО «ВВС» по заказу ЗАО «МС Холдинг» на Воймаканском месторождении. Для детального исследования отобраны 12 образцов нефрита и 5 образцов вмещающих пород. Визуальное петрографическое и минералогическое изучение проводилось при естественном освещении, применялась фотофиксация. Декоративные свойства (окраска, оттенок, рисунок, наличие каемок, степень шероховатости) определялись при помощи бинокулярного микроскопа МБС-10 и геммологического фонарика. Шлифы изучены с помощью петрографического микроскопа «Olympus Bx-51».

Силикатный анализ выполнен в ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, на спектрофотометре UNICO 1201 (United Products and Instruments, США), работающем в спектральном интервале 315–1000 нм; атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR-6M («Unicam», Англия) с соответствующим программным обеспечением. SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, P_2O_5 определялись фотометрическим методом; CaO, MgO, MnO, Fe_2O_3, CO_2 – атомно-абсорбционным спектроскопическим; FeO, CO_2 – титриметрическим; пп. S – гравиметрическим; Na_2O, K_2O – пламенно-фотометрическим; Cr, V, Co, Ni, Cu – атомно-эмиссионным спектральным методом. Применялись весы электронные ВСЛ-200/0.1А (ЗАО «ВЕС-СЕРВИС», г. Санкт-Петербург, Россия) с диапазоном взвешивания от 0.01 до 205 г. Аналитики Л.В. Митрофанова, Т.Г. Хумаева, О.В. Корсун, Е.Д. Утина, М.Г. Егорова.

Разложение проб и анализ содержания элементов-примесей проводились с помощью ICP-MS-анализа в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН) на квадрупольном ИСП масс-спектрометре NexION300S (Perkin Elmer, США). Микроволновое разложение проб осуществлялось смесью кислот $HCl+HNO_3+HF$ с использованием системы Berghof Speedwave MWS 3+. Типичные операционные условия масс-спектрометра: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина. Все измерения проводились в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых. Для построения градуировочных зависимостей использовались сертифицированные в соответствии ISO 9001 мультиэлементные стандартные растворы (Perkin Elmer Instruments). Для контроля правильности и точности определения микроэлементного состава использованы сертифицированные образцы базальта BCR-2 и андезита AGV-2 (USGS). В течение анализа серии проб измерение стандартного образца проводилось с периодичностью 1:5–1:10. Полученные концентрации редких, рассеянных и редкоземельных элементов удовлетворительно согласуются с аттестованными величинами с допустимым отклонением в пределах 15 %. Погрешности определения элементов составили (отн. %): 24 (Cr, Ni, Co, Cu, V, Ba, Sr), 30 (Rb), 41 (РЗЭ), 50 (Zr), 60 (Y, Hf, Ta, Nb, Th, U), аналитик Д.В. Киселева.

Оптические свойства – прозрачность, цвет, оптические эффекты, включения, изучались с помощью бинолупы МБС-10 и геммологической лупы 20-кратного увеличения в КФУ, г. Казань. При определении цвета, оттенков, тона и насыщенности использовались шкала цвета по системе GIA и требования ТУ 117-3-0761-7-00 для определения тона и насыщенности цвета образцов. Исследования проводились методом оптической абсорбционной спектроскопии. Оптические спектры поглощения записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400–800 нм с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски образцов была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов по международной системе CIE Lab рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр». Координаты цвета с помощью специальной таблицы переводились в системы GIA, которые используются для оценки цвета. Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре. С каждого образца снималось по 5 спектров. Спектры люминесценции регистрировались на рамановской установке inVia Qontor Renishaw, источник возбуждения – лазер с длиной волны 532 нм, мощностью 500 мВт, съемка велась при комнатной температуре. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались с помощью спектрометра CMS8400 X-диапазона (ADANI, Minsk, Belarus) с частотой 9,4 ГГц.

Мёссбауэровские измерения на ядрах ^{57}Fe в образцах нефрита проводились с применением стандартного спектрометра постоянного ускорения производства компании WissEl (ФРГ). В качестве источника резонансного гамма-излучения (14,4 кэВ) использовался изотоп ^{57}Co внедренный в родиевую матрицу (ЗАО РИТВЕРЦ, г. Санкт Петербург) с активностью 35 мКи. Для исследования кусочки образцов были растерты в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния. Использовалась навеска равная 138 мг/см^2. Измерения были проведены при комнатной температуре и температуре 80 К. Низкотемпературное измерение осуществлялось с помощью проточного гелиевого криостата марки CFICEV-MOSS производства компании ICE Oxford (Великобритания). Температура образца поддерживалась с точностью ±1 К с помощью температурного контроллера (model 32B, Cryo-Con, USA). Для калибровки скоростной шкалы мёссбауэровского спектрометра использовалась фольга металлического железа толщиной 7 микрон. Значения изомерных сдвигов, составляющих спектра приведены относительно α-Fe при комнатной температуре. Математическая обработка спектров осуществлялась с помощью программного пакета «SpectrRelax». Для описания формы линии гамма-резонансного поглощения использовалась функции «псевдо-Войта». $PV(x)=\alpha G(x)+(1-\alpha)L(x)$, где $G(x)$ – функция Гаусса, $L(x)$ – функция Лоренца.

Результаты исследования

Качественные характеристики нефрита. На Воймаканском месторождении нефрит имеет преимущественно зеленовато-белую, светло-зеленую, серовато-зеленую и коричневую окраску (рис. 3). В некоторых образцах окраска неоднородная из-за включений визуально различимых призматических зерен тремолита, кальцита, диопсида, обособлений кальцит-тремолитового агрегата. Просвечиваемость по краю штуфа от 1 до 5 см. Твердость 5–5,5 по шкале Мооса. Плотность 2,94–2,95 г/см^3. Блеск матовый, излом раковистый или занозистый. Содержание поделочного нефрита II сорта по штуфным пробам 5–50 об. %, среднее содержание поделочного нефрита II сорта по валовым пробам по залежам 3,1–5,2 об. %. Нефрит принимает совершенную полировку с зеркальным блеском. Дефекты: разноориентированные трещины, включения инородных минералов и пород, развитые по поверхностям и трещинам пленки кальцита, вторичных минералов железа и марганца. Качество нефрита зачастую ухудшено интенсивным замещением хлоритом и тальком.

С нефритом ассоциируют своеобразные породы, состоящие в основном из диопсида с прожилками и линзами нефрита (рис. 3, *в*). Мы их назвали по составу диопсидитами, хотя классический диопсидит – это пироксенит, состоящий преимущественно из диопсида с незначительной примесью магнетита и иногда ортопироксена, оливина или основного плагиоклаза, образующий жилы в ультраосновных породах и ранние дифференциаты габброидных интрузивов. Преобладающий в породе диопсид светло-бежевый, цвета слоновой кости, неравномернозернистый – иногда зерна достигают 2 см в сечении.

Рис. 3. *Цветовые вариации нефрита Воймаканского месторождения: а) светло-зеленый, б) зеленовато-белый с обособлениями кальцит-тремолитового агрегата, в) зеленовато-серый до светло-коричневого – пропластки в диопсидите, г) коричневый*

Fig. 3. *Color variations of the Voimakan deposit nephrite: a) light green, б) greenish-white with calcite-tremolite aggregates, в) greenish gray to light brown – interlayers in diopsidite, г) brown*

Химический и изотопный состав пород отображен в таблицах: силикатного анализа (табл. 1) и анализа элементов-примесей (табл. 2).

Оптические и спектроскопические свойства. Нефрит Воймаканского месторождения состоит в основном из маложелезистого тремолита – $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$. Тремолит относится к моноклинно-призматическому классу симметрии. В кристаллической решетке минерала участвуют двойные цепочки кремнекислородных тетраэдров $[Si_4O_{11}]^{6-}$ с самостоятельным анионом $[OH]^-$, которые чередуются с лентами катионных полиэдров, главным образом октаэдров. Катионные позиции M1, M2, M3 октаэдрические, а позиция M4 характеризуется восьмерной координацией.

На рис. 4 приведен мессбауэровский спектр образца нефрита в диапазоне скоростей, в котором могут быть линии возможных примесных составляющих, обладающих магнитным упорядочением. Как видно из спектра, в области больших скоростей линии поглощения не наблюдаются. Следовательно, в исследованном образце магнитоупорядочен-

ные оксидные фазы железа при комнатной температуре отсутствуют.

Таблица 1. *Результаты силикатного анализа пород, мас. %; Cr, V, Co, Ni, Cu в г/т*

Table 1. *Results of silicate analysis of rocks, wt %; Cr, V, Co, Ni, Cu in ppm*

№ проб Sample no.	KS-19	KS-18	V1-14	KP-5-3-7	PK-1 N	PK-3	KP-81-1-3	PK-1 S
SiO_2	56,30	56,20	56,50	51,60	56,10	57,60	0,90	43,40
TiO_2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02
Al_2O_3	0,70	0,50	0,50	0,70	1,00	0,60	0,10	10,20
Fe_2O_3	0,34	<0,10	0,17	0,10	0,24	<0,10	0,10	1,54
FeO	0,92	0,44	0,44	0,28	<0,10	0,24	<0,10	1,20
MnO	0,08	0,06	0,06	0,08	0,03	0,04	0,04	0,11
MgO	24,00	24,64	23,60	20,09	25,70	25,30	21,34	13,97
CaO	12,48	13,02	13,68	18,17	12,76	13,02	31,30	21,31
Na_2O	0,11	0,12	0,11	0,13	0,12	0,12	0,05	0,12
K_2O	0,07	0,07	0,05	0,09	0,03	0,05	<0,01	0,04
P_2O_5	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,87	0,15
п.п.п	4,70	4,39	4,65	8,81	3,16	3,03	44,72	7,11
Σ	99,70	99,44	99,76	100,05	99,24	100,00	99,45	99,97
CO_2	–	–	1,98	6,6	0,66	0,44	44,66	3,52
S	–	–	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
F	0	0	0,20	0,10	0,27	0,34	0,06	0,07
Cr	9	10	<5	<5	7	5,5	5	6
V	–	–	6	36	9	11	4,5	60
Co	10	18	11	11	9	41	19	13
Ni	22	25	<3	4	3	<3	3,5	7,7
Cu	–	–	<3	<3	<3	<3	3,5	<3

Примечание: здесь и далее – нефрит: KC-18, KC-19, V1-14 светло-зеленый, KP-5-3-7 зеленовато-белый, PK-1 N белый с желтоватым оттенком, PK-3 коричневый; KP-81-1-3 – доломит, PK-1 S – эпидот-тремолитовый скарн.

Note: hereafter – nephrite: KS-18, KS-19, V1-14 is light green, KP-5-3-7 is white with a green tint, PK-1 N is white with a yellowish tinge, PK-3 is brown; KP-81-1-3 is dolomite, PK-1 S is epidote-tremolite skarn.

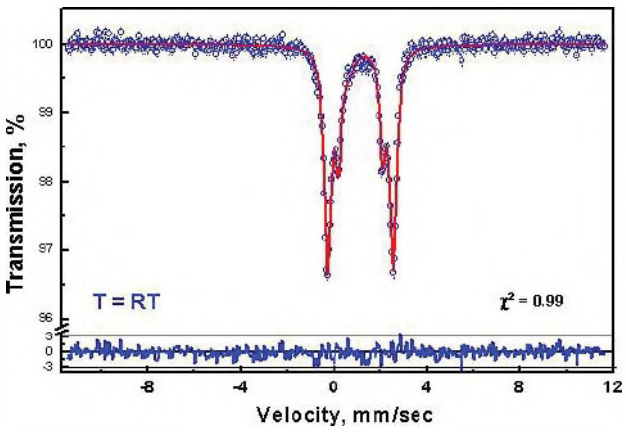


Рис. 4. *Мёссбауэровский спектр образца нефрита KS-18, демонстрирующий отсутствие магнитоупорядоченных фаз атомов железа в минерале*

Fig. 4. *Mössbauer spectrum of the nephrite sample KS-18, demonstrating the absence of magnetically ordered phases of iron atoms in the mineral*

Таблица 2. *Содержание рассеянных элементов в породах, г/т*

Table 2. *Trace elements content in rocks, ppm*

№ проб Sample no.	KS-18	KS-19	V1-14	PK-3	PK-5-3-7	PK-1 N	PK-1 S	KP-81-1-3
Li	6	2,6	4	5	10	7	16	1,3
Be	6,4	5	5,6	13	10	9	6,2	0,08
Sc	1,2	5	6	6	5	6	34	2,4
Ti	60	60	17	50	30	30	4200	90
V	14	6	9	11	40	10	70	2,5
Cr	8	9	2,8	7	3	9	6	7
Mn	320	400	300	190	380	160	500	180
Co	12	8	21	42	14	11	21	22
Ni	18	16	23	19	27	19	34	50
Cu	5	6	1,9	1,8	2,9	1,9	16,6	5
Zn	50	30	50	30	50	17	110	12
Ga	1,5	1,2	1,4	1	2,6	1,3	22	0,4
Ge	0,5	0,5	1,1	0,7	1,2	0,7	1,8	0,026
As	103	104	0,44	0,36	0,41	0,21	1,9	1,5
Se	0,21	0,29	0,22	0,21	0,29	0,3	2,5	0,5
Rb	2,6	2,9	3,1	2,7	8	0,9	2	0,13
Sr	60	80	9	8	18	3,4	210	50
Y	1	5	0,7	1,5	0,7	3	80	0,9
Zr	1,4	2,8	1,9	0,5	2,2	0,6	69	12
Nb	1,7	0,4	0,6	0,41	0,2	0,4	60	0,7
Mo	0,17	0,26	0,08	0,05	0,15	0,028	2,6	0,09
Ag	0,017	<0,0004	0,145	3,3	0,116	0,075	2,1	0,141
Cd	0,03	0,03	0,04	0,04	0,07	0,04	0,13	0,06
Sn	0,47	0,28	0,035	0,023	0,036	0,24	4	0,08
Sb	0,08	0,07	0,06	0,08	0,04	0,04	0,09	0,017
Te	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,013	<0,01
Cs	0,7	1	1,5	1	0,8	0,19	0,23	0,009
Ba	5,5	4	2,3	11	3,5	7	12	3,3
La	0,27	3	0,6	0,6	0,14	1,4	60	0,25
Ce	0,31	7	1,1	1,2	0,34	3,5	170	0,7
Pr	0,032	1,1	0,1	0,16	0,046	0,43	23	0,07
Nd	0,099	4,5	0,36	0,72	0,21	1,7	80	0,3
Sm	0,018	1,1	0,07	0,17	0,048	0,31	15	0,06
Eu	0,0052	0,24	0,011	0,026	0,019	0,051	2,7	0,017
Gd	0,021	1	0,068	0,16	0,055	0,32	14	0,074
Tb	0,004	0,14	0,012	0,028	0,01	0,05	1,8	0,011
Dy	0,038	0,8	0,07	0,16	0,07	0,28	10	0,07
Ho	0,014	0,15	0,017	0,033	0,014	0,06	2,2	0,018
Er	0,07	0,4	0,051	0,1	0,051	0,19	6	0,059
Tm	0,02	0,05	0,008	0,013	0,009	0,026	0,9	0,009
Yb	0,17	0,3	0,06	0,07	0,06	0,17	6	0,06
Lu	0,023	0,05	0,009	0,011	0,008	0,025	0,8	0,01
Hf	0,016	0,034	0,04	0,017	0,033	0,019	2,6	0,12
Ta	0,2	0,007	0,025	0,027	0,012	0,018	3,2	0,028
W	50	50	70	60	24	30	40	30
Tl	0,009	0,005	0,018	0,014	0,05	0,008	0,022	0,0031
Pb	2,8	4	2,4	2,4	3	2,1	4	4
Bi	<0,0005	<0,0005	0,0087	0,0013	0,0019	0,00104	0,094	0,037
Th	0,021	0,012	0,03	0,026	0,03	0,04	12,8	0,4
U	1,1	0,28	0,26	0,16	0,19	0,07	2,8	0,9

На рис. 5, 6 приведены мёссбауэровские спектры исследованного образца нефрита при температуре 295 и 80 К. Компоненты модельного спектра при комнатной температуре показаны цветными кривыми. Красной линией показан результирующий модельный спектр, полученный математической обработкой в приближении нескольких пар-

циальных компонент. В нижней части панели приведен разностный спектр между экспериментальным и модельным спектром, показывающий, что отклонения не превышают трех статистических ошибок, то есть в пределах 3σ. Математическая обработка спектров выявляет наличие, по крайней мере, трех основных парциальных дублетов. В структуре подобных минералов различают псевдооктаэдрические узлы M1, M2, M3. Точечная симметрия узлов M1 и M2 соответствует оси второго порядка 2, тогда как точечная симметрия узла M3 – 2/m. Существует также один катионный узел M4, окруженный восемью анионами с точечной симметрией 2, анионы, формирующие этот узел, расположены в виде искаженной квадратной антипризмы ([50]).

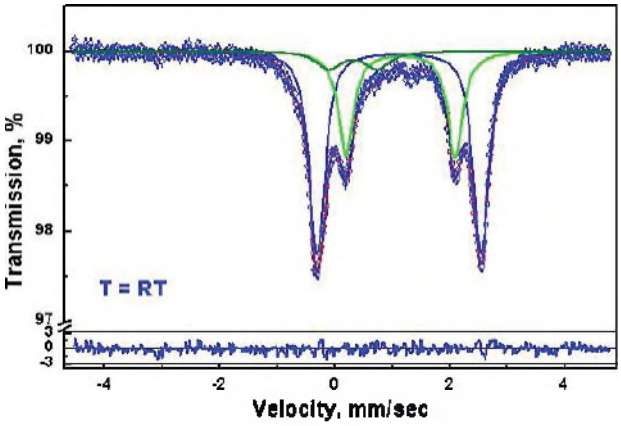


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры образца нефрита KS-18 при температуре 295 К

Fig. 5. Mössbauer spectrum of a nephrite sample KS 18 at 295 K

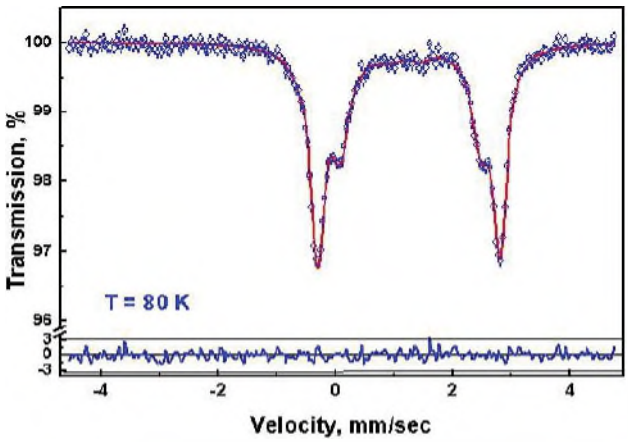


Рис. 6. Мёссбауэровские спектры образца нефрита KS-18 при температуре 80 К

Fig. 6. Mössbauer spectrum of a nephrite sample KS-18 at 80 K

Площадь дублета с наибольшим квадрупольным расщеплением составляет 58,4 %. Изомерный сдвиг (IS) этого дублета (D1) равен 1,12 мм/с, квадрупольное расщепление (QS) – 2,84 мм/с, ширина линии – порядка 0,34 мм/с. На рис. 5 он обозначен синей линией. Этот дублет может соответствовать ионам Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Следующий по интенсивности дублет – D2 со сверхтонкими параметрами: IS=1,14 мм/с, QS=1,89 мм/с. Площадь этого дублета составляет 30,9 %, ширина линии – 0,31 мм/с. На рисунке он обозначен зеленой линией. Этот дублет также соответствует ионам Fe^{2+}, вероятно, располагающимся в позициях M4 [50]. В спектре выявляется также небольшой по площади дублет D3 (~8,4 %), имеющий сверхтонкие параметры (IS=0,31 мм/с, QS=0,84 мм/с), близкие к параметрам Fe^{3+} иона в октаэдрической позиции. Ширина линий этого дублета порядка 0,51 мм/с. На рисунке этот дублет показан оливковой линией.

Кроме этих трех основных компонент, в спектре наблюдается также небольшой узкий пик в области скорости 1,33 мм/с, соответствующий правой линии дублета со следующими сверхтонкими параметрами: IS=0,30 мм/с, QS=2,07 мм/с, Г=0,27 мм/с. Площадь этого дублета составляет всего 2,3 %, поэтому эта компонента не показана на рис. 6. Понижение температуры до 80 К приводит к смещению изомерных сдвигов дублетов в сторону положительных скоростей за счет эффекта Доплера второго порядка и небольшому увеличению квадрупольных расщеплений, что характерно для ионов Fe^{2+}. В табл. 3 приведены сверхтонкие параметры выявленных дублетов при 295 и 80 К.

Таблица 3. *Сверхтонкие параметры парциальных дублетов при температуре 295 и 80 К*

Table 3. *Ultrathin Hyperfine parameters of the partial doublets at 295 and 80 K*

T, K	D1		D2		D3	
	IS	QS	IS	QS	IS	QS
	мм/сек/mm/sec					
295	1,12	2,84	1,14	1,89	0,31	0,84
80	1,25	3,11	1,26	2,40	0,37	1,08

Следует отметить, что для дублетов D1 и D2 температурный сдвиг изомерного сдвига примерно одинаков, что свидетельствует о равной жесткости связи этих ионов Fe^{2+} с локальным окружением. Однако температурное изменение квадрупольного расщепления для ионов железа в позиции M4 почти в два раза больше по сравнению с изменением QS для ионов Fe^{2+} в октаэдрической позиции. Вероят-

но, это связано с особенностями структуры энергетических уровней ионов Fe^{2+} в позиции М4.

Общая особенность оптических спектров поглощения нефрита Воймаканского месторождения – наличие широкой полосы поглощения малой интенсивности в видимой области в районе 650–670 нм (рис. 7). По результатам исследования нефрита мессбауэровской спектроскопией можно сделать вывод, что данная полоса связана с механизмом переноса заряда между разновалентными ионами железа, которые располагаются в соседних октаэдрических позиция $Fe^{2+}_{VI} \rightarrow Fe^{3+}_{VI}$. В ультрафиолетовой области находится интенсивная полоса поглощения, связанная с механизмом переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}_{(VI,VIII)}$, длинноволновый край которой протягивается в видимую область.

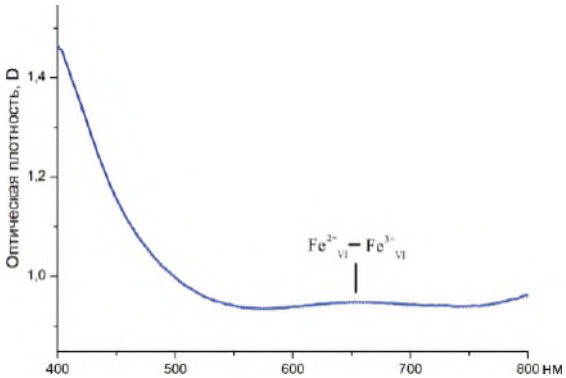


Рис. 7. *Оптический спектр поглощения образца нефрита Воймаканского месторождения*

Fig. 7. *Optical absorption spectrum of a nephrite sample from the Voimakan deposit*

Люминесцентная спектроскопия показала преимущественное расположение ионов Mn^{2+} в позиции кальция, а также незначительное расположение ионов Mn^{2-} в октаэдрических позициях минерала (рис. 8). Результаты ЭПР спектроскопии также подтвердили данные выводы (рис. 9). Методом ЭПР было выявлено также расположение ионов Fe^{3-} в позиции кремния (рис. 10).

Таким образом, по данным мессбауэровской и оптической спектроскопии выявлено, что железо в нефрите находится в виде ионов Fe^{3+} и Fe^{2-} в различных позициях в структуре минерала, а именно 58,4 % Fe^{2+} располагается в октаэдрических позициях M_1–M_3, 30,9 % Fe^{2+} располагается в позиции восьмерной координации M_4, 8,4 % Fe^{3+} располагается в октаэдрических позициях M_1–M_3. Эти данные согласуются с полосами в оптических спектрах поглощения, что и создает окраску в изучаемых нефритах. ЭПР и люминесцентная спектроскопия показала, что ионы Mn^{2+} располагаются в двух неэквивалентных позициях.

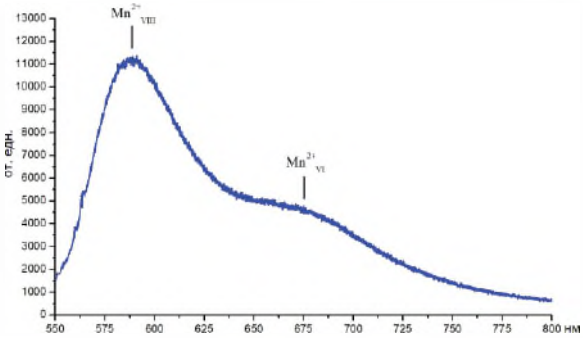


Рис. 8. *Спектр люминесценции образца нефрита Воймаканского месторождения*

Fig. 8. *Luminescence spectrum of a nephrite sample from the Voimakan deposit*

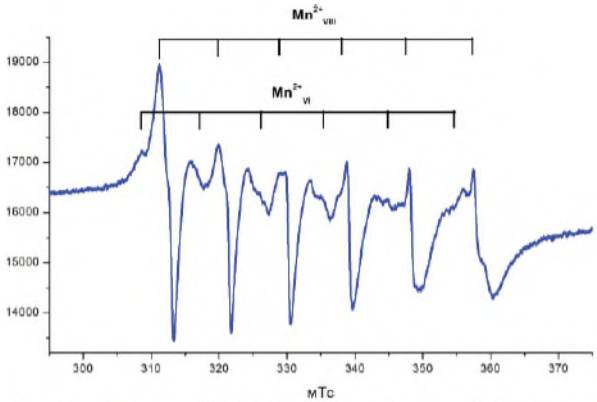


Рис. 9. *Спектр ЭПР образца нефрита Воймаканского месторождения в диапазоне 300–370 мТс*

Fig. 9. *EPR spectrum of the Voimakan nephrite sample in the range of 300–370 mTs*

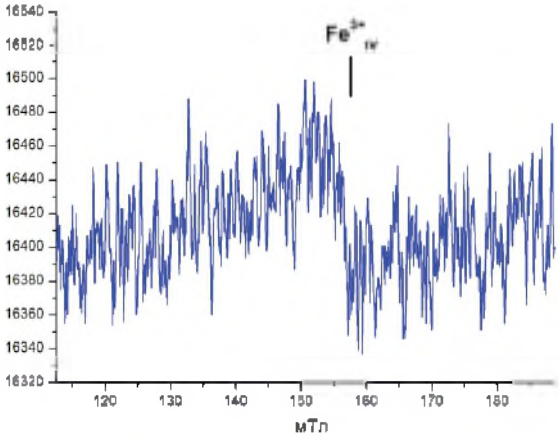


Рис. 10. *Спектр ЭПР образца нефрита Воймаканского месторождения в диапазоне 140–170 мТс*

Fig. 10. *Th EPR spectrum of the Voimakan nephrite sample is in the range of 140–170 mTs*

Получены результаты оценки окраски светло-салатного нефрита по цветовой системе CIELab (табл. 4).

Таблица 4. *Оценка окраски по цветовой системе CIELab*

Table 4. *Assessment of colour according to the CIELab color system*

L	a	B
KS-18		
48,35	–3,29	3,83
49,40	–3,31	4,56
50,57	–3,47	4,95
51,34	–3,83	6,76
48,59	–3,54	4,22
KS-19		
49,97	–4,85	0,36
49,78	–5,49	0,80
49,76	–5,07	0,52
48,99	–4,97	0,64
48,60	–4,77	0,80

Обсуждение

Качественные характеристики нефрита Воймаканского месторождения показывают, что он соответствует действующим требованиям по качеству и возможности применения к поделочному нефриту II сорта согласно техническими условиями ТУ 41-07-052-90 «Камни цветные природные в сырье». Отличительная особенность нефрита Воймаканского месторождения – интенсивное замещение хлоритом, и особенно тальком, вплоть до полного отальковання, что значительно ухудшает качество сырья.

Особенности геологии месторождения и рудных залежей, структуры и текстуры пород Воймаканского месторождения типичны для Витимской нефритоносной провинции [45, 46, 48]. Спецификой Воймаканского месторождения можно считать широкое развитие в нефритоносных телах диопсидита. Порода обладает декоративностью – диопсидит цвета слоновой кости содержит линзочки, затейливые прослои нефрита серого, светло-зеленого, светло-коричневого цвета, принимает зеркальную полировку. Такой диопсидит может использоваться как камнесамоцветное сырье для резьбы многоцветных изделий или инкрустаций.

Причины окраски нефрита – предмет детальных исследований, поскольку цвет – один из главных показателей качества камнесамоцветного сырья. Нефрит Воймаканского месторождения разнообразных оттенков отличается по химическому составу. По мере увеличения содержания суммарного железа в валовых пробах нефрита Воймаканского месторождения окраска изменяется от коричневой до светло-зеленой: коричневый – 0,28 мас. % $Fe_2O_{3общ}$, белый с желтоватым оттенком – 0,34 мас. % $Fe_2O_{3общ}$, белый со светло-зеленым оттенком – 0,41 мас. % $Fe_2O_{3общ}$, светло-зеленый – 0,54, 0,66, 1,36 мас. % $Fe_2O_{3общ}$ (табл. 1). Степень зеленого оттенка усиливается с увеличением содержания железа. Этот эффект связан с содержанием именно двухвалентного железа: у белого с желтоватым оттенком <0,10 мас. % FeO; коричневого – 0,24 мас. % FeO; белого со светло-зеленым оттенком – 0,28 мас. % FeO; светло-зеленого – 0,44, 0,44, 0,92 мас. % FeO (табл. 1). Увеличение содержания трехвалентного железа не сказывается на окраске: у белого с салатным оттенком – 0,10 мас. % Fe_2O_3; светло-зеленого – <0,1, 0,17, 0,34; белого с желтоватым оттенком – 0,24 (табл. 1, рис. 11).

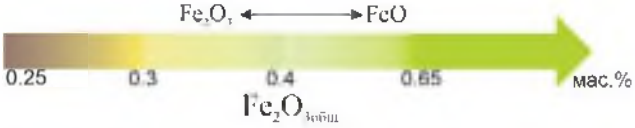


Рис. 11. *Изменение окраски нефрита: с увеличением содержания железа усиливается степень зеленого оттенка, окраска нефрита изменяется от коричневой до светло-зеленой*

Fig. 11. *Change in nephrite color: with iron content growth, the degree of green hue increases, the color of nephrite changes from brown to light green*

При этом в коричневом нефрите зафиксировано <0,10 мас. % Fe_2O_3, хотя коричневую окраску нефрита традиционно связывают с переходом железа из двухвалентного в трехвалентное состояние [46], развитием оксидов и гидроксидов железа [51, 52] в связи с гипергенными изменениями. Но коричневый образец РК-3 практически мономинеральный – отмечена лишь небольшая жилка хлорита. Образец отличается повышенными содержаниями трех рассеянных элементов: 42 г/т Co, 11 г/т Ba, 3,3 г/т Ag (табл. 2), но возможная роль этих элементов как хромофоров сомнительна. В коричневом нефрите Кавоктинского месторождения повышенные содержания этих элементов не зафиксированы [48].

Общая особенность оптических спектров поглощения нефрита Ваймаканского месторождения – наличие широкой полосы поглощения малой интенсивности в видимой области в районе 650–670 нм (рис. 7). Результаты исследования нефрита мессбауэровской спектроскопией свидетельствуют, что эта полоса связана с механизмом переноса заряда между разновалентными ионами железа, которые располагаются в соседних октаэдрических позиция $Fe^{2+}_{VI} \rightarrow Fe^{3+}_{VI}$. При этом общее содержание трехвалентного железа остается недостаточным для определения силикатным анализом, хотя и определяет коричневую окраску нефрита, вторичные минералы железа не зафиксированы.

Заключение

Нефрит соответствует действующим требованиям по качеству и возможности применения в качестве камнесамоцветного сырья. Развито интенсивное замещение хлоритом, и особенно тальком, что

значительно ухудшает качество сырья. Диопсидит с линзочками, затейливыми прослоями нефрита серого, светло-зеленого, светло-коричневого цвета может использоваться как камнесамоцветное сырье для резьбы многоцветных изделий или инкрустаций.

Железо в нефрите находится в виде ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных позициях в структуре минерала, а именно 58,4 % Fe^{2+} располагается в октаэдрических позициях M_1–M_3, 30,9 % Fe^{2+} располагается в позиции восьмерной координацией M_4. 8,4 % Fe^{3+} располагается в октаэдрических позициях M_1–M_3. Эти данные согласуются с полосами в оптических спектрах поглощения, что и создает окраску в изучаемых нефритах. ЭПР и люминесцентная спектроскопия показала, что ионы Mn^{2+} располагаются в двух неэквивалентных позициях. Кристаллохимические исследования подтверждают, что степень зеленого оттенка нефрита усиливается с ростом содержания Fe^{2+}, а коричневую окраску нефрита определяет вхождение Fe^{3+} в структуру тремолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemical zone of nephrite in Alamas, Xinjiang, China / Y. Liu, J. Deng, G.H. Shi, T Lu., H. He, Y.-N. Ng, C. Shen, L. Yang, Q. Wang // Resource Geology. – 2010. – Vol. 60. – P. 249–259. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00135.x
2. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China / Y. Liu, J. Deng, G. Shi, X. Sun, L. Yang // Journal of Asian Earth Sciences. – 2011. – Vol. 42. – P. 440–451. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.05.012
3. Mineral inclusions and SHRIMP U-Pb dating of zircons from the Alamas nephrite and granodiorite: Implications for the genesis of a magnesian skarn deposit / Y. Liu, R. Zhang, Zh. Zhang, G. Shi, Q. Zhang, M. Abuduwayiti, J. Liu // Lithos. – 2015. – Vol. 212–215. – P. 128–144. DOI: https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.11.002
4. Formation of the nephrite deposit with five mineral assemblage zones in the Central Western Kunlun Mountains, China / X. Zhang, G. Shi, X. Zhang, G. Gao // Journal of Petrology. – 2022. – Vol. 63. – egac117. DOI: https://doi.org/10.1093/petrology/egac117
5. Preliminary study on forgery identification of Hetian Jade with Instrumental Neutron Activation Analysis / K. Nangeelil, P. Dimpfl, M. Mamtimin, S. Huang, Z. Sun // Applied Radiation and Isotopes – 2023. – Vol. 191. – 110535. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110535
6. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang, Northwest China / Y. Liu, J. Deng, G. Shi, X. Sun, L. Yang // Ore Geology Reviews. – 2011. – Vol. 41. – P. 122–132. DOI: https://doi.org/10.1016/j. oregeorev.2011.07.004
7. SHRIMP U-Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, northwest China: implication for a Magnesium Skarn / Y. Liu, R.-Q. Zhang, M. Abuduwayiti, C Wang., S. Zhang, C. Shen, Z. Zhang, M. He, Y. Zhang, X. Yang // Ore Geology Reviews. – 2016. – Vol. 72. – P. 699–727. DOI: https://doi. org/10.1016/j.oregeorev.2015.08.023
8. Jing Y., Liu Y. Genesis and mineralogical studies of zircons in the Alamas, Yurungkash and Karakash Rivers nephrite deposits, Western Kunlun, Xinjiang, China // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 149. – 105087. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105087
9. Constraints on crystallinity of graphite inclusions in nephrite jade from Xinjiang, Northwest China: implications for Nephrite Jade formation temperatures / J. Zheng, L. Chen, C. Zhang, Y. Liu, R. Tian, J. Wu, Y. Wu, S. Zhang // Minerals. – 2023. – Vol. 13. – 1403. DOI: https://doi.org/10.3390/min13111403
10. The Tashisayi nephrite deposit from South Altyn Tagh, Xinjiang, northwest China / K. Gao, G. Shi, M. Wang, G. Xie, J. Wang, X. Zhang, T. Fang, W. Lei, Y. Liu // Geoscience Frontiers. – 2019. – Vol. 10. – P. 1597–1612. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.10.008
11. Mineralogy and geochemistry of nephrite jade from Yinggelike deposit, Altyn Tagh (Xinjiang, NW China) / Y. Jiang, G. Shi, L. Xu, X. Li // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – 418. DOI: https://doi.org/10.3390/min10050418
12. Timing of formation and cause of coloration of brown nephrite from the Tiantai Deposit, South Altyn Tagh, northwestern China / X. Liu, G. Gil, Y. Liu, X. He, M. Syczewski, B. Baginski, T. Fang, X. Shu // Ore Geology Reviews. – 2021. – Vol. 131. – 103972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103972
13. Polysynthetic twinning of diopsides in the Niewang and Tatliksu nephrite deposits, Xinjiang, China / H. Liang, G. Shi, Y. Yuan, C., Cao X Sun., X. Zhang // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – 1575. DOI: https://doi.org/10.3390/min12121575
14. A new type of white nephrite from limestone replacement along the Kunlun–Altyn Tagh mountains: a case from the Mida Deposit, Qiemo County, Xinjiang, China / T. Jiang, G. Shi, D. Ye, X. Zhang, L. Zhang, H. Han // Crystals. – 2023. – Vol. 13. – 1677. DOI: https://doi.org/10.3390/cryst13121677
15. Color-inducing elements and mechanisms in nephrites from Golmud, Qinghai, NW China: insights from spectroscopic and compositional analyses / H. Yu, R. Wang, J. Guo, J. Li, X. Yang // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. – 2016. – Vol. 111. – P. 313–325. DOI: https://doi.org/10.2465/jmps.151103
16. Study of the minerogenetic mechanism and origin of Qinghai nephrite from Golmud, Qinghai, Northwest China / H.Y. Yu, R.C. Wang, J.C. Guo, J.G. Li, X.W. Yang // Science China Earth Sciences. – 2016. – Vol. 59. – P. 1597–1609. DOI: https://doi.org/10.1007/s11430-015-0231-8
17. Gong N., Wang C., Xu S. Color origin of greyish-purple tremolite jade from Sanchahe in Qinghai Province, NW China // Minerals. – 2023. – Vol. 13. – 1049. DOI: https://doi.org/10.3390/min13081049
18. Gao S., Bai F., Heide G. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of nephrite from Tieli, China // Ore Geology Reviews. – 2019. – Vol. 107. – P. 155–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.016
19. Xu H., Bai F. Origin of the subduction-related Tieli nephrite deposit in Northeast China: Constraints from halogens, trace elements, and Sr isotopes in apatite group minerals // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 142. – 104702. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.10470

20. Xu H., Bai F., Jiang D. Geochemical characteristics and composition changes of tremolite at various stages in the mineralization process of nephrite from Tieli, Heilongjiang, Northeastern China // Arabian Journal of Geosciences. – 2021. – Vol. 14. – 204. DOI: https://doi.org/10.1007/s12517-021-06578-6
21. Mineralogy, geochemistry, and petrogenesis of nephrite from Panshi, Jilin, Northeast China / F. Bai, G. Li, J. Lei, J. Sun // Ore Geology Reviews. – 2019. – Vol. 115. – 103171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103171
22. Zhang C., Yu X., Jiang T. Mineral association and graphite inclusions in nephrite jade from Liaoning, northeast China: Implications for metamorphic conditions and ore genesis // Geoscience Frontiers. – 2019. – Vol. 10. – P. 425–437. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.009
23. Zheng F., Liu Y., Zhang H.-Q. The petrogeochemistry and zircon U-Pb age of nephrite placer deposit in Xiuyan, Liaoning // Rock and Mineral Analysis. – 2019. – Vol. 38. – P. 438–448. DOI: https://doi.org/10.15898/j.cnki.11-2131/td.201807310089
24. Evidences from infrared and Raman spectra: Xiaomeiling is one reasonable provenance of nephrite materials used in Liangzhu Culture / P. Li, Z. Liao, Zh. Zhou, Q. Wu // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – Vol. 261. – 120012. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120012
25. Li P., Liao Z., Zhou Zh. The residual geological information in Liangzhu jades: Implications for their provenance // Proceedings of the Geologists' Association. – 2022. – Vol. 133. – P. 256–268. DOI: https://doi.org/10.1016/j. pgeola.2022.04.003
26. Age determination of nephrite by in-situ SIMS U-Pb dating syngenetic titanite: a case study of the nephrite deposit from Luanchuan, Henan, China / X.-X. Ling, E. Schmädicke, Q.-L. Li, J. Gose, R.-Y. Wu, S.-Q. Wang, Y. Liu, G.-C. Tang, X.-H. Li // Lithos. – 2015. – Vol. 220–223. – P. 289–299. DOI: https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.02.019
27. Integrated interpretation of pXRF data on ancient nephrite artifacts excavated from Tomb No. 1 in Yuehe Town, Henan Province, China / D. Chen, Y. Yang, B. Qiao, J. Li, W. Luo // Heritage Science. – 2022. – Vol. 10. – 1. DOI: https://doi.org/10.1186/s40494-021-00642-w
28. Nephrite jade from Guangxi province, China / Z. Yin, C. Jiang, M. Santosh, Y. Chen, Y. Bao, Q. Chen // Gems and Gemology. – 2014. – Vol. 50. – P. 228–235. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.50.3.228
29. Black nephrite jade from Guangxi, Southern China / Q. Zhong, Z. Liao, L. Qi, Zh. Zhou // Gems and Gemology. – 2019. – Vol. 55. – P. 198–215. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.55.2.198
30. Mineralogy, geochemistry, and petrogenesis of green nephrite from Dahua, Guangxi, Southern China / B. Bai, J. Du, J. Li, B. Jiang // Ore Geology Reviews. – 2020. – Vol. 118. – 103362. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103362
31. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Longxi, Sichuang Province / W. Wang, Z. Liao, Z. Zhou, J. Shang, P. Li, D. Cui, L. Li, Q. Chen // Journal of Gems and Gemmology. – 2022. – Vol. 24. – P. 20–27. DOI: https://doi.org/10.15964/j.cnki.027jgg. 2022.01.003
32. Spectroscopic characteristics of Longxi nephrite from Sichuan and its color genesis / W.-l. Fu, H. Lu, J. Chai, Z.-y. Sun // Spectroscopy and spectral analysis. – 2023. – Vol. 43. – P. 1408-1412. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2023)05-1408-05
33. Discussing the coloration mechanism of Luodian Jade from Guizhou / L. Wang, J.H Lin., T.P. Ye, J. Tan, B. Wang, L. Yang // Open Access Library Journal. – 2020. – Vol. 7. – e6364. DOI: https://doi.org/10.4236/oalib.1106364
34. Geochemical characteristics and ore-forming mechanism of Luodian nephrite deposit, Southwest China and comparison with other nephrite deposits in Asia / N. Li, F. Bai, L. Xu, Y. Che // Ore Geology Reviews. – 2023. – Vol. 160. – 105604. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105604
35. Yui T.-F., Kwon S.-T. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea // Economic Geology. – 2002. – Vol. 97. – P. 593–601. DOI: https://doi.org/10.2113/gsecongeo.97.3.593
36. Feng Y., He X., Jing Y. A new model for the formation of nephrite deposits: a case study of the Chuncheon nephrite deposit, South Korea // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 141. – 104655. DOI: https://doi.org/10.1016/j. oregeorev.2021.104655
37. Geochemical characteristics of Nephrite from Chuncheon, South Korea: implications for geographic origin determination of nephrite from dolomite-related deposits / N. Li, F. Bai, Q. Peng, M. Liu // Crystals. – 2023. – Vol. 13. – 1468. DOI: https://doi.org/10.3390/cryst13101468
38. Nichol D. Two contrasting nephrite jade types // Journal of Gemmology. – 2000. – Vol. 27. – P. 193–200.
39. Tan T.L., Ng N.N., Lim N.C. Studies on nephrite and jadeite jades by Fourier transform infarred (FTIR) and Raman spectroscopic techniques // Cosmos. – 2013. – Vol. 9. – P. 47–56. DOI: https://doi.org/10.1142/S0219607713500031
40. Adamo I., Bocchio R. Nephrite jade from Val Malenco, Italy: review and update // Gems and Gemology. – 2013. – Vol. 49. – P. 98–106. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.49.2.98
41. Raman and FTIR spectra of nephrites from the Złoty Stok and Jordanów Śląski (the Sudetes and Fore-Sudetic Block, SW Poland) / I. Korybska-Sadło, G. Gil, P. Gunia, M. Horszowski, M. Sitarz // Journal of Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1166. – P. 40–47. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.020
42. Gil G., Barnes J.D., Boschi C. Nephrite from Złoty stok (Sudetes, SW Poland): petrological, geochemical, and isotopic evidence for a dolomite-related origin // Canadian Mineralogist – 2015. – Vol. 53. – P. 533–556. DOI: https://doi.org/10.3749/canmin.1500018
43. Comparative Fe and Sr isotope study of nephrite deposits hosted in dolomitic marbles and serpentinites from the Sudetes, SW Poland: implications for Fe-As-Au-bearing skarn formation and post-obduction evolution of the oceanic lithosphere / G. Gil, B. Baginski, P. Gunia, S. Madej, M. Sachanbiński, P. Jokubauskas, Z. Belka // Ore Geology Reviews. – 2020. – Vol. 118. – 103335. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103335
44. Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса / М.В. Бурцева, Г.С. Рипп, В.Ф. Посохов, А.Е. Мурзинцева // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 516–527. DOI: 10.15372/GiG20150303
45. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. Месторождения нефритов. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2015. – 377 с.
46. Гомбоев Д.М., Андросов П.В., Кислов Е.В. Кавоктинское месторождение светлоокрашенного нефрита: условия залегания и особенности вещественного состава // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 9. – С. 44–50.

47. Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты / А.А. Филиппова, А.С. Мехоношин, В.А. Бычинский, К.В. Чудненко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 168–178. DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3112
48. Кислов Е.В., Худякова Л.И., Николаев А.Г. Отходы переработки аподоломитового нефрита и направление их использования // Горные науки и технологии. – 2023. – Т. 8. – № 2. – С. 195–206. DOI: doi.org/10.17073/2500-0632-2023-01-75
49. Кодочигов В.С., Курбатов С.Л. Отчет о поисково-оценочных работах на Воймаканском проявлении апокарбонатного нефрита за 2011–1014 гг., с подсчетом запасов по состоянию на 1.02.2014 г. – Улан-Удэ, 2014.
50. Spectroscopic and related evidence on the coloring and constitution of New Zealand jade / C.J. Wilkins, W.C. Tennant, B.E. Williamson, C.A. McCammon // American Mineralogist. – 2003. – Vol. 88. – P. 1336–1344. DOI: 10.2138/am-2003-8-917
51. Медведев В.Я., Иванова Л.А. Флюидный режим нефритообразования. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сиб. отд-ние, 1989. – 129 с.
52. The genesis and SHRIMP U-Pb zircon dating of the Pishan brown nephrite bearing Mg-skarn deposit in Xinjiang / X.-F. Liu, Y. Liu, Z.-J. Li, A. Maituohuti, G.-Y. Tian, D.-X. Guo // Acta Petrologica et Mineralogica. – 2017. – Vol. 36. – P. 259–273.

Информация об авторах

Евгений Владимирович Кислов, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а; https://orcid.org/0000-0003-2266-0942; evg-kislov@ya.ru

Ирина Станиславовна Гончарук, студент Института естественных наук Бурятского государственного университета им. Доржи Банзарова, Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; лаборант Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а; goncarukirina993@gmail.com

Анатолий Германович Николаев, кандидат геолого-минералогических наук, доцент Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5; http://orcid.org/0000-0002-8082-6536; anatolij-nikolaev@yandex.ru

Фарит Габдулхакович Вагизов, кандидат физико-математических наук, доцент Института физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5; http://orcid.org/0000-0001-7965-1583; vagizovf@gmail.com

Владислав Владимирович Вантеев, аспирант Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а; vanteev997@mail.ru

Наиля Мидхатовна Хасанова, кандидат физико-математических наук, инженер Научно-исследовательской лаборатории методов увеличения нефтеотдачи Научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» (головной центр) Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5; https://orcid.org/0000-0002-9561-953X; nailia.khasanova@kpfu.ru

Поступила в редакцию: 19.02.2024
Поступила после рецензирования: 25.02.2024
Принята к публикации: 05.11.2024

REFERENCES

1. Liu Y., Deng J., Shi G.H., Lu T., He H., Ng Y.-N., Shen C., Yang L., Wang Q. Chemical Zone of Nephrite in Alamas, Xinjiang, China. *Resource Geology*. 2010. vol. 60. pp. 249–259. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00135.x
2. Liu Y., Deng J., Shi G., Sun X., Yang L. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, vol. 42, pp. 440–451. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.05.012
3. Liu Y., Zhang R., Zhang Zh., Shi G., Zhang Q., Abuduwayiti M., Liu J. Mineral inclusions and SHRIMP U-Pb dating of zircons from the Alamas nephrite and granodiorite: implications for the genesis of a magnesian skarn deposit. *Lithos*, 2015, vol. 212–215, pp. 128–144. DOI: https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.11.002
4. Zhang X., Shi G., Zhang X., Gao G. Formation of the nephrite deposit with five mineral assemblage zones in the Central Western Kunlun Mountains, China. *Journal of Petrology*. 2022, vol. 63, egac117. DOI: https://doi.org/10.1093/petrology/egac117
5. Nangeelil K., Dimpfl P., Mamtimin M., Huang S., Sun Z. Preliminary study on forgery identification of Hetian Jade with Instrumental Neutron Activation Analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 2023, vol. 191, 110535. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110535
6. Liu Y., Deng J., Shi G., Sun X., Yang L. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang, Northwest China. *Ore Geology Reviews*, 2011, vol. 41, pp. 122–132. DOI: https://doi.org/10.1016/j. oregeorev.2011.07.004
7. Liu Y., Zhang R.-Q., Abuduwayiti M., Wang C., Zhang S., Shen C., Zhang Z., He M., Zhang Y., Yang X. SHRIMP U-Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, northwest China: implication for a Magnesium Skarn. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 72, pp. 699–727. DOI: https://doi. org/10.1016/j.oregeorev.2015.08.023

8. Jing Y., Liu Y. Genesis and mineralogical studies of zircons in the Alamas, Yurungkash and Karakash Rivers nephrite deposits, Western Kunlun, Xinjiang, China. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 149, 105087. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105087
9. Zheng J., Chen L., Zhang C., Liu Y., Tian R., Wu J., Wu Y., Zhang S. Constraints on Crystallinity of Graphite Inclusions in Nephrite Jade from Xinjiang, Northwest China: implications for Nephrite Jade Formation Temperatures. *Minerals*, 2023, vol. 13, 1403. DOI: https://doi.org/10.3390/min13111403
10. Gao K., Shi G., Wang M., Xie G., Wang J., Zhang X., Fang T., Lei W., Liu Y. The Tashisayi nephrite deposit from South Altyn Tagh, Xinjiang, northwest China. *Geoscience Frontiers*, 2019, vol. 10, pp. 1597–1612. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.10.008
11. Jiang Y., Shi G., Xu L., Li X. Mineralogy and geochemistry of nephrite jade from Yinggelike deposit, Altyn Tagh (Xinjiang, NW China). *Minerals*, 2020, vol. 10, 418. DOI: https://doi.org/10.3390/min10050418
12. Liu X., Gil G., Liu Y., He X., Syczewski M., Bagi nski B., Fang T., Shu X. Timing of formation and cause of coloration of brown nephrite from the Tiantai Deposit, South Altyn Tagh, northwestern China. *Ore Geology Reviews*, 2021, vol. 131, 103972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103972
13. Liang H., Shi G., Yuan Y., Cao C., Sun X., Zhang X. Polysynthetic twinning of diopsides in the Niewang and Tatliksu nephrite deposits, Xinjiang, China. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1575. DOI: https://doi.org/10.3390/min12121575
14. Jiang T., Shi G., Ye D., Zhang X., Zhang L., Han H. A New Type of White Nephrite from Limestone Replacement along the Kunlun–Altyn Tagh Mountains: a case from the Mida Deposit, Qiemo County, Xinjiang, China. *Crystals*, 2023, vol. 13, 1677. DOI: https://doi.org/10.3390/cryst13121677
15. Yu H., Wang R., Guo J., Li J., Yang X. Color-inducing elements and mechanisms in nephrites from Golmud, Qinghai, NW China: insights from spectroscopic and compositional analyses. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2016, vol. 111, pp. 313–325. DOI: https://doi.org/10.2465/jmps.151103
16. Yu H.Y., Wang R.C., Guo J.C., Li J.G., Yang X.W. Study of the minerogenetic mechanism and origin of Qinghai nephrite from Golmud, Qinghai, Northwest China. *Science China Earth Sciences*, 2016, vol. 59, pp. 1597–1609. DOI: https://doi.org/10.1007/s11430-015-0231-8
17. Gong N., Wang C., Xu S. Color origin of greyish-purple tremolite jade from Sanchahe in Qinghai Province, NW China. *Minerals*, 2023, vol. 13, 1049. DOI: https://doi.org/10.3390/min13081049
18. Gao S., Bai F., Heide G. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of nephrite from Tieli, China. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 107, 155–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.016
19. Xu H., Bai F. Origin of the subduction-related Tieli nephrite deposit in Northeast China: Constraints from halogens, trace elements, and Sr isotopes in apatite group minerals. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 142, 104702. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.10470
20. Xu H., Bai F., Jiang D. Geochemical characteristics and composition changes of tremolite at various stages in the mineralization process of nephrite from Tieli, Heilongjiang, Northeastern China. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, vol. 14, 204. DOI: https://doi.org/10.1007/s12517-021-06578-6
21. Bai F., Li G., Lei J., Sun J. Mineralogy, geochemistry, and petrogenesis of nephrite from Panshi, Jilin, Northeast China. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 115, 103171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103171
22. Zhang C., Yu X., Jiang T. Mineral association and graphite inclusions in nephrite jade from Liaoning, northeast China: implications for metamorphic conditions and ore genesis. *Geoscience Frontiers*, 2019, vol. 10, pp. 425–437. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.009
23. Zheng F., Liu Y., Zhang H.-Q. The petrogeochemistry and zircon U-Pb age of nephrite placer deposit in Xiuyan, Liaoning. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, vol. 38, pp. 438–448. (In Chinese). DOI: https://doi.org/10.15898/j.cnki.11-2131/td.201807310089
24. Li P., Liao Z., Zhou Zh., Wu Q. Evidences from infrared and Raman spectra: Xiaomeiling is one reasonable provenance of nephrite materials used in Liangzhu Culture. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, vol. 261, 120012. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120012
25. Li P., Liao Z., Zhou Zh. The residual geological information in Liangzhu jades: Implications for their provenance. *Proceedings of the Geologists' Association*, 2022, vol. 133, pp. 256–268. DOI: https://doi.org/10.1016/j. pgeola.2022.04.003
26. Ling X.-X., Schmädicke E., Li Q.-L., Gose J., Wu R.-Y., Wang S.-Q., Liu Y., Tang G.-C., Li X.-H. Age determination of nephrite by in-situ SIMS U-Pb dating syngenetic titanite: a case study of the nephrite deposit from Luanchuan, Henan, China. *Lithos*, 2015, vol. 220–223, pp. 289–299. DOI: https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.02.019
27. Chen D., Yang Y., Qiao B., Li J., Luo W. Integrated interpretation of pXRF data on ancient nephrite artifacts excavated from Tomb No. 1 in Yuehe Town, Henan Province, China. *Heritage Science*, 2022, 10, 1. DOI: https://doi.org/10.1186/s40494-021-00642-w
28. Yin Z., Jiang C., Santosh M., Chen Y., Bao Y., Chen Q. Nephrite jade from Guangxi province, China. *Gems and Gemology*, 2014, vol. 50, pp. 228–235. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.50.3.228
29. Zhong Q., Liao Z., Qi L., Zhou Zh. Black nephrite jade from Guangxi, Southern China. *Gems and Gemology*, 2019, vol. 55, pp. 198–215. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.55.2.198
30. Bai B., Du J., Li J., Jiang B. Mineralogy, geochemistry, and petrogenesis of green nephrite from Dahua, Guangxi, Southern China. *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 118, 103362. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103362
31. Wang W., Liao Z., Zhou Z., Shang J., Li P., Cui D., Li L., Chen Q. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Longxi, Sichuang Province. *Journal of Gems and Gemmology*, 2022, vol. 24, pp. 20–27. (In Chinese). DOI: https://doi.org/10.15964/j.cnki.027jgg. 2022.01.003
32. Fu W.-l., Lu H., Chai J., Sun Z.-y. Spectroscopic characteristics of Longxi nephrite from Sichuan and its color genesis. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2023, vol. 43, pp. 1408–1412. (In Chinese). DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2023)05-1408-05
33. Wang L., Lin J.H., Ye T.P., Tan J., Wang B., Yang L. Discussing the coloration mechanism of Luodian Jade from Guizhou. *Open Access Library Journal*, 2020, vol. 7, e6364. DOI: https://doi.org/10.4236/oalib.1106364

34. Li N., Bai F., Xu L., Che Y. Geochemical characteristics and ore-forming mechanism of Luodian nephrite deposit, Southwest China and comparison with other nephrite deposits in Asia. *Ore Geology Reviews*, 2023, vol. 160, 105604. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105604
35. Yui T.-F., Kwon S.-T. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea. *Economic Geology*, 2002, vol. 97, pp. 593–601. DOI: https://doi.org/10.2113/gsecongeo.97.3.593
36. Feng Y., He X., Jing Y. A new model for the formation of nephrite deposits: a case study of the Chuncheon nephrite deposit, South Korea. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 141, 104655. DOI: https://doi.org/10.1016/j. oregeorev.2021.104655
37. Li N., Bai F., Peng Q., Liu M. Geochemical characteristics of nephrite from Chuncheon, South Korea: implications for geographic origin determination of nephrite from dolomite-related deposits. *Crystals*, 2023, vol. 13, 1468. DOI: https://doi.org/10.3390/cryst13101468
38. Nichol D. Two contrasting nephrite jade types. *The Journal of Gemmology*, 2000, vol. 27, pp. 193–200.
39. Tan T.L., Ng N.N., Lim N.C. Studies on nephrite and jadeite jades by Fourier transform infarred (FTIR) and Raman spectroscopic techniques. *Cosmos*, 2013, vol. 9, pp. 47–56. DOI: https://doi.org/10.1142/S0219607713500031
40. Adamo I., Bocchio R. Nephrite jade from Val Malenco, Italy: review and update. *Gems and Gemology*, 2013, vol. 49, pp. 98–106. DOI: https://doi.org/10.5741/GEMS.49.2.98
41. Korybska-Sadło I., Gil G., Gunia P., Horszowski M., Sitarz M. Raman and FTIR spectra of nephrites from the Złoty Stok and Jordanów Śląski (the Sudetes and Fore-Sudetic Block, SW Poland). *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1166, pp. 40–47. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.020
42. Gil G., Barnes J.D., Boschi C. Nephrite from Złoty stok (Sudetes, SW Poland): petrological, geochemical, and isotopic evidence for a dolomite-related origin. *Canadian Mineralogist*. 2015, vol. 53, pp. 533–556. DOI: https://doi.org/10.3749/canmin.1500018
43. Gil G., Baginski B., Gunia P., Madej S., Sachanbiński M., Jokubauskas P., Belka Z. Comparative Fe and Sr isotope study of nephrite deposits hosted in dolomitic marbles and serpentinites from the Sudetes, SW Poland: implications for Fe-As-Au-bearing skarn formation and post-obduction evolution of the oceanic lithosphere. *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 118, 103335. DOI: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103335
44. Burtseva M.V., Ripp G.S., Posokhov V.F., Murzintseva A.E. Nephrites of East Siberia: geochemical features and problems of genesis. *Russian Geology and Geophysics*, 2015, vol. 56, pp. 402–410. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2015.02.003
45. Suturin A.N., Zamaletdinov R.S., Sekerina N.V. *Deposits of nephrite*. Irkutsk, ISU Publ. house, 2015. 377 p. (In Russ.)
46. Gomboev D.M., Androsov V.P., Kislov E.V. Kavokta deposit of light-colored nephrite: occurrence and characteristics of the composition. *Prospect and protection of mineral resources*, 2017, no. 9, pp. 44–50. (In Russ.)
47. Filippova A.A., Mekhonoshin A.S., Bychinsky V.A., Chudnenko K.V. Physico-chemical features of fluides, which formed apohyperbasite, and apocarbonate jades. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 168–178. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3112
48. Kislov E.V., Khudyakova L.I., Nikolaev A.G. Dolomite type nephrite processing wastes and their application. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2023, vol. 8, no. 2, pp. 195–206. DOI: https://doi.org/10.17073/2500-0632-2023-01-75
49. Kodachigov V.S., Kiurbatov S.L. *Report on the prospecting and evaluation work on the Voimakan locality of carbonate type nephrite for 2011–1014, with the calculation of reserves as of 1.02.2014*. Ulan-Ude, 2014 (In Russ.)
50. Wilkins C.J., Tennant W.C., Williamson B.E., McCammon C.A. Spectroscopic and related evidence on the coloring and constitution of New Zealand jade. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 1336–1344. DOI: 10.2138/am-2003-8-917
51. Medvedev V.Ya., Ivanova L.A. *Fluid mode of nephrite formation*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1989. 129 p. (In Russ.)
52. Liu X.-F., Liu Y., Li Z.-J., Maituohuti A., Tian G.-Y., Guo D.-X. The genesis and SHRIMP U-Pb zircon dating of the Pishan brown nephrite bearing Mg-skarn deposit in Xinjiang. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2017, vol. 36, pp. 259–273. (In Chinese).

Information about the authors

Evgeny V. Kislov, Cand. Sc., Leading Researcher, N.L. Dobretsov Geological Institute SB RAS, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; evg-kislov@ya.ru; https://orcid.org/0000-0003-2266-0942

Irina S. Goncharuk, Student, D. Banzarov Buryat State University, 24a, Smolin street, Ulan-Ude, 670000, Russian Federation; Laboratory Assistant, N.L. Dobretsov Geological Institute SB RAS, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; goncarukirina993@gmail.com

Anatoly G. Nikolaev, Cand. Sc., Associate Professor, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, 4/5, Kremlevskaya street, Kazan, 420008, Russian Federation; anatolij-nikolaev@yandex.ru; http://orcid.org/0000-0002-8082-6536

Farit G. Vagizov, Cand. Sc., Associate Professor, Kazan Federal University, 4/5, Kremlevskaya street, Kazan, 420008, Russian Federation; vagizovf@gmail.com; http://orcid.org/0000-0001-7965-1583

Vladislav V. Vanteev, Postgraduate Student, N.L. Dobretsov Geological Institute SB RAS, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; vanteev997@mail.ru

Nailia M. Khasanova, Cand. Sc., Engineer, Kazan Federal University, 4/5, Kremlevskaya street, Kazan, 420008, Russian Federation; nailia.khasanova@kpfu.ru; https://orcid.org/0000-0002-9561-953X

Received: 19.02.2024
Revised: 25.02.2024
Accepted: 05.11.2024

УДК 6265.637:66.09
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686
Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1)

Т.В. Чешкова[1]✉, Т.А. Сагаченко[1], К.А. Чередниченко[2], А.С. Вишневич[2], Р.С. Мин[1]

[1] Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск
[2] Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва

✉chtv12@mail.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования обусловлена необходимостью получения информации о химической природе смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов мазута нефти Крапивинского месторождения для выбора оптимальных технических решений его рационального использования. ***Цель:*** изучить строение макромолекул асфальтенов, структуру смолистых веществ и молекулярный состав масляных компонентов мазута нефти Крапивинского месторождения. ***Методы:*** просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ^{1}H ЯМР-спектроскопия, структурно-групповой анализ, химическая деструкция, хроматомасс-спектрометрия. ***Результаты.*** С использованием комплекса физико-химических методов исследования охарактеризована структура смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярный состав масел мазута, полученного в процессе атмосферной перегонки нефти Крапивинского месторождения в лабораторных условиях. Показано, что асфальтены мазута имеют преимущественно аморфную структуру, обусловленную наличием в их макромолекулах развитого алкильного обрамления. Усредненные молекулы асфальтенов состоят из трех структурных блоков, основу которых составляют триареновые ядра, сконденсированные с четырьмя–пятью нафтеновыми циклами. Такие нафтеноароматические образования обрамляют только метильные заместители. Усредненные молекулы смол мазута преимущественно одноблочные. Их структурные блоки более компактны за счет меньшего числа ароматических и нафтеновых колец в нафтеноароматической системе. Особенностью усредненных молекул смол является также наличие в блоках относительно длинных алкильных заместителей. Установлено, что в структуре асфальтенов и смол мазута присутствуют фрагменты, связанные между собой или с нафтеноароматическим ядром их макромолекул сульфидными и эфирными мостиками. В составе обоих типов связанных фрагментов идентифицированы н-алканы, н-алкилциклогексаны и гопаны. Среди фрагментов, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот. Структурной особенностью смол является наличие в составе обоих типов связанных фрагментов фенилалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе фрагментов, связанных через сульфидные мостики, – стеранов и фенантренов. В составе масел мазута присутствуют н-алканы, н-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы, алкилнафталины и алкилфенантрены.

Ключевые слова: мазут, смолы, асфальтены, масляные компоненты, состав, структура

Благодарности: Авторы выражают благодарность Владимиру Даниловичу Огородникову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за подготовку образцов для анализа методом ЯМР; Петру Борисовичу Кадычагову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН, за регистрацию спектров ГХ/МС. Авторы также благодарят Галину Александровну Томсон, ведущего инженера лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за определение элементного состава образцов.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы: FT-IR спектрометр «Nicolet 5700»; ЯМР-Фурье AVANCE AV 400, Bruker).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6.)

Для цитирования: Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, К.А. Чередниченко, А.С. Вишневич, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 124–137. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

UDC 6265.637:66.09
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

Characteristics of fuel oil from the Krapivinskoe field (Part 1)

T.V. Cheshkova[1]✉, T.A. Sagachenko[1], K.A. Cherednichenko[2], A.S. Vishnevich[2], R.S. Min[1]

[1] *Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*
[2] *Russian State University of Oil and Gas (National Research University) named after I.M. Gubkin, Moscow, Russian Federation*

✉chtv12@mail.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to obtain information about the chemical nature of the resin-asphaltene and oil components of atmospheric residue from distillation of crude oil produced at the Krapivinskoe field in order to select optimal technologies for its rational utilization. ***Aim.*** To study the structures of asphaltene macromolecules and resin substances and the molecular composition of the oil components of atmospheric residue from distillation of crude oil produced at the Krapivinskoe field. ***Methods.*** Transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, ^{1}H NMR spectroscopy, structural group analysis, chemical destruction, gas chromatography-mass spectrometry. ***Results.*** The structure of resin-asphaltene substances and the molecular composition of atmospheric residue obtained in the course of atmospheric distillation of oil from the Krapivinskoe field in laboratory conditions have been characterized using a complex of physicochemical research methods. It was found out that asphaltenes of atmospheric residue have a predominantly amorphous structure because of the presence of a developed alkyl chain configuration in their macromolecules. Mean asphaltene molecules consist of three structural blocks, which basis is triarene cores condensed with four to five naphthenic rings. These naphthenoaromatic systems neighbor upon methyl substituents only. The mean molecules of atmospheric residue resins are predominantly single-block. Their structural blocks are more compact due to the smaller number of aromatic and naphthenic rings in the naphthenoaromatic system. A feature of mean resin molecules is also the presence of relatively long alkyl substituents in the blocks. It was established that the structure of asphaltenes and atmospheric residue resins contains fragments linked to each other or to the naphthenoaromatic core of their macromolecules through sulfide and ether bridges. In both types of 'linked' fragments, n-alkanes, n-alkylcyclohexanes and hopanes were identified. Among the fragments linked through sulfide bridges, n-alkylbenzenes, n-alkylmethylbenzenes and n-alkanoic acids were additionally identified, while ethyl esters of n-alkanoic acids were identified among fragments linked through ether bridges. A structural feature of the atmospheric residue resins is the presence of phenylalkanes with different positions of the phenyl substituent in both types of bridge-linked compounds. Steranes and phenanthrenes are present in the composition of compounds linked through sulfide bridges. The oil components of atmospheric residue contain n-alkanes, n-alkylcyclohexanes, hopanes, steranes, n-alkylbenzenes, n-alkylmethylbenzenes, alkylnaphthalenes and alkylphenanthrenes.

Keywords: fuel oil, resins, asphaltenes, oil components, composition, structure

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc. Senior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for preparing samples for PMR analysis. The authors are grateful to Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., Senior Researcher of the Laboratory of Natural Oil Transformations of IPC SB RAS, for registration of GC/MS spectra. The authors thank Galina A. Thomson, Lead Engineer of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for determining the elemental composition of the samples. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6). The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the TSC SB RAS (instruments: Bruker AVANCE AV400Fourier NMR Spectrometer).

For citation: Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Vishnevich A.S., Min R.S. Characteristics of oil atmospheric residue from the Krapivinskoe field (Part 1). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 124–137. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

Введение

Мазуты – остаточные продукты атмосферной перегонки нефти – применяют главным образом в качестве топлива для котельных установок, промышленных печей и паровых котлов [1]. Одной из причин, сдерживающих использование мазутов для дальнейшей переработки, является высокое содержание в них высокомолекулярных гетероатомных компонентов – асфальтенов (до 20 мас. %) и смол (до 40 мас. %) [2]. Для повышения эффективности существующих базовых технологий переработки остаточных фракций и разработки инновационных

технических решений их рационального использования необходимы исследования, направленные на получение и обобщение информации о превращениях смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и масляных компонентов мазутов в термических и термокаталитических процессах. Интерес к таким работам связан с тем, что поведение асфальтенов, смол и масляных компонентов в процессах облагораживания остаточных фракций во многом определяет эффективность применяемых технологий и качество получаемых нефтепродуктов. Начальным этапом таких исследований является изучение химической природы САВ и масляных компонентов исходных остаточных фракций.

В настоящей работе обсуждаются особенности структуры макромолекул асфальтенов, состава и структуры смолистых веществ и молекулярный состав масляных компонентов мазута из нефти Крапивинского месторождения. Внимание к характеристике мазута данной нефти обусловлено тем, что сегодня на Крапивинском месторождении (оцениваемые запасы 36,5 млн т) ведется стабильная добыча жидких углеводородов. Получение информации о строении асфальтенов, смол и масляных компонентов остатка первичной переработки крапивинской нефти имеет значение для выбора оптимальных технических решений его рационального использования.

Экспериментальная часть

Образец мазута (>360 °С) получен в лабораторных условиях в процессе фракционирования нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85.

Асфальтены (А) выделяли из мазута путем осаждения сорокакратным (по объему) избытком н-гексана.

Для получения смол (С) и масел (М) деасфальтенизированный мазут разделяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном силикагеле марки АСК (0,25–0,50 мм) при отношении адсорбента к разделяемому образцу 100 к 1 по массе. Сначала элюировали масла смесью н-гексана с бензолом в объемном отношении 7:3, а затем смолы – смесью этанола с бензолом в объемном отношении 1:1.

Для исследования структурной организации А использовали просвечивающую электронную микроскопию с высоким разрешением (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), спектрометрию протонного магнитного резонанса (^{1}Н ЯМР), структурно-групповой анализ (СГА) и химическую деструкцию. С помощью этих аналитических методов можно получить информацию о пространственной организации макромолекул асфальтенов [3, 4], о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образований в их структуре [5–7], об основных параметрах распределения атомов водорода в различных структурных фрагментах их молекул [5, 7, 8], об общих размерах и степени ароматичности молекул асфальтенов и смол, числе ароматических и нафтеновых колец в их нафтеноароматической системе и среднем числе атомов углерода в боковых алкильных заместителях [9, 10], о наличии и качественном составе фрагментов, связанных в структуре асфальтенов и смол через С–S, С–О и С–С мостики [11, 12].

Для анализа С использовали ИК-спектроскопию, СГА и химическую деструкцию, для анализа масляных компонентов – метод хромато- и масс-спектрометрии (ГХ-МС), как наиболее информативный метод определения молекулярного состава нефтяных систем [13–15].

Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе «Vario EL Cube».

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Анализ структуры А выполнен методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа «JEM-2100 UHR (JEOL)» с максимальным увеличением до ×1500000 и разрешением изображения 0,19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед анализом образцы А растирали в агатовой ступке и диспергировали ультразвуком в н-гептане. Каплю полученной твердожидкой дисперсии помещали на медную сеточку с углеродным покрытием типа Lacey, 300 mesh (Ted Pella). Распределение частиц А по размерам рассчитывали на основании данных ПЭМ, полученных при статистической обработке не менее 300 частиц, зарегистрированных на различных участках микрофотографий ПЭМ с помощью программного интерфейса Image-Pro Plus 7.0.

РФА анализ А выполнен на дифрактометре «Bruker D8 Discover» (CuK_α излучение, λ=1,54184 Å), оборудованном 2D-детектором. Дифракционные картины (2θ=5–80°) регистрировались при комнатной температуре. Образцы А располагали на плоском держателе таким образом, что ось волокна была перпендикулярна падающему рентгеновскому пучку, и анализировали как в неподвижном состоянии, так и во время вращения в собственной плоскости. Фазы определяли с использованием базы данных Объединенного комитета по стандартам на порошковую дифракцию [JCPDS-ICDD Database].

Спектры ^{1}Н ЯМР регистрировали на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300» фирмы Bruker при частоте резонанса на ядрах ^{1}Н 300 МГц, используя в качестве растворителя дейтерированный хлороформ, а в качестве стандарта – тетраметилсилан.

Исходя из площадей сигналов в соответствующих областях полученных спектров, были определены: H_{ar} – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах (6,6–8,5 м.д.); H_{α} – доля протонов у атома углерода в α-положении алкильных заместителей ароматических структур (2,2–4,0 м.д.); H_{β} – доля протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов молекул (1,1–2,1 м.д.); H_{γ} – доля протонов в концевых метильных группах алкильных фрагментов молекул (0,3–1,1 м.д.).

Метод СГА основан на сочетании результатов интегрирования спектров ^{1}H ЯМР с измеренными значениями средних молекулярных масс и данными определения элементного состава [16–18].

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул исследуемых образцов А и С осуществлен по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [19]. В ходе проведенных расчетов определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых ($C_н$) и парафиновых ($C_п$) фрагментах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a), которые представляют собой нафтеноароматические образования, обрамленные алкильными заместителями; общее число (K_o*), число ароматических (K_a*) и нафтеновых ($K_н$*) циклов в структурном блоке; общее число углеродных атомов (C*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах ($C_п$*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам ($C_α$*), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах ($C_γ$*).

ИК-спектры смол регистрировали с помощью F-IR спектрометра «Nicolet 5700» в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$. Анализировали пленки, полученные из раствора $CHCl_3$. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation.

Химическая деструкцию сульфидных и эфирных связей в молекулах асфальтенов и смол осуществляли с помощью борида никеля и трибромида бора по методикам, описанным в работе [20]. Разрыв сульфидных связей проводили в среде тетрагидрофурана и метанола, разрыв эфирных связей – в среде хлороформа при температуре 60 °С. Жидкие продукты химической деструкции анализировали методом ГХ-МС.

ГХ-МС анализ жидких продуктов деструкции САВ и масел выполнен на приборе «Thermo Scientific DFS». Энергия ионизирующих электронов 70 eV, температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, температура инжектора 250 °С. Для хроматографического разделения использовали колонку DB-5MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 Da. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлена общая характеристика образца мазута крапивинской нефти, полученного в процессе ее первичной переработки в лабораторных условиях.

Как следует из приведенных данных, исследуемый остаток характеризуется высокой плотностью, значительным содержанием смол, асфальтенов и серы. Более высокие значения этих параметров, по сравнению со значениями одноименных параметров для исходной нефти (ρ^{20}_4 867 кг/м^3, содержание асфальтенов 2,6, смол 8,8 и серы 1,05 мас. %) [20], обусловлено удалением светлых дистиллятов с низким содержанием гетероатомов.

Характеристика асфальтенов мазута

Исследования, выполненные с использованием метода ПЭМ, показали, что макромолекулярные образования А мазута крапивинской нефти состоят в основном из частиц (наноагрегатов) неправильной формы (рис. 1, *а*). Из распределения таких частиц по размерам следует, что в макроструктуре исследуемых А главным образом преобладают наноагрегаты размером 0,2–0,3 мкм, с максимальным содержанием частиц 0,23–0,24 мкм (рис. 1, *б*).

Таблица 1. *Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения*

Table 1. *Characterization of fuel oil from Krapivinskoe oil field*

Выход остатка >360 °С, мас. % Residue yield >360 °C, wt %.	ρ^{20}_4, кг/м^3 kg/m^3	Содержание, мас. %/Content, wt %						
		C	H	N	S	асфальтены asphaltenes	смолы resins	масла oils
51,44	955	83,63	10,85	0,39	1,90	5,23	9,37	85,40

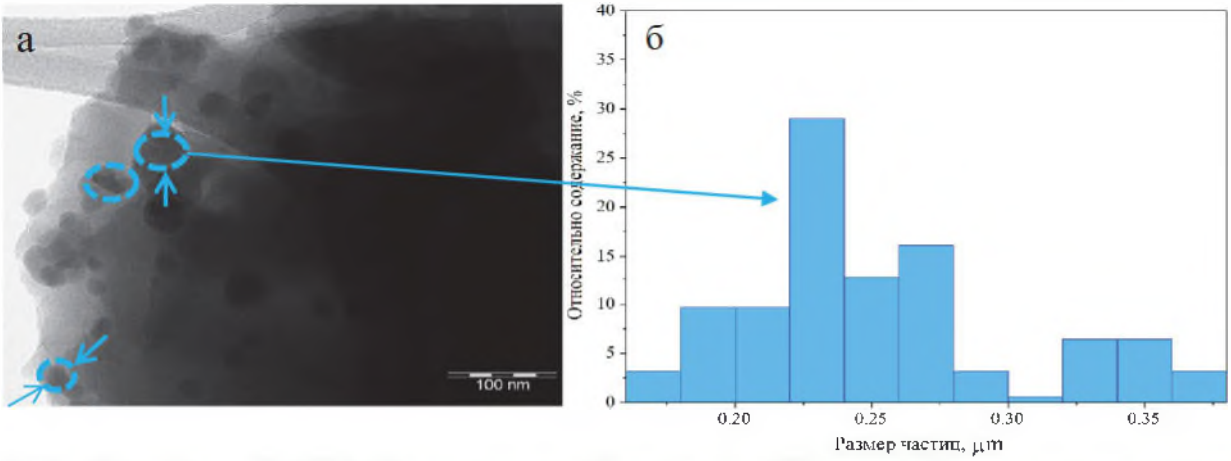


Рис. 1. *Микрофотография ПЭМ асфальтенов мазута (а) в разрешении 100 нм и распределение частиц по размерам (б)*
Fig. 1. *Transmission electron microscopy (TEM) micrograph of fuel oil asphaltenes (a) at 100 nm resolution and particle size distribution (б)*

Согласно литературным данным [3–5, 7], в составе наноагрегатов асфальтенов присутствуют пачечные структуры, образованные ароматическими листами, по краям которых расположены парафиновые цепи. Упорядоченная укладка ароматических листов, обусловленная преимущественно стекинговыми π-π взаимодействиями между ареновыми фрагментами и взаимодействиями между функциональными группами, обеспечивает формирование пачечной кристаллоподобной структуры [21, 22]. В случае неупорядоченной укладки ароматических листов, обусловленной наличием развитого алкильного обрамления, которое за счет стерических взаимодействий ограничивает образование структурированных пачек, формируются пачки неупорядоченной (аморфной) структуры.

Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения (рис. 2) свидетельствуют о наличии в А мазута из крапивинской нефти как аморфных (рис. 2, *а*, I), так и кристаллоподобных структур (рис. 2, *а*, II). Расстояние между слоями ароматических листов в кристаллоподобных структурах составляет 0,277–0,298 нм. Присутствие аморфных структур выражено наиболее ярко, что подтверждает данные о существенном вкладе парафиновых фрагментов в макроструктуру асфальтенов крапивинской нефти [23]. Упорядоченные образования менее заметны. Они находятся на периферии наноагрегатов и в виде отдельных включений в аморфную структуру. Такой характер распределения упорядоченных структур может быть обусловлен деструкцией насыщенных фрагментов в молекулах асфальтенов нефти в процессе ее первичной перегонки [24].

Использование метода РФА позволило получить информацию о размерах наноагрегатов макромолекул исследуемых А. На рис. 3 приведены дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для А мазута крапивинской нефти.

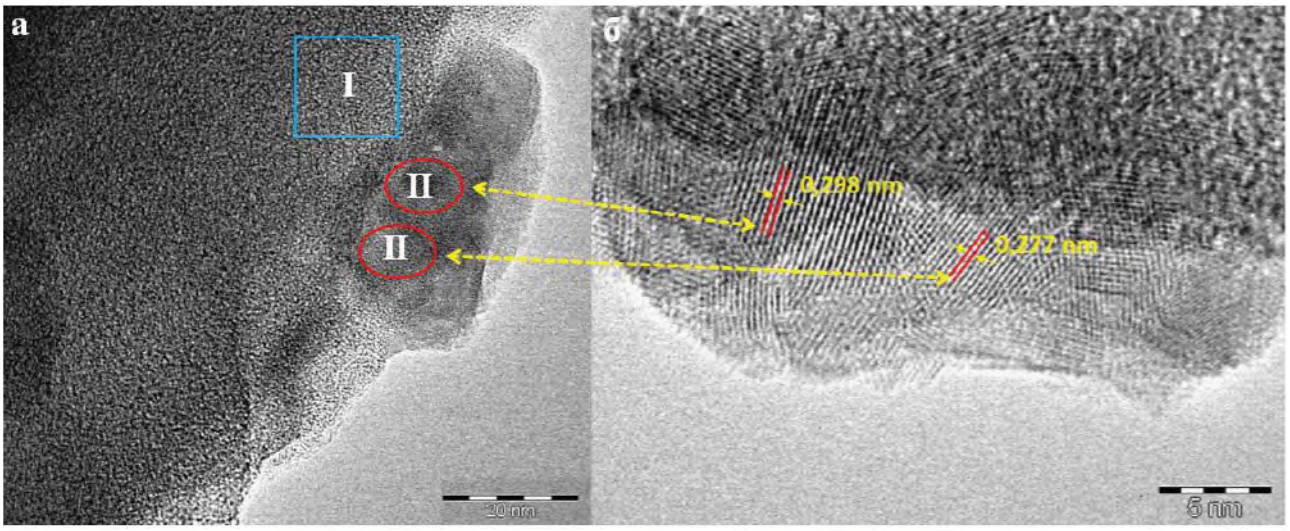


Рис. 2. *Микрофотографии ПЭМ асфальтенов мазута в разрешении 20 нм (а) и 5 нм (б)*
Fig. 2. *TEM micrographs of fuel oil asphaltenes at resolution of 20 nm (a) and 5 nm (б)*

Как видно, дифрактограмма исследуемых А имеет профиль с тремя широкими пиками. Первый пик (γ-полоса) в диапазоне углов 2θ ~19–21° соответствует наличию в наноагрегатах А насыщенных (нафтеновых и/или ациклических) структур, второй пик (002-полоса) в диапазоне углов 2θ ~25–26° соответствует наличию кристаллоподобных пачечных образований, третий пик (100-полоса) в диапазоне углов 2θ ~40–45° относится к плоской структуре ароматических листов в наноагрегатах макромолекул А [25].

Согласно данным, приведенным в табл. 2, кристаллиты в макроструктуре исследуемых А сложены из образований средним диаметром L_a=12,64 Å, ассоциированных в кристаллоподобные пачки из пяти ароматических слоев (M=4,98) общей толщиной L_c=14,37 Å при расстоянии между отдельными ароматическими слоями d_m=3,61 Å. Один слой вмещает в себя до пяти ароматических колец (N_a=4,74). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на бо́льшем расстоянии, чем ароматические слои (d_r=5,26 Å). Полученные количественные значения параметров, характеризующих макроструктуру А мазута крапивинской нефти, согласуются с опубликованными в литературе значениями параметров, установленных для А остаточных фракций [26]. В то же время следует отметить, что более высокие значения параметров L_c и L_a для исследуемых А могут свидетельствовать о больших размерах их кристаллитов [27].

По данным СГА, углеродный скелет макромолекул А мазута крапивинской нефти состоит из ароматических (C_a), нафтеновых ($C_н$) и парафиновых ($C_п$) структурных фрагментов (табл. 3).

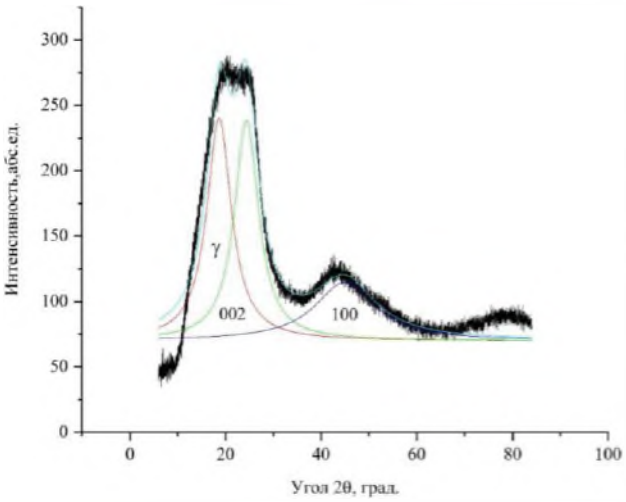


Рис. 3. *Дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для А мазута крапивинской нефти*

Fig. 3. *Diffractogram and deconvolution curves of the main bands for A fuel oil of Krapivinskaya oil*

Таблица 2. *Параметры кристаллитов наноагрегатов А мазута из нефти Крапивинского РФА*

Table 2. *Parameters of crystallites of nanoaggregates A of Krapivinskaya fuel oil according to XRD data*

Образец Sample	Показатели/Indicators					
	d_m, Å	d_r, Å	L_c, Å	M	L_a, Å	N_a
Асфальтены/Asphaltenes	3,61	5,26	14,37	4,98	12,64	4,74

d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_r – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алкильными цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое;

d_m – distance between neighbouring aromatic layers in a pack; d_r – distance between saturated structural fragments (nearby alkyl chains or naphthene rings) in packs; L_a – average diameter of an aromatic layer; L_c – average height of a pack of aromatic layers; M – number of aromatic layers in a pack; N_a – average number of aromatic rings in a layer.

Таблица 3. *Физико-химические характеристики и расчетные значения структурных параметров усредненных молекул асфальтенов и смол мазута из нефти Крапивинского месторождения*

Table 3. *Physicochemical characteristics and calculated values of structural parameters of averaged molecules of asphaltenes and resins of fuel oil from the Krapivinskoe field*

Параметры Index		Аасфальтены Asphaltenes	Смолы Resins
Средняя молекулярная масса Average molecular mass		1408	400
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt %	C	83,3	79,4
	H	7,3	9,3
	N	1,2	0,9
	S	2,3	2,4
	O	5,9	8,0
Число атомов в усредненной молекуле Amount of atoms in an average molecule	C_a	42,7	9,7
	$C_н$	50,5	5,4
	$C_п$	4,6	11,4
	Cα	14,8	3,1
	Cγ	4,6	2,6
Число структурных блоков в усредненной молекуле Number of structural blocks in an averaged molecule	m_a	3,1	1,3
Параметры средних структурных блоков Parameters of average structural blocks	Ко*	8,2	2,8
	Ка*	3,4	1,7
	Кнас*	4,8	1,1
	C*	31,7	20,7
	Cп*	1,5	8,9
	Cα*	4,8	2,4
	Cγ*	1,5	2,0
	N*	0,39	0,20
	S*	0,33	0,23
	O*	1,70	0,64

Усредненные молекулы исследуемых А преимущественно трехблочные (m_a=3,1). Структурные блоки достаточно крупные (С*=31,7) и высокоцикличные (Ко*=8,2). По расчетным данным в каждом из них сконденсировано по 3,4 ароматических и 4,8 нафтеновых цикла. С ароматическим ядром в структурном блоке усредненной молекулы исследуемых А связано более четырех алифатических атомов углерода (C_a*= 4,8), что может указывать на внутреннее расположение ароматических колец в нафтеноароматической системе [28]. Алкильное обрамление усредненных молекул А мазута развито слабо. На каждый структурный блок приходится лишь по 1,5 парафиновых атома углерода ($C_п$*), которые входят в состав только метильных заместителей ($C_γ$*=$C_п$*=1,5). Что касается гетероатомного состава структурных блоков, то 39 % от их общего числа содержат атом азота (N*=0,39), 33 % структурных блоков – атом серы (S*=0,33) и каждый структурный блок содержит до двух атомов кислорода (O*=1,70).

Известно [29], что азот в макромолекулах асфальтенов присутствует главным образом в составе гетероароматических фрагментов. Сера и кислород могут присутствовать как в составе гетероциклов, так и в составе сульфидных и эфирных мостиков, через которые осуществляется связь отдельных структурных фрагментов между собой или с поликонденсированным ядром их макромолекул [11, 12, 20]. Лабильные сульфидные (алкилсульфидные, дисульфидные) и эфирные (сложноэфирные) связи подвергаются деструкции уже в относительно мягких термических условиях атмосферной перегонки нефтей [30]. В связи с этим можно полагать, что бо́льшая часть атомов азота, серы и кислорода структурных блоков макромолекул А мазута входит в состав наиболее термостабильных пиридиновых, индольных, тиофеновых и фурановых циклов.

С использованием метода химической деструкции установлено, что в структуре А мазута крапивинской нефти присутствуют фрагменты, связанные между собой или с нафтеноароматическим ядром их макромолекул сульфидными и эфирными мостиками. По данным ГХ-МС анализа оба типа связанных фрагментов представлены смесью насыщенных и ароматических углеводородов и гетероорганических соединений (табл. 4). В обоих случаях в составе связанных фрагментов идентифицированы н-алканы, алкилциклогексаны и гопаны. Среди фрагментов, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, а среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот.

Таблица 4. *Соединения, идентифицированные в жидких продуктах химической деструкции эфирных (C–O) и сульфидных (C–S) связей в молекулах асфальтенов и смол мазута из крапивинской нефти*

Table 4. *Compounds identified in liquid products of the chemical destruction of ether and sulfide bonds in the molecules of asphaltenes and fuel oil resins from Krapivinskaya oil*

Соединения Compounds	Асфальтены Asphaltenes		Смолы Resins	
	C–O	C–S	C–O	C–S
н-алканы, m/z 71 n-alkanes	C_{20}–C_{33}	C_{17}–C_{33}	C_{14}–C_{36}	C_{16}–C_{34}
н-алкилциклогексаны, m/z 82 n-cyclohexanes	C_{21}–C_{26}	C_{18}–C_{26}	C_{17}–C_{26}	C_{16}–C_{25}
гопаны, m/z 191 gopans	C_{27}, C_{29}–C_{33}	C_{27}, C_{29}, C_{30}	C_{29}–C_{33}	C_{30}, C_{29}–C_{33}
стераны, m/z 217 steranes	–	–	–	C_{28}, C_{29}
н-алкилбензолы, m/z 92 n-alkylbenzenes	–	C_{17}–C_{22}	–	C_{15}–C_{34}
н-алкилметилбензолы, m/z 106 n-alkylmethylbenzenes	–	C_{17}–C_{22}	–	C_{17}–C_{25}
фенилалканы, m/z 91 phenylalkanes	–	–	C_{17}–C_{19}	C_{17}–C_{19}
метиловые эфиры н-алкановых кислот, mz 74 methyl esters of n-alkane acids	–	C_{17}–C_{19}, $C_{19:1}$	–	C_{15}–C_{25}
этиловые эфиры н- алкановых кислот, mz 88 ethyl esters of n-alkane acids	C_{18}, C_{20}	–	C_{14}–C_{20}	–

Следует отметить, что насыщенные углеводороды, определенные в составе жидких продуктов деструкции эфирных и сульфидных связей, имеют сходное распределение, но различаются по молекулярному составу. Так, н-алканы и н-алкилмоноциклоалканы, связанные через сульфидные мостики, отличаются от одноименных соединений, связанных через эфирные мостики, повышенным относительным содержанием низкомолекулярных гомологов, а полициклические алканы – более низкой долей одноименных структур. В качестве примера на рис. 4 приведено распределение н-алканов, идентифицированных в продуктах разрушения сульфидных и эфирных связей в молекулах А мазута.

Характеристика смол мазута

Как следует из данных табл. 2, средняя ММ смол исследуемого образца мазута крапивинской нефти существенно ниже, чем у его асфальтеновых компонентов. Это различие обусловлено особенностями структуры усредненных молекул, изученных С. Так, усредненные молекулы С содержат меньше углеродных атомов в ароматических (C_a) и нафтеновых ($C_н$) циклах и больше в парафиновых структурах ($C_п$). Особенностью усредненной молекулы С является меньшее количество структурных блоков (m_a=1,3) и их меньшие размеры.

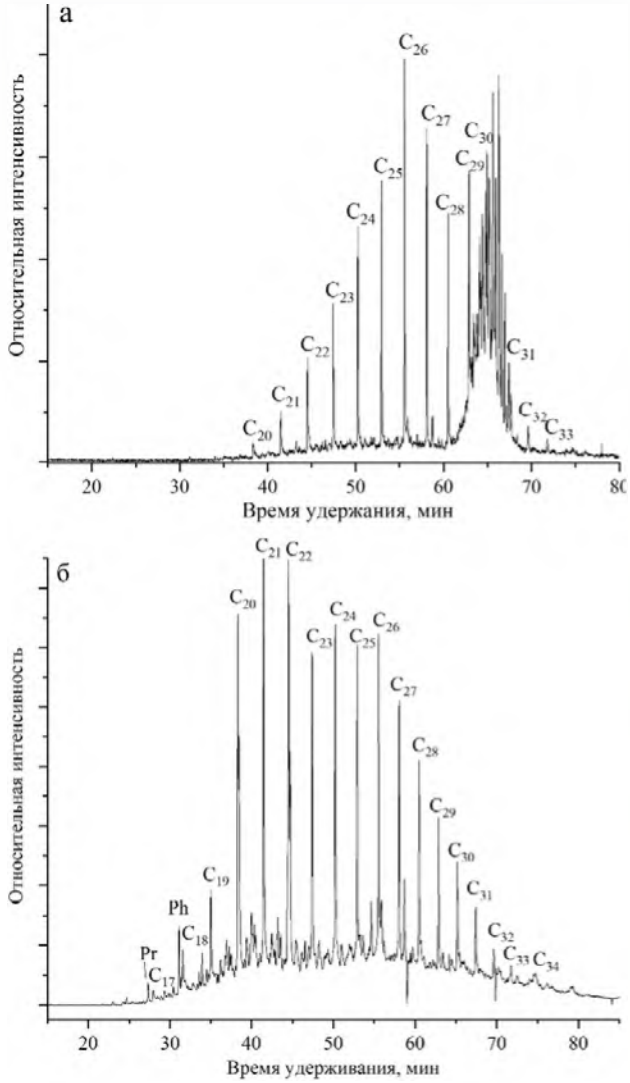


Рис. 4. *Масс-хроматограммы по m/z 71 (н-алканы) продуктов деструкции эфирных (а) и сульфидных (б) связей в молекулах асфальтенов мазута Крапивинской нефти (цифры – количество атомов углерода)*

Fig. 4. *Mass chromatograms of n-alkanes by m/z 71 ion of degradation products of ether (a) and sulfide (b) bonds in asphaltene molecules of Krapivinskaya oil fuel oil (numbers – number of carbon atoms)*

Структурный блок усредненной молекулы С представлен трициклическим нафтеноароматическим образованием (K_o*=2,8), в котором сочетаются преимущественно два ароматических (K_a*=1,7) и один ($K_н$*=1,1) нафтеновый цикл. Значение C_a* меньше 4 (2,4) свидетельствует о том, что, при наличии только одного насыщенного кольца, ароматическое ядро занимает крайнее положение в нафтеноароматической системе [28]. Важной особенностью усредненных молекул С мазута является наличие в них развитого алкильного обрамления. На каждый структурный блок этих молекул приходится в среднем девять парафиновых атомов углерода ($C_п$*=8,9), из которых только два в составе метильных заместителей ($C_γ$*=2,0). Бо́льшая часть парафиновых атомов углерода формирует относительно длинные алкильные заместители линейного или слаборазветвленного строения.

Из распределения гетероатомов по структурным блокам усредненных молекул исследуемых С следует, что доля азотсодержащих и серосодержащих структурных блоков в них ниже, чем в усредненных молекулах А, и составляет, соответственно, 19 % (N*=0,19) и 23 % (S*=0,23). По содержанию кислорода структурные блоки С близки к структурным блокам А. Они также могут содержать до двух атомов кислорода (O*=1,50).

По данным качественной ИК-спектроскопии атомы кислорода могут присутствовать в структуре С мазута в составе функциональных групп кислот (3300–3100, 1730–1700 см$^{-1}$) и простых и/или сложных эфиров («эфирная полоса» 1300–1100 см$^{-1}$), атомы серы – в составе функциональной группы сульфоксидов (1070–1030 см$^{-1}$), атомы азота в структуре пиридиновых циклов (перегиб при 1560 см$^{-1}$).

Результаты, полученные с использованием метода химической деструкции, свидетельствуют о том, что в С мазута, аналогично А, присутствуют фрагменты, связанные в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. Набор соединений, идентифицированных в продуктах деструкции сульфидных и эфирных связей С, сходен с набором соединений, идентифицированных в продуктах деструкции одноименных связей в структуре А. В С мазута среди обоих типов связанных соединений также присутствуют близкие по распределению н-алканы, н-алкилциклогексаны и гопаны, среди соединений, связанных через сульфидные мостики – н-алкилбензолы, н-алкилтолуолы и н-алкановые кислоты, а среди соединений, связанных через эфирные мостики – этиловые эфиры н-алкановых кислот. К отличительным особенностям С следует отнести присутствие в составе обоих типов связанных соединений C_{17}–C_{19} фенилалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе соединений, связанных через сульфидные мостики, – C_{28}, C_{29} стеранов и C_0, C_1 фенантренов (табл. 4).

Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм следует, что распределение соединений, идентифицированных в продуктах деструкции С, аналогично распределению одноименных соединений в продуктах деструкции А. Среди н-алканов и н-алкилциклогексанов, связанных через сульфидные мостики, также выше доля низкомолекулярных соединений, а среди гопанов, связанных через эфирные мостики, выше доля одноименных гомологов. При этом одни и те же представители

насыщенных и ароматических углеводородов С характеризуются бо́льшим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях. В качестве примера на рис. 5 приведено распределение н-алкилбензолов в составе продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах А (рис. 5, *а*) и С (рис. 5, *б*).

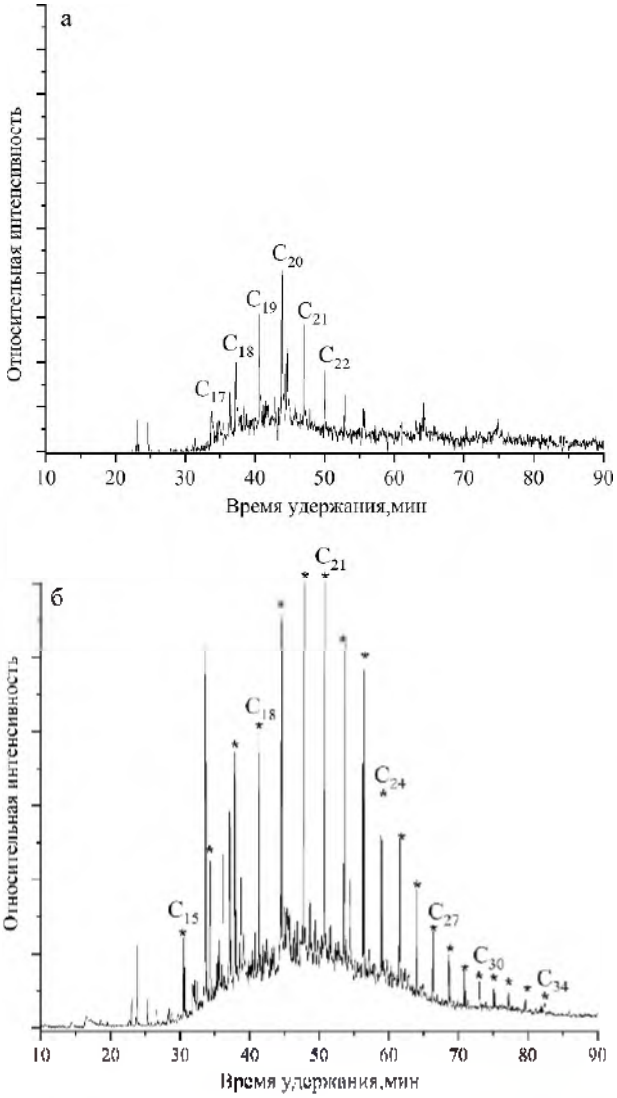


Рис. 5. *Масс-хроматограммы по m/z 92 (н-алкилбензолы) продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах асфальтенов (а) и смол (б) мазута Крапивинской нефти [цифры (*) – количество атомов углерода]*

Fig. 5. *Mass chromatograms by m/z 92 (n-alkylbenzenes) of products of destruction of sulfide bonds in molecules of asphaltenes (a) and resins (b) of Krapivinskaya oil fuel oil [digits (*) – number of carbon atoms]*

Характеристика масел мазута

По данным ГХ-МС анализа, в составе М мазута крапивинской нефти присутствуют алканы, н-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды. Алканы представлены гомологическим рядом н-алканов состава от C_{20} до C_{35} с унимодальным молекулярно-массовым распределением и максимумами на C_{23} и C_{24}. Среди н-алкилциклогексанов идентифицирован гомологический ряд соединений от C_{20} до C_{30} с максимальным содержанием гомологов C_{21}–C_{26}. Стераны представлены соединениями состава C_{27}–C_{31}, гопаны – соединениями состава C_{27}, C_{29}–C_{35}. Максимум в распределении обоих типов соединений приходится на гомологи C_{30}. Среди ароматических углеводородов установлены C_{20}–C_{29} н-алкилбензолы, C_{20}–C_{29} н-алкилметилбензолы, C_1–C_2 нафталины (*m/z* 142, 156) и C_3–C_5 фенантрены (*m/z* 206, 220, 234). Качественный состав углеводородов, идентифицированных в маслах мазута, в значительной степени идентичен углеводородному составу масел исходной крапивинской нефти [31]. Однако характер молекулярно-массового распределения одноименных соединений различается. Так, особенностью н-алканов мазута является отсутствие в их составе низкомолекулярных гомологов (рис. 6). Такое различие может быть связано, в частности, с термическим разрушением слабых ковалентных связей в структуре высокомолекулярных компонентов нефти и, как следствие, с отщеплением низкомолекулярных фрагментов, которые переходят в масла, получаемые при ее первичной перегонке.

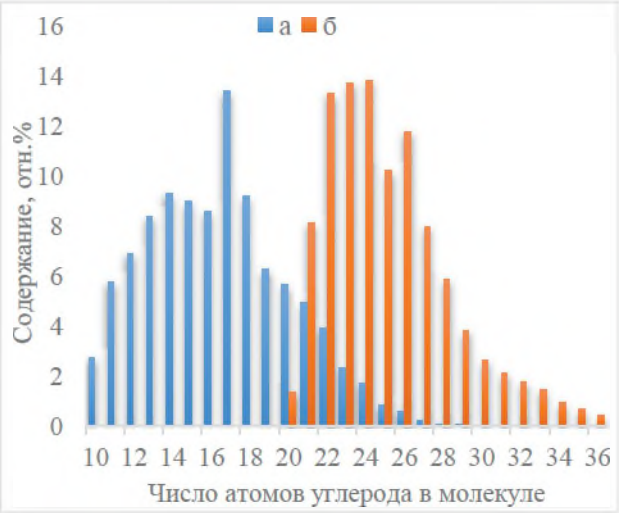


Рис. 6. *Молекулярно-массовое распределение н-алканов в маслах нефти (а) и мазута (б)*

Fig. 6. *Molecular weight distribution of n-alkanes in oil (a) and fuel oil (б)*

Заключение

Проведено изучение структуры смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярного состава

масел мазута, получаемого в процессе атмосферной перегонки нефти Крапивинского месторождения.

Показано, что:

- асфальтены мазута преимущественно аморфны. Кристаллоподобные образования менее заметны. Их проявление на периферии наноагрегатов и в виде отдельных включений в аморфную структуру может быть обусловлено деструкцией насыщенных фрагментов в молекулах асфальтенов нефти в процессе ее первичной перегонки;
- кристаллиты макромолекул асфальтенов образованы кристаллоподобными пачками, сложенными из пяти ароматических слоев общей толщиной 14,37 Å при расстоянии между отдельными ароматическими слоями 3,61 Å и количестве ароматических колец в слое, близком к пяти (4,74). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на расстоянии 5,26 Å;
- усредненные молекулы асфальтенов состоят преимущественно из трех структурных блоков, основу которых составляют октациклические образования, в которых сочетаются три ароматических и четыре–пять нафтеновых цикла. Ароматические кольца расположены внутри нафтеноароматической системы. Алкильное обрамление усредненных молекул асфальтенов мазута развито слабо. На каждый структурный блок приходится лишь по 1,5 парафиновых атома углерода, которые входят в состав только метильных заместителей. Особенностью усредненных молекул смол является меньшее количество структурных блоков и их меньшие размеры, обусловленные более низким числом ароматических и нафтеновых колец в нафтеноароматической системе. Ароматическое ядро в нафтеноароматической системе среднего структурного блока смол занимает крайнее положение. Важной особенностью усредненных молекул смол мазута является также наличие в них развитого алкильного обрамления. Большая часть парафиновых атомов углерода формирует относительно длинные алкильные заместители линейного или слаборазветвленного строения.

Что касается распределения атомов азота, серы и кислорода по структурным блокам усредненных молекул асфальтенов и смол, в случае асфальтенов значительное их количество входит в состав наиболее термостабильных пиридиновых, индольных, тиофеновых и фурановых циклов, а в случае смол – в состав функциональных групп кислот, простых и/или сложных эфиров и сульфоксидов и пиридиновых циклов.

- в молекулах асфальтенов и смол мазута присутствуют соединения, связанные в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. Оба типа связанных соединений представлены н-алканами, н-алкилциклогексанами и гопанами. Среди соединений, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, а среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот. Структурной особенностью смол мазута является наличие в составе обоих типов связанных соединений фенилалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе соединений, связанных через сульфидные мостики, – стеранов и фенантренов. Н-алканы и н-алкилциклогексаны, связанные в асфальтенах и смолах мазута через сульфидные мостики, отличаются от одноименных соединений, связанных через эфирные мостики, повышенным относительным содержанием низкомолекулярных гомологов, а полициклические алканы – более низкой долей одноименных структур. При этом одни и те же представители насыщенных и ароматических углеводородов смол характеризуются большим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях.
- в составе масел мазута идентифицированы н-алканы, н-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы, алкилнафталины и алкилфенантрены. Отсутствие в составе насыщенных углеводородов низкомолекулярных гомологов частично может быть связано с термическим разрушением слабых ковалентных связей в структуре высокомолекулярных компонентов нефти и, как следствие, с отщеплением низкомолекулярных фрагментов, которые переходят в масла, получаемые при ее первичной перегонке.

Полученные данные о составе и строении компонентов мазута нефти Крапивинского месторождении могут быть использованы при выборе технологий его углубленной переработки и прогнозировании качества получаемых нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: / С.А. Ахметов. Т.П. Сериков. И.Р. Кузеев. М.И. Баязитов / под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
2. Копытов М.А., Головко А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 83–86.
3. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment / F.S. AlHumaidan. M.S. Rana. N.J. Tanoli. H.M.S. Lababidi. N.A. Al-Najdi // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13. – № 5. – P. 5377–5389. DOI: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016
4. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking / T. Yang. W. Deng. Y. Zhu. S. Zhang. Y. Liu. X. Zhang. C. Yang. W. Li. Y. Wang // Fuel. – 2022. – Vol. 325. – P. 124839. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839
5. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene / N.T. Nguyen. K.H. Kang. C.W. Lee. G.T. Kim. S. Park. Y.K. Park // Fuel. – 2019. – V. 235. – P. 677–686. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035
6. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61. – № 7. – P. 787–793. DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544121070069
7. In-depth characterization of light. medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salehzadeh. M.M. Husein. C. Ghotbi. B. Dabir. V. Taghikhani // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P.124525. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525
8. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes / S. Ok. M. Mahmoodinia. N. Rajasekaran. M.A. Sabti. A. Lervik. T.S. Van Erp. R. Cabriolu // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 9 – P. 8259–8270. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01737
9. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko. O.N. Fedyaeva. A.A. Vostrikov. A.A. Grin'ko // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60. – № 6. – P. 668–674. DOI: https://doi.org/10.1134/S096554412006002X
10. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 2. – С. 172–183. DOI: 10.31857/S0028242121020052
11. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide. ether. and ester linkages / P. Peng. A. Morales-Izquierdo. A. Hogg. O.P. Strauaz // Energy Fuels. – 1997. – Vol. 11. – № 5. – P. 1171–1187. https://doi.org/10.1021/ef970027c
12. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution / P. Peng. J. Fu. G. Sheeng. A. Morales-Izquierdo. E.M. Lown. O.P. Strauaz // Energy Fuels. – 1999. – Vol. 13. – № 2. – P. 266–277. DOI: https://doi.org/10.1021/ef980235k
13. Физико-химические свойства и генезис асфальтитов оренбургской области / В.Ю. Керимов. Г.Н. Гордадзе. А.Л. Лапидус. М.В. Гируц. Р.Н. Мустаев. Э.М. Мовсумзаде. Ф.Г. Жагфаров. М.В. Захарченко // Химия твердого топлива. – 2018. – № 1. – С. 59–67.
14. Каширцев В.А. Углеводороды. окклюдированные асфальтенами // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – № 8. – С. 1211–1219. DOI: 10.15372/GiG20180806
15. Kumar S., Dutta S. Utility of comprehensive GC×GC-TOFMS in elucidation of aromatic hydrocarbon biomarkers // Fuel. – 2021. – Vol. 283. – P. 118890. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118890
16. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – Vol. 84–85. – P. 1–7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005
17. Копытов М.А., Головко А.К. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки // Нефтехимия. – 2017. – № 1. – С. 41–48.
18. Sviridenko N.N., Krivtsov Ye.B., Golovko A.K. Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – Vol. 26. – № 2. – P. 179–186. DOI: https://doi.org/10.15372/CSD20180210
19. Дмитриев Д.Е., Головко А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.
20. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova. V.P. Sergun. E.Y. Kovalenko. N.N. Gerasimova. T.A. Sagachenko. R.S. Min // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 9. – P. 7971–7982. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
21. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура. фазовые превращения. влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.
22. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity) // Heliyon. – 2022. – Vol. 8. – № 12. – P. e12170. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170
23. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) / В.П. Сергун. Т.В. Чешкова. Т.А. Сагаченко. Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 59–66.
24. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения / Д.С. Корнеев. В.Н. Меленевский. Г.С. Певнева. А.К. Головко // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 130–136. DOI:10.7868/S002824211802003X
25. Mullins O.C. The modified Yen model // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2179–2207. DOI: https://doi.org/10.1021/ef900975e

26. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study / F.S. AlHumaidan. A. Hauser. M.S. Rana. H.M.S. Lababidi. M. Behbehani // Fuel. – 2015. – Vol. 150. – P. 558–564. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076
27. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time. temperature. and ultrasonic radiation / A. Hemmati-Sarapardeh. B. Dabir. M. Ahmadi. A.H. Mohammadi. M.M. Husein // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 264. – P. 410–424. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // Russian Geology and Geophysics. – 2012. – Vol. 53. – № 12. – P. 1374–1381. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010
29. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Азотсодержащие основания битуминозных нефтей // Химия твердого топлива. – 2023. – № 2–3. – С. 41–46. DOI: 10.31857/S0023117723020044
30. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головко А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110
31. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева. Т.В. Чешкова. Е.Ю. Коваленко. Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.

Информация об авторах

Татьяна Викторовна Чешкова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. chtv12@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7761-6968

Татьяна Анатольевна Сагаченко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. dissovet@ipc.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0003-1221-8456

Кирилл Алексеевич Чередниченко, старший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1. cherednichenko.k@gubkin.ru. https://orcid.org/0000-0002-1868-8232

Александра Сергеевна Вишневич, студент кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1. al.vishnevich@yandex.ru

Раиса Сергеевна Мин, доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. rsm@ipc.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0002-1019-3622

Поступила в редакцию: 08.05.2024
Поступила после рецензирования: 08.07.2024
Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeyev I.R., Bayazitov M.I. *Technology and equipment of oil and gas refining processes*. St Petersburg. Nedra Publ., 2006. 868 p. (In Russ.)
2. Kopytov M.A., Golovko A.K. Thermal cracking of fuel oil in the presence of magnetic fractions of energy ash microspheres. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 83–86. (In Russ.)
3. AlHumaidan F.S., Rana M.S., Tanoli N.J., Lababidi H.M.S., Al-Najdi N.A. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 5, pp. 5377–5389. DOI: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016
4. Yang T., Deng W., Zhu Y., Zhang S., Liu Y., Zhang X., Yang C., W. Li, Y. Wang. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking. *Fuel*. 2022, vol. 325, p. 124839. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839
5. Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 677–686. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035
6. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 7, pp. 787–793. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544121070069
7. Salehzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions. *Fuel*, 2022, vol. 324, p. 124525. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525

8. Ok S., Mahmoodinia M., Rajasekaran N., Sabti M.A., Lervik A., Van Erp T.S., Cabriolu R. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 8259–8270. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01737
9. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grin'ko A.A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 6, pp. 668–674. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1134/S096554412006002X
10. Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, pp. 152–161. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0028242121020052
11. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O.P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy Fuels*, 1997, vol. 11, no. 5, pp. 1171–1187. DOI: https://doi.org/10.1021/ef970027c
12. Peng P., Fu J., Sheeng G., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strauaz O.P. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 266–277. DOI: https://doi.org/10.1021/ef980235k
13. Kerimov V.Yu., Gordadze G.N., Lapidus A.L., Giruts M.V., Mustaev R.N., Movsumzade E.M., Zhagfarov F.G., Zakharchenko M.V. Physico-chemical properties and genesis of asphaltites of the Orenburg region. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, no. 1, pp. 59–67. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.7868/S00231177
14. Kashirtsev V.A. Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 8, pp. 975–982. (In Russ.) DOI: 10.15372/GiG20180806
15. Kumar S., Dutta S. Utility of comprehensive GC×GC-TOFMS in elucidation of aromatic hydrocarbon biomarkers. *Fuel*, 2021, vol. 283, p. 118890. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118890
16. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 84–85, pp. 1–7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005
17. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 39–47. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0028242116060137
18. Sviridenko N.N., Krivtsov Ye.B., Golovko A.K. Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking. *Chemistry for Sustainable Development*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 179–186. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.15372/CSD20180210
19. Dmitriev D.E., Golovko A.K. *Certificate of state registration of computer programme QMR no. 2010612415*, 06.04.10. (In Russ.)
20. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
21. Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformations, influence on the properties of oil systems. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034–1050. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174
22. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*, 2022, vol. 8, no. 12, p. e12170. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170
23. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Chemical composition of oil of the Krapivinskoye field (report 3). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 59–66. (In Russ.)
24. Korneev D.S., Melenevskii V.N., Pevneva G.S., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 3, pp. 179–185. (In Russ.) DOI: 10.7868/S002824211802003X
25. Mullins O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207. DOI: https://doi.org/10.1021/ef900975e
26. AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, 2015, vol. 150, pp. 558–564. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076
27. Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Ahmadi M., Mohammadi A.H., Husein M.M. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 264, pp. 410–424. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, no. 12, pp. 1374–1381. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010
29. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Nitrogen-containing bases of bituminous oils. *Solid Fuel Chemistry*, 2023, no. 2–3, pp. 41–46. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0023117723020044
30. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of heavy oil asphaltenes at 120 °C. *Journal of Siberian Federal University. Series: Chemistry*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 101–11. (In Russ.) DOI: 10.17516/1998-2836-0110
31. Torlomoyeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of oil from the Krapivinskoe field. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55. (In Russ.)

Information about the authors
Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. chtv12@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7761-6968
Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. dissovet@ipc.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0003-1221-8456
Kirill A. Cherednichenko, Senior Researcher, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. cherednichenko.k@gubkin.ru, https://orcid.org/0000-0002-1868-8232
Alexandra S. Vishnevich, Student, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. al.vishnevich@yandex.ru
Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. rsm@ipc.tsc.ru. https://orcid.org/0000-0002-1019-3622

Received: 08.05.2024
Revised: 08.07.2024
Accepted: 28.10.2024

УДК 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4588
Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Влияние хинолина на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа

Д.С. Корнеев[1]✉, А.С. Савченко[1], Р.И. Бутырин[1,2], М.Г. Кульков[2], Г.С. Певнева[3]

[1] Югорский государственный университет, Россия, г. Ханты-Мансийск
[2] Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана, Россия, г. Ханты-Мансийск
[3] Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

✉korneevds90@mail.ru

Аннотация. ***Актуальность*** работы обусловлена необходимостью установления истинных механизмов формирования надмолекулярных структур в нефтяных дисперсных системах, выявления роли отдельных гетероатомных соединений и функциональных групп в процессах агрегации асфальтенов для разработки эффективных способов предотвращения осадкообразования в технологическом оборудовании на стадиях добычи, транспорта и переработки тяжелого углеводородного сырья. ***Цель:*** изучение влияния хинолина на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа. ***Объекты:*** тяжелые нефти Зюзеевского месторождения, Усинского месторождения, модельные нефтяные системы с содержанием основного азота от 1,0 до 3,0 мас. %, а также асфальтены исходных и модельных нефтяных систем. ***Методы:*** жидкостная адсорбционная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, потенциометрическое титрование, элементный анализ, криоскопия в нафталине, спектроскопия ЯМР ^{1}H, структурно-групповой анализ, спектрофотометрия в видимой области. ***Результаты.*** С увеличением в нефтяной системе концентрации $N_{осн}$ до 3 мас. % содержание асфальтенов снижается независимо от типа нефтяной системы. По данным структурно-группового состава асфальтенов установлено, что хинолин активно участвует в процессах формирования надмолекулярных структур нефти нафтенового типа. С увеличением содержания $N_{осн}$ в нафтеновой нефтяной системе до 3 мас. % молекулярная масса асфальтенов увеличивается в 1,5 раза с возрастанием в их составе доли основного азота в 2 раза. Это сопровождается увеличением доли нафтеноароматических структуру в средней молекуле асфальтенов. Структура асфальтенов, выделенных из модельных нефтяных систем метанового типа, напротив, обогащается алкильными фрагментами с увеличением содержания в них $N_{осн}$. Установлено, что наличие в асфальтенах тяжелых нефтей хинолина в качестве соосажденного компонента значительно снижает их агрегативную стабильность. С увеличением молекулярной массы асфальтенов нафтеновых нефтяных систем до 2000 а.е.м. и доли основного азота до 2,69 мас. % скорость их агрегации до начала осаждения снижается в 5–6 раз. Агрегативная устойчивость асфальтенов метановой нефти снижается при содержании в их составе $N_{осн}$ выше 1,9 мас. % и не зависит напрямую от их молекулярной массы.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, хинолин, состав, структура, агрегация

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-00302.

Для цитирования: Влияние хинолина на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа / Д.С. Корнеев, А.С. Савченко, Р.И. Бутырин, М.Г. Кульков, Г.С. Певнева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 138–148. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4588

UDC 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4588

Quinoline impact on composition, structure and aggregative stability of asphaltenes from heavy oil of different chemical types

D.S. Korneev[1]✉, A.S. Savchenko[1], R.I. Butyrin[1,2], M.G. Kulkov[2], G.S. Pevneva[3]

[1] Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation
[2] V.I. Shpilman Research and Analytical Center for the Rational Use of the Subsoil, Khanty-Mansiysk, Russian Federation
[3] Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

✉korneevds90@mail.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to establish the true mechanisms of the formation of supramolecular structures in petroleum dispersed systems. It is important to identify the role of individual functional groups in asphaltene aggregation. This will help develop effective ways to prevent sediment formation in process equipment during production, transportation and processing of heavy oils. ***Aim.*** To study the effect of quinoline on the composition, structure and aggregative stability of asphaltenes from heavy oils of various chemical types. ***Objects.*** Heavy oils from the Zyuzeevskoe field and the Usinskoe field; model petroleum systems with a basic nitrogen content of 1.0 to 3.0 wt %; asphaltenes of the original and model petroleum systems. ***Methods.*** Liquid adsorption chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, potentiometric titration, elemental analysis, cryoscopy in naphthalene, ^{1}H NMR spectroscopy, structural group analysis, spectrophotometry. ***Results.*** With an increase in N_{bas} concentration in an petroleum system to 3 wt %, the content of asphaltenes decreases regardless of the type of petroleum system. It has been established that quinoline is actively involved in the formation of supramolecular structures of naphthenic type oil. With an increase in the N_{bas} content in the naphthenic petroleum system to 3 wt % the molecular weight of asphaltenes increases 1.5 times with a 2-fold increase in the proportion of basic nitrogen in their composition. This is accompanied by an increase in the proportion of naphthenoaromatic structure in the average asphaltene molecule. The structure of asphaltenes isolated from model methane-type petroleum systems, on the contrary, is enriched in alkyl fragments. It was established that the presence of quinoline in asphaltenes of heavy oils as a coprecipitated component significantly reduces their aggregative stability. With an increase in the molecular weight of asphaltenes in naphthenic petroleum systems to 2000 amu. and the proportion of basic nitrogen up to 2.69 wt % the rate of their aggregation before precipitation is reduced by 5–6 times. The aggregative stability of methane oil asphaltenes decreases when N_{bas} content in their composition is higher than 1.9 wt % and does not depend directly on their molecular weight.

Keywords: heavy oil, asphaltenes, quinoline, composition, structure, aggregation

Acknowledgements: The research was financially support by the Russian Science Foundation within the project no. 22-73-00302.

For citations: Korneev D.S., Savchenko A.S., Butyrin R.I., Kulkov M.G., Pevneva G.S. Quinoline impact on composition, structure and aggregative stability of asphaltenes from heavy oil of different chemical types. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 138–148. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4588

Введение

Асфальтены являются смесью наиболее полярных и высокомолекулярных соединений нефтяных флюидов, нерастворимы в н-алканах, но растворимы в ароматических растворителях, таких как бензол, толуол [1]. Такое ёмкое определение асфальтенов не отражает многообразия их молекулярной структуры [2]. На сегодняшний день приняты две модели молекулярного строения асфальтенов: «континент» – одно крупное нафтеноароматическое ядро, обрамленное короткими алкильными заместителями [3], и «архипелаг» – несколько нафтеноароматических систем из 2–4 колец, связанных длинными алифатическими цепочками, серо- и кислородсодержащими мостиками [4, 5]. Именно особенности химической природы и сложная структурная организация асфальтенов определяют их важнейшее свойство – склонность к самоассоциации и агрегированию с образованием крупных надмолекулярных структур [6]. Агрегация асфальтенов является основной причиной ряда проблем в добыче тяжелых нефтей, в том числе: аномальное повышение вязкости флюида [7], адсорбция на поверхности породы и изменение ее смачиваемости, а также блокировка пор коллекторов и скважин крупными асфальтеновыми частицами [8, 9], что

значительно снижает коэффициент нефтеотдачи. Для снижения агрегации асфальтенов и предотвращения связанных с ними нефтепромысловых осложнений необходимо глубокое понимание механизмов супрамолекулярной сборки асфальтеновых молекул. Многие годы основной движущей силой агрегации асфальтенов считались π-π взаимодействия между ароматическими ядрами с образованием слоистых пачек (модель Йена–Маллинса) [10, 11]. Прочие межмолекулярные взаимодействия редко рассматривались применительно к асфальтенам, за исключением сил Ван-дер-Ваальса, способствующих ассоциации через боковые алифатические цепочки [12, 13]. С развитием представлений о надмолекулярной структуре асфальтенов в описании сборки асфальтеновых агрегатов все чаще отражаются кислотно-основные взаимодействия, водородные связи, металлокомплексы, клатраты т. п. [14]. Методом химической визуализации показано, что образование асфальтеновых агрегатов в растворах при добавлении н-гептана происходит с участием как ароматических фрагментов, так и сульфоксидных, эфирных функциональных групп, пиридиновых и пиррольных циклов [15]. Тем не менее весьма затруднительно установить роль различных гетероатомных фрагментов и функциональных групп в многогранных сложных процессах формирования асфальтеновых агрегатов и кластеров. В связи с этим крайне актуальными остаются исследования механизмов агрегации асфальтенов [16–18]. Процессы агрегации асфальтенов с образованием ди-, тримеров, крупных флоккул в значительной степени зависят от внешних условий (температуры, давления и т. д.), однако решающее влияние на механизм сборки асфальтенов оказывает их химический состав и сложная структурная организация [10, 19, 20], в том числе серо-, азот-, кислородсодержащие фрагменты [21]. В последние годы активно изучается влияние гетероатомов на пространственное строение асфальтеновых молекул, их межмолекулярные взаимодействия и агрегацию [21–23], однако данный вопрос вызывает много противоречий и до сих пор остается открытым [24]. Так, в ряде исследований показано, что молекулы, содержащие гетероатомы, демонстрируют более высокую склонность к самоассоциации, а природа гетероэлемента и его положение в макромолекуле влияют на механизм сборки агрегатов [25–27]. По другим данным, напротив, присутствие гетероатомов в молекулярной структуре асфальтенов не играет существенной роли при образовании надмолекулярных структур [28, 29]. Возникающие противоречия во многом обусловлены тем, что результаты исследований, как правило, получены с использованием теоретических расчетов методами молекулярной динамики и теории функционала плотности на различных экспериментальных моделях. Кроме того, теоретические модельные структуры асфальтенов не способны отразить всего многообразия асфальтеновой фракции и не учитывают многокомпонентный состав нефтяной дисперсионной среды, в которой находятся асфальтеновые молекулы. Таким образом, для развития комплексного представления о роли гетероатомных фрагментов в процессах агрегации асфальтенов необходимы дополнительные натурные исследования в этой области.

Одним из важнейших факторов, влияющих на агрегацию асфальтенов, является химическая природа гетероциклических структур, в том числе азотсодержащих ароматических систем, которые, как правило, представлены в нефти гомологами пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов [30, 31] и имеют склонность к межмолекулярным взаимодействиям. Известно, что выделенные из нефти азотистые основания при добавлении к нефтяной дисперсной системе способствуют формированию более рыхлых разупорядоченных по своей структуре агрегатов и кластеров, что повышает содержание асфальтенов в системе [32, 33]. Кроме того, на примере хинолина показано, что увеличение концентрации основного азота в нефтяной дисперсной системе снижает ее коллоидную стабильность и повышает скорость агрегации и осаждения асфальтенов [34]. Однако остается неизученным вопрос влияния хинолина на состав и структурную организацию асфальтенов, что определяет механизм их агрегации и скорость образования надмолекулярных структур с последующим осаждением. Кроме того, важное значение в процессах взаимодействия хинолина и асфальтенов может иметь их химическая природа, которая во многом определяется составом исходной нефтяной системы.

Целью работы является изучение влияния хинолина на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались тяжелые нефти Зюзеевского месторождения (Зюзеевская нефть – ЗН, ρ^{20}=940,0 кг/м^3, υ^{20}=742,9 мм^2/с, ω_N=0,8 %), Усинского месторождения (Усинская нефть – УН, ρ^{20}=966,7 кг/м^3, υ^{20}=3852,4 мм^2/с, ω_N=0,6 %), модельные нефтяные системы с содержанием основного азота от 1,0 до 3,0 мас. %, приготовленные путём смешения исходных нефтей и хинолина (Sigma-Aldrich, чистота 98,9 %), а также асфальтены исходных и модельных нефтяных систем. При приготовлении модельных нефтяных систем соотношение исходных нефтей и хинолина

подбиралось так, чтобы расчетное содержание азота в смесях составляло 1, 2, 3 мас. %. Полученные смеси гомогенизировались с использованием магнитной мешалки при температуре 40 °С в течение 8 часов.

Определение вещественного состава нефтяных систем проводилось по стандартной методике путем добавления к навеске образца (3 г) *н*-гексана в 40-кратном массовом избытке для осаждения асфальтенов. Далее раствор фильтровался, после чего асфальтеновый осадок очищался *н*-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 часов и сушился до постоянной массы. Мальтены разделялись на масла и смолы методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле (АСКГ фр. 0,2-0,5 мм). Масла элюировались *н*-гексаном, смолы – смесью этанол-бензол в соотношении 1:1, после чего сушились до постоянного веса.

Анализ индивидуального состава масел выполнялся с помощью хромато-масс-спектрометрического комплекса: газовый хроматограф Trace 1310 – масс-спектрометрический детектор TSQ8000EVO (Thermo Fisher Scientific). Анализ выполнялся в режиме программирования температуры от 60 °С, изотерма 1 мин. далее нагрев до 300 °С со скоростью нагрева 4 °С/мин, изотерма 40 мин, температура инжектора 310 °С, температура трансферной линии хроматограф-масс-спектрометр 300 °С, постоянная скорость потока газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, ввод пробы в испаритель в объеме 1,0 мкл. Ионизация электронным ударом с энергией 70 эВ. Режим полного сканирования в диапазоне масс 45–550 а.е.м. Сбор и обработка данных проводилась с применением программного обеспечения Xcalibur 4.0.

Определение содержания основного азота ($N_{осн}$) в асфальтенах проводилось методом потенциометрического титрования с помощью потенциометра Metler Toledo S80_K. Навеска образца составляла 0,05 г. Навеску растворяли в 5 мл толуола (бензола), добавляли 20–25 мл уксусной кислоты. В качестве титранта применяли уксуснокислый раствор хлорной кислоты. Расчет определения содержания $N_{осн}$ в асфальтенах в мас. % производился по формуле:

$$N_{осн} = \frac{14 \cdot 100 \cdot K_{HClO_4} \cdot V_K}{1000 \cdot m},$$

K_{HClO4} – концентрация титранта, моль/л; V_k – количество титранта, пошедшее на титрование, мл; m – масса нефтепродукта, г.

Структурно-групповой анализ асфальтенов проводился с использованием данных об их элементном составе, средней молекулярной массе и спектроскопии ЯМР ^{1}H. Методика расчета структурно-групповых параметров асфальтенов приведена в [35]. Методом структурно-группового анализа рассчитаны следующие усредненные структурные параметры асфальтенов:

- f_a, $f_н$, $f_п$ – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно;
- σ_a – степень замещенности ароматических колец.

Молекулярные массы (ММ) асфальтенов измерялись методом криоскопии в нафталине. Концентрация образца в нафталине находилась в диапазоне 0,5–0,7 мас. %. Относительная ошибка определения молекулярных масс составляла не более 5,0 отн. %.

Элементный состав асфальтенов определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сожжения при температуре 1200 °С. Абсолютная ошибка не превышала ±0,1 % для каждого определяемого элемента. Содержание кислорода оценивали по разнице между 100 % и суммарным содержанием элементов C, H, N, S.

Спектры ЯМР ^{1}H асфальтенов получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-300 с рабочей частотой 300 МГц. В процессе пробоподготовки образцы растворялись в $CDCl_3$; концентрация веществ в растворе составляла 1 мас. %. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан.

Агрегативная устойчивость асфальтенов оценивалась спектрофотометрическим методом с использованием прибора Perkin Elmer Lambda 950. Анализ проводился в течение 7200 с (шаг – 5 с). Толщина кюветы составляла 10 мм, длина волны – 620 нм. Раствор асфальтенов в хлороформе 0,1 мас. % смешивался в кювете с н-гексаном в соотношении 1:3, и анализ проводился по вышеописанному режиму.

Результаты и их обсуждение

Анализ свойств исходных нефтей показал, что УН характеризуется повышенной плотностью относительно ЗН, а вязкость УН в 5 раз выше, чем у ЗН. Существенные различия физико-химических свойств исходных нефтей определяются их составом. Результаты анализа состава масел методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 1) позволяют отнести ЗН к метановому, а УН к нафтеновому типу нефти.

Различия состава исходных нефтей обусловливают отличительные особенности состава и структуры асфальтенов. Использование в качестве объектов исследования существенно различающиеся по составу и физико-химическим свойствам нефтяные системы позволяет оценить влияние дисперсионной среды на состав и структурную организацию асфальтенов в присутствии различных концентраций хинолина.

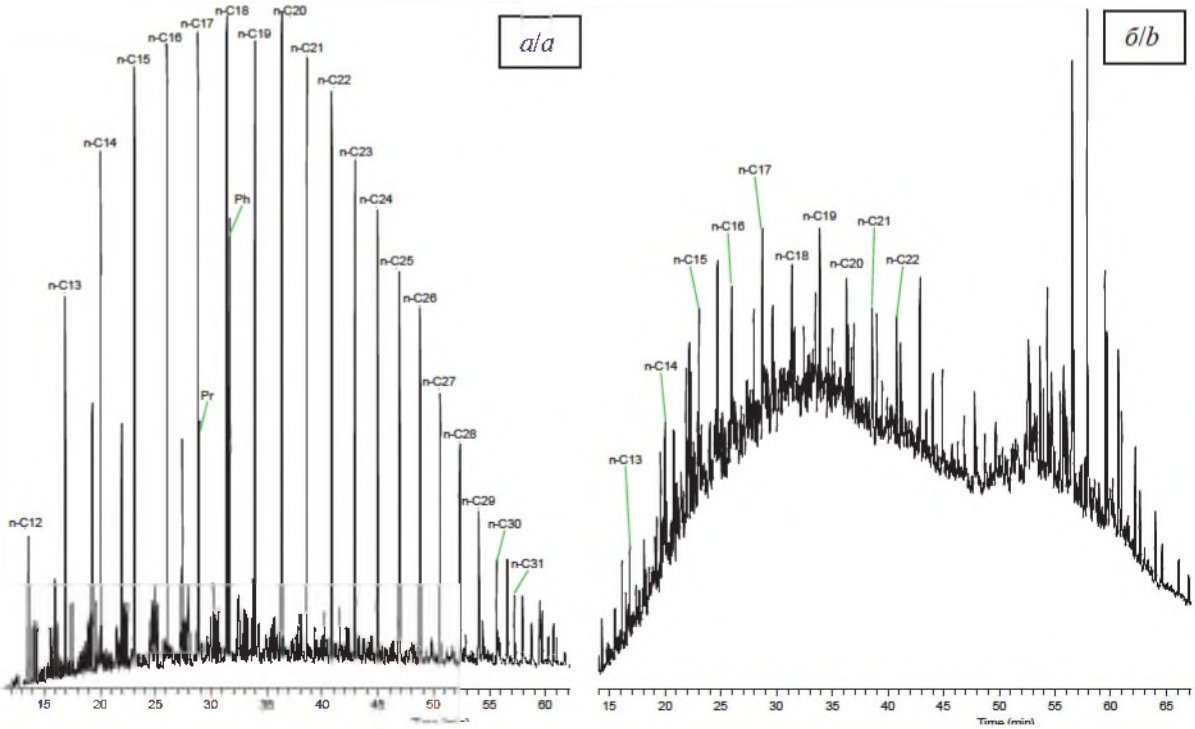


Рис. 1. *Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов ЗН (а) и УН (б) по полному ионному току*
Fig. 1. *GC-MS chromatograms of saturated hydrocarbons from Zyuzeevskaya oil (ZO) (a) and Usinsk oil (UO) (b) by total ion current*

По данным табл. 1 видно, что изменение состава нефтей при добавлении хинолина носит схожий характер независимо от их типа. С увеличением в нефтяной системе концентрации $N_{осн}$ до 3 мас. % содержание асфальтенов снижается на 3 мас. % как в случае с ЗН, так и с УН. Вероятно, основной причиной является разбавление исходных нефтей хинолином, однако не исключено участие хинолина в образовании надмолекулярных структур, что может влиять на количество асфальтенового осадка. Содержание смолистых веществ, напротив, возрастает на 10–11 мас. % за счет накопления хинолина во фракции смол. Методом хромато-масс-спектрометрии доказано отсутствие хинолина в составе масел нефтяных систем, что позволяет сделать вывод о его полноценной аккумуляции в составе смол и возможном частичном соосаждении в составе асфальтенов.

Для оценки влияния хинолина на процессы самосборки асфальтенов при их осаждении н-гексаном проведен анализ состава и структуры асфальтенов, выделенных из исходных нефтей и модельных нефтяных систем (табл. 2). По данным структурно-группового состава видно, что хинолин активно участвует в процессах образования надмолекулярных структур, изменяя состав и структуру усредненной молекулы асфальтенов. Так, с увеличением в метановой ЗН содержания $N_{осн}$ снижается молекулярная масса (ММ) асфальтенов. При этом наименьшей ММ характеризуются асфальтены $ЗН_1$ (1130 а.е.м.), тогда как средняя молекулярная масса $АЗН_2$ и $АЗН_3$ составляет 1300–1350 а.е.м.

Таблица 1. *Состав исходных и модельных нефтяных систем*

Table 1. *Composition of initial and model petroleum systems*

Образец Sample	Содержание, мас. %/Content, wt %		
	Масла Hydrocarbons	Смолы Resins	Асфальтены Asphaltenes
ЗН/ZO	64,69	24,06	11,25
$ЗН_1/ZO_1$	63,70	25,43	10,87
$ЗН_2/ZO_2$	60,70	29,51	9,79
$ЗН_3/ZO_3$	57,40	34,13	8,47
УН/UO	57,72	30,67	11,61
$УН_1/UO_1$	58,11	31,03	10,86
$УН_2/UO_2$	54,59	35,48	9,93
$УН_3/UO_3$	49,55	41,73	8,72

$ЗН_1$, $ЗН_2$, $ЗН_3$ – модельные нефтяные системы с содержанием $N_{осн}$ 1, 2 и 3 % соответственно, приготовленные смешением зюзеевской нефти и хинолина; $УН_1$, $УН_2$, $УН_3$ – модельные нефтяные системы с содержанием $N_{осн}$ 1, 2 и 3 % соответственно, приготовленные смешением усинской нефти и хинолина.
ZO_1, ZO_2, ZO_3 – model petroleum systems containing 1, 2 and 3 % of N_{bas}, respectively, prepared by mixing Zyuzeevskaya oil and quinoline; UO_1, UO_2, UO_3 – model petroleum systems containing 1, 2 and 3 % of N_{bas}, respectively, prepared by mixing Usinsk oil and quinoline.

Снижение молекулярной массы асфальтенов может быть связано с соосаждением хинолина в составе асфальтенов при их выделении из нефтяных систем, а также вовлечением в состав асфальтенового осадка ряда низкомолекулярных соединений из дисперсионной среды за счет дополнительных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных присутствием хинолина. В случае с нафтеновой УН увеличение содержания $N_{осн}$ в системе, напротив, приводит к планомерному значительному увеличению ММ асфальтенов с 1368 до 2018 а.е.м. По всей видимости, при увеличении в дисперсионной среде концентрации хинолина значительно изменяется состав макромолекул, участвующих в формировании асфальтеновых агрегатов. Вероятно, в химически подобной ему нафтеноароматической среде хинолин стабилизирует первичные агрегаты асфальтенов, образованные, как правило, наиболее полярными высокомолекулярными соединениями со структурой типа «континент». Хинолиновый сольватный слой препятствует включению в агрегаты менее полярных и высокомолекулярных соединений, которые остаются в составе дисперсионной среды (мальтенов). Согласно данному предположению, с увеличением в УН концентрации $N_{осн}$ размер первичных агрегатов асфальтенов, образующихся при добавлении н-гексана, снижается, а ММ соединений, из которых формируется агрегат, возрастает. Следует еще раз отметить, что данный эффект не наблюдается для зюзеевской нефти метанового типа. Таким образом, определяющую роль в данном процессе играет тип нефти.

Таблица 2. *Структурно-групповой анализ асфальтенов*
Table 2. *Structural group analysis of asphaltenes*

Параметры Parameters	АЗН AZO	$АЗН_1$ AZO_1	$АЗН_2$ AZO_2	$АЗН_3$ AZO_3	АУН AUO	$АУН_1$ AUO_1	$АУН_2$ AUO_2	$АУН_3$ AUO_3
ММ, а.е.м. MW, a.m.u.	1436	1130	1313	1363	1368	1640	1725	2018
Элементный состав, мас. %/Elemental composition, wt %								
C	78,7	79,33	80,09	79,87	82,17	82,89	82,82	82,91
H	7,7	7,7	7,8	7,75	7,96	8,04	7,88	7,91
$N_{осн}$	1,77	1,81	1,89	2,31	1,39	1,72	2,14	2,69
S	7,89	7,65	7,5	7,6	4,18	3,98	3,89	3,80
O	3,94	3,63	2,72	2,47	4,3	3,37	3,27	2,69
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % Distribution of carbon atoms among structural fragments, %								
f_a	47,0	47,6	47,1	47,5	47,3	47,6	48,6	49,2
f_n	25,2	24,0	23,1	23,8	19,4	20,7	21,6	21,3
f_p	27,8	28,4	29,8	28,7	33,3	31,7	29,8	29,5
Степень замещенности ароматических колец Degree of substitution of aromatic rings								
σ_a	0,56	0,54	0,54	0,54	0,51	0,51	0,49	0,48

АЗН, $АЗН_1$, $АЗН_2$, $АЗН_3$ – асфальтены, выделенные из ЗН и модельных нефтяных систем $ЗН_1$, $ЗН_2$, $ЗН_3$ соответственно; АУН, $АУН_1$, $АУН_2$, $АУН_3$ – асфальтены, выделенные из УН и модельных нефтяных систем $УН_1$, $УН_2$, $УН_3$ соответственно.

AZO, AZO_1, AZO_2, AZO_3 – asphaltenes from ZO and model petroleum systems respectively; AUO, AUO1, AUO_2, AUO_3 – asphaltenes from UO and model petroleum systems respectively.

Наряду с изменением ММ асфальтенов несколько изменяется их элементный состав. Так, с увеличением содержания хинолина в нефтяных системах планомерно возрастает доля $N_{осн}$ в асфальтенах: на 0,5 мас. % для АЗН и на 1,3 мас. % для АУН. Это подтверждает участие хинолина в образовании надмолекулярных структур и его соосаждение в асфальтеновой фракции. При этом следует отметить, что хинолин в большей степени участвует в формировании агрегатов асфальтенов нефтяных систем нафтенового типа, в связи с чем степень его соосаждения выше. Содержание серы и кислорода в асфальтенах снижается при увеличении концентрации хинолина в нефтяных системах, из которых они выделены. По распределению атомов углерода в структурных фрагментах асфальтенов видно, что в ряду $АЗН \rightarrow АЗН_1 \rightarrow АЗН_2 \rightarrow АЗН_3$ несколько снижается доля нафтенового углерода и возрастает доля парафинового углерода. При этом фактор ароматичности асфальтенов ЗН и модельных нефтяных систем, приготовленных на ее основе, практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что хинолин способствует вовлечению в процессы агрегации ароматических компонентов с более богатым алкильным обрамлением. Учитывая химический состав и метановый тип нефти Зюзеевского месторождения, можно предположить, что взаимодействие хинолина с компонентами нефтяных дисперсных систем происходит посредством донорно-акцепторного механизма за счет формирования водородных связей, комплексов с переносом заряда и т. п.

В случае с нафтеновой усинской нефтью закономерности изменения структуры асфальтенов имеют иной характер. Так, в ряду $АУН \rightarrow АУН_1 \rightarrow АУН_2 \rightarrow АУН_3$ возрастает фактор ароматичности и доля нафтенового углерода со снижением содержания атомов углерода в парафиновых фрагментах. Полученные данные подтверждают вышеизложенное предположение о том, что с увеличением в УН содержания $N_{осн}$ размер первичных агрегатов снижается, а соединения, участвующие в формировании агрегатов, представляют собой макромолекулы с наибольшей ММ, крупным нафтеноароматическим ядром и бедным алкильным обрамлением.

При оценке влияния структурно-группового состава на агрегативную устойчивость асфальтенов установлено, что скорость агрегации и седиментации асфальтенов в первую очередь коррелирует с их ММ и содержанием $N_{осн}$. Так, начало и скорость осаждения схожих по структурно-групповому составу АЗН и $АЗН_1$ практически одинаковые (рис. 2), несмотря на существенные различия их ММ. С повышением в составе асфальтенов $N_{осн}$ время до начала их седиментации сокращается и для $АЗН_3$ составляет 130–150 секунд.

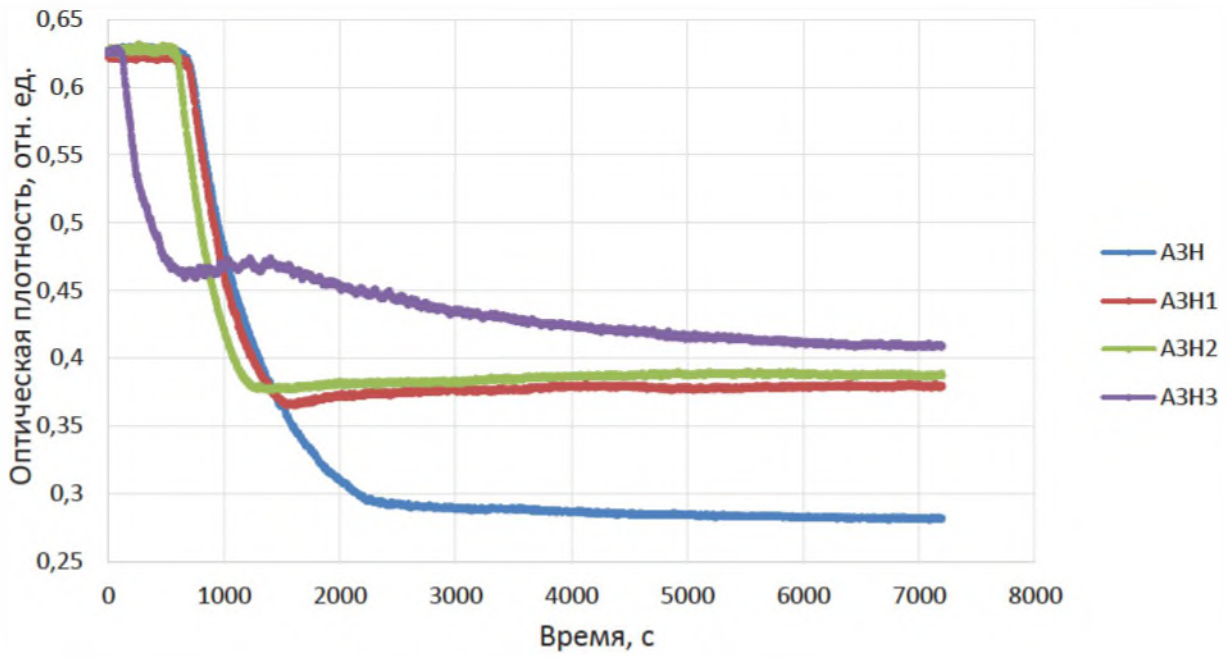


Рис. 2. *Агрегативная устойчивость асфальтенов нефтяных систем на основе ЗН*
Fig. 2. *Aggregative stability of asphaltenes from petroleum systems based on ZO*

Таким образом, агрегативная устойчивость асфальтенов метановой нефти снижается при увеличении в их составе $N_{осн}$, но не зависит напрямую от их молекулярной массы. Также следует отметить, что с увеличением в составе асфальтенов $N_{осн}$ в процессе их агрегации возрастает количество мелкодисперсных частиц, способных находиться в растворе в стабильном состоянии. Об этом свидетельствуют значения минимальных оптических плотностей (плато) на кривых седиментации асфальтенов.

По данным, представленным на рис. 3, установлено, что агрегативная устойчивость асфальтенов нафтеновой нефти снижается при возрастании их средней ММ и увеличении в их составе $N_{осн}$. Так, в ряду АУН→$АУН_1$→$АУН_2$→$АУН_3$ начало седиментации последовательно снижается на 300→500→250 секунд.

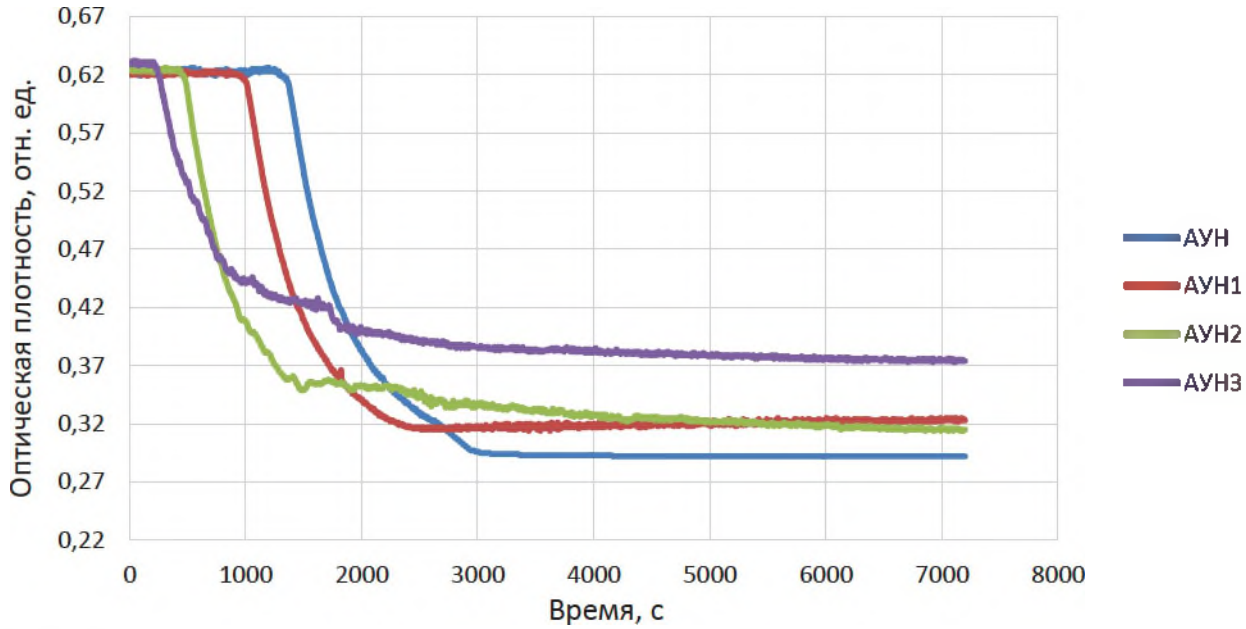


Рис. 3. *Агрегативная устойчивость асфальтенов нефтяных систем на основе УН*
Fig. 3. *Aggregative stability of asphaltenes from petroleum systems based on UO*

Заключение

В результате исследования проведена оценка влияния хинолина как компонента дисперсионной среды на состав, структуру и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей различного химического типа. Установлено, что с увеличением в нефтяной системе концентрации $N_{осн}$ до 3 мас. % содержание асфальтенов снижается независимо от типа нефтяной системы. Это обусловлено разбавлением исходных нефтей хинолином и его участием в образовании надмолекулярных структур. При этом содержание смолистых веществ возрастает на 10–11 мас. % в связи с куммуляцией хинолина во фракции смол при хроматографическом разделении мальтенов.

По данным структурно-группового состава асфальтенов установлено, что хинолин активно участвует в процессах формирования надмолекулярных структур нефти нафтенового типа. На это указывает возрастание доли $N_{осн}$ в 1,5–2 раза в асфальтенах, выделенных из модельных нефтяных систем на основе УН. С увеличением содержания $N_{осн}$ в нафтеновой нефтяной системе увеличивается ММ асфальтенов с 1368 до 2018 а.е.м. Это сопровождается возрастанием фактора ароматичности и доли нафтенового углерода со снижением содержания атомов углерода в парафиновых фрагментах асфальтенов. Предполагается, что молекулы хинолина стабилизируют первичные агрегаты асфальтенов, сформированные из наиболее высокомолекулярных соединений структуры типа «континент», что препятствует включению в агрегаты низкомолекулярных компонентов с более развитым алкильным обрамлением.

Участие хинолина в процессах формирования надмолекулярных структур метановой нефти также наблюдается, однако это явление носит минорный характер и имеет некоторые особенности. С увеличением содержания хинолина в нефтяной системе метанового типа содержание $N_{осн}$ в асфальтенах возрастает, но в меньшей степени по сравнению с асфальтенами из нафтеновых систем. Однако при этом структура асфальтенов метановых нефтяных систем обогащается алкильными фрагментами со снижением доли нафтенового углерода. Это обусловлено активным вовлечением компонентов дисперсионной среды в формирование асфальтеновых агрегатов.

Установлено, что наличие в асфальтенах тяжелых нефтей хинолина в качестве соосажденного компонента значительно снижает их агрегативную стабильность. С увеличением в асфальтенах нафтеновых нефтяных систем ММ до 2000 а.е.м. и доли основного азота до 2,69 мас. % скорость их агрегации до начала осаждения снижается в 5–6 раз. Агрегативная устойчивость асфальтенов метановой нефти снижается при содержании в их составе $N_{осн}$ выше 1,9 мас. % и не зависит напрямую от их молекулярной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salenzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P. 124525. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525
2. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources // Energy Fuels. – 2000. – Vol. 14. – № 3. – P. 677–684. DOI: https://doi.org/10.1021/ef990225z
3. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Shuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137. – № 31. – P. 9870–9876. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056
4. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure / S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. Fernandez, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, G. Dessalces // Energy Fuels. – 2007. – Vol. 21. – № 4. – P. 2165–2175. DOI: https://doi.org/10.1021/ef070089v
5. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.
6. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation / A.M. McKenna, L.J. Donald, J.E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K.G. Standing, A.G. Marshall, R.P. Rodgers // Energy Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 3. – P. 1246–1256. DOI: https://doi.org/10.1021/ef3018578
7. Li X., Chi P., Sun Q. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity // Fuel. – 2019. – Vol. 255. – P. 115825. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825
8. Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates // Energy Fuels. – 2000. – Vol. 14. – № 3. – P. 566–574. DOI: https://doi.org/10.1021/ef990166p
9. Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation / G. Javanbakht, M. Sedghi, W. Welch, L. Goual, M.P. Hoepfner // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 256. – P. 382–394. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.051
10. Mullins O.C. The modified Yen model // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2179–2207. DOI: https://doi.org/10.1021/ef900975e
11. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare // Energy Fuels. – 2012. – Vol. 26. – № 7. – P. 3986–4003. DOI: https://doi.org/10.1021/ef300185p
12. Rogel E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry // Colloids Surf. A. – 1995. – Vol. 104. – № 1. – P. 85–93. DOI: https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03234-5
13. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // Energy Fuels. – 2004. – Vol. 18. – № 5. – P. 1377–1384. DOI: https://doi.org/10.1021/ef049936+

14. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes / M.R. Gray, R.R. Tykwinski. J.M. Stryker, X. Tan // Energy Fuels. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3125–3134. DOI: https://doi.org/10.1021/ef200654p
15. Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by n-heptane // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28. – № 2. – P. 964–971. DOI: https://doi.org/10.1021/ef402255c
16. Methods for determining asphaltene stability in crude oils / R. Guzman. J. Ancheyta. F. Trejo, S. Rodríguez // Fuel. – 2017. – Vol. 188. – P. 530–543. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012
17. Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging / A.A. Gabrienko, E.V. Morozov, V. Subramani, O.N. Martyanov, S.G. Kazarian // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – № 5. – P. 2646–2660. DOI: https://doi.org/10.1021/jp511891f
18. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура. фазовые превращения. влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.
19. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies // Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4494–4503. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00027
20. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability / K.I. Smyshlyaeva, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov // Fuel. – 2022. – Vol. 328. – P. 125291. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291
21. Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: effects of the N, O, and S heteroatoms / H.S. Silva, A.C. Sodero, B. Bouyssiere, H. Carrier, J. Korb, A Alfarra., G. Vallverdu. D. Bégué. I. Baraille // Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 7. – P. 5656–5664. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01170
22. Investigation of the effect of sulfur heteroatom on asphaltene aggregation / A.C. Sodero. H.S. Silva, P.G. Level, B. Bouyssiere, J. Korb, H. Carrier, A. Alfarra, D. Bégué, I. Baraille // Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4758–4766. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757
23. Evaluation of asphaltene adsorption free energy at the oil–water interface: role of heteroatoms / J. Mizuhara. Y. Liang, Y. Masuda, K. Kobayashi. H. Iwama. H. Yonebayashi // Energy Fuels. – 2020. – Vol. 34. – № 5. – P. 5267–5280. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864
24. Компьютерное моделирование асфальтенов (обзор) / С.В. Люлин. А.Д. Глова. С.Г. Фалькович. В.А. Иванов // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 12. – С. 983–1004.
25. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study / A. Ekramipooya. F.M. Valadi. A. Farisabadi. M.R. Gholami // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 334. – P. 116109 DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116109
26. Takanohashi T., Sato S., Tanaka R. Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations // Pet. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 22. – № 7–8. – P. 901–914. DOI: https://doi.org/10.1081/LFT-120038716
27. Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane–toluene mixtures: assessing the heteroatom content effect / L. Ramírez. I. Moncayo-Riascos, F.B. Cortés, C.A. Franco, R. Ribadeneira // Energy Fuels. – 2021. – Vol. 35. – № 4. – P. 3119–3129. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04153
28. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics / M. Sedghi, L. Goual. W. Welch, J. Kubelka // J. Phys. Chem. B. – 2013. – Vol. 117. – № 18. – P. 5765–5776. DOI: https://doi.org/10.1021/jp401584u
29. Yaseen S., Mansoori G.A. Asphaltene aggregation due to waterflooding (a molecular dynamics study) // J. Petrol. Sci. Eng. – 2018. – Vol. 170. – P. 177–183. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043
30. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova. V.P. Sergun. E.Yu. Kovalenko. N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 9. – P. 7971–7982. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
31. Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, А.С. Классен, Р.С. Мин. Т.А. Сагаченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. – 24. – № 6. – С. 739–744. DOI: http://doi.org/10.15372/KhUR20180103
32. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Влияние азотистых соединений нефти на образование агрегатов асфальтенов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 3. – С. 119–126.
33. Ларичев Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мартьянов О.Н. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 638–644. DOI: https://doi.org/10.1134/S0028242119060108
34. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. Изменение состава и коллоидной стабильности тяжелой нефти в присутствии хинолина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – С. 401–406. DOI: http://doi.org/10.15372/KhUR2023482
35. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst / Kh.Kh. Urazov, N.N. Sviridenko. Yu.A. Iovik. E.N. Kolobova. M.V. Grabchenko, I.A. Kurzina, I.I. Mukhamatdinov // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. – № 10. – С. 1154. DOI: https://doi.org/10.3390/catal12101154

Информация об авторах

Дмитрий Сергеевич Корнеев, кандидат химических наук, доцент Высшей нефтяной школы, заведующий лабораторией химии нефти, Югорский государственный университет, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; korneevds90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3398-5729

Алина Сергеевна Савченко, магистрант Высшей нефтяной школы, Югорский государственный университет, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; lina_savchenko13@mail.ru

Роман Иванович Бутырин, аспирант Высшей нефтяной школы, Югорский государственный университет, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; ведущий инженер лаборатории хроматографических методов исследования автономного учреждения Ханты-Мансийского автономного округа – Югры

«Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», Россия, 628007, г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, 2; butyrinroman@mail.ru
Михаил Григорьевич Кульков, заведующий лабораторией хроматографических методов исследования автономного учреждения Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», Россия, 628007 г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, 2; mgk83@bk.ru
Галина Сергеевна Певнева, кандидат химических наук, заведующая лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; pevneva@ipc.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0002-3539-392X

Поступила в редакцию: 20.02.2024
Поступила после рецензирования: 05.03.2024
Принята к публикации: 05.11.2024

REFERENCES

1. Salenzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions. *Fuel*, 2022, vol. 324, pp. 124525. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525
2. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 677–684. DOI: https://doi.org/10.1021/ef990225z
3. Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc*, 2015, vol. 137, no. 31, pp. 9870–9876. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056
4. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure. *Energy Fuels*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 2165–2175. DOI: https://doi.org/10.1021/ef070089v
5. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of USA heavy oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544115060109
6. McKenna A.M., Donald L.J., Fitzsimmons J.E., Juyal. P., Spicer V., Standing K.G., Marshall A.G., Rodgers R.P. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation. *Energy Fuels*, 2013, vol. 27, no. 3, pp. 1246–1256. DOI: https://doi.org/10.1021/ef3018578
7. Li X., Chi P., Sun Q. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity. *Fuel*, 2019, vol. 255, pp. 115825. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825
8. Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 566–574. DOI: https://doi.org/10.1021/ef990166p
9. Javanbakht G., Sedghi M., Welch W., Goual L., Hoepfner M.P. Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation. *J. Mol. Liq*, 2018, vol. 256, pp. 382–394. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.051
10. Mullins O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no 4, pp. 2179–2207. DOI: https://doi.org/10.1021/ef900975e
11. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003. DOI: https://doi.org/10.1021/ef300185p
12. Rogel E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids Surf. A*, 1995, vol. 104, no. 1, pp. 85–93. DOI: https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03234-5
13. Sheremata J.M., Gray M.R., Dettman H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy Fuels*, 2004, vol. 18, no. 5, pp. 1377–1384. DOI: https://doi.org/10.1021/ef049936+
14. Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no 7, pp. 3125–3134. DOI: https://doi.org/10.1021/ef200654p
15. Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by n-heptane. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 964–971. DOI: https://doi.org/10.1021/ef402255c
16. Guzman R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 2017, vol. 188, pp. 530–543. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012
17. Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 5, pp. 2646–2660. DOI: https://doi.org/10.1021/jp511891f
18. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems. *Russ. Chem. Rev*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 993. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174
19. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4494–4503. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00027
20. Smyshlyaeva K.I., Rudko V.A., Kuzmin K.A., Povarov V.G. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability. *Fuel*, 2022, vol. 328, pp. 125291. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291

21. Silva H.S., Sodero A.C., Bouyssiere B., Carrier H., Korb J., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Baraille I. Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: Effects of the N, O, and S heteroatoms. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 7, pp. 5656–5664. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01170
22. Sodero A.C., Silva H.S., Level P.G., Bouyssiere B., Korb J., Carrier H., Alfarra A., Bégué D., Baraille I. Investigation of the effect of sulfur heteroatom on asphaltene aggregation. *Energy Fuels*. 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4758–4766. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757
23. Mizuhara J., Liang Y., Masuda Y., Kobayashi K., Iwama H., Yonebayashi H. Evaluation of asphaltene adsorption free energy at the oil–water interface: role of heteroatoms. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, no. 5, pp. 5267–5280. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864
24. Lyulin S.V., Glova A.D., Falkovich S.G., Ivanov V.A., Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Antonov S.V., Ganan P., Kenny J.M. Computer simulation of asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 12, pp. 983–1004. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544118120149
25. Ekramipooya A., Valadi F.M., Farisabadi A., Gholami M.R. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 334, pp. 116109 DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116109
26. Takanohashi T., Sato S., Tanaka R. Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations. *Pet. Sci. Technol*, 2004, vol. 22, no. 7–8, pp. 901–914. DOI: https://doi.org/10.1081/LFT-120038716
27. Ramirez L., Moncayo-Riascos I., Cortes F.B., Franco C.A., Ribadeneira R. Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane–toluene mixtures: assessing the heteroatom content effect. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 4, pp. 3119–3129. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04153
28. Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, no 18, pp. 5765–5776. DOI: https://doi.org/10.1021/jp401584u
29. Yaseen S., Mansoori G.A. Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *J. Petrol. Sci. Eng*, 2018, vol. 170, pp. 177–183. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043
30. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
31. Gerasimova N.N., Klassen A.S., Min R.S., Sagachenko T.A. Nitrogen-containing resin bases from heavy oils of the Usinsk deposit. *Chemistry for Sustainable Development*. 2016, vol. 24, no. 6, pp. 739–744. (In Russ.) DOI: http://doi.org/10.15372/KhUR20180103
32. Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Effect of nitrogen compounds in oil on formation of asphaltene aggregates. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 3, pp. 119–126. (In Russ.)
33. Larichev Y.V., Kovalenko E.Y., Martyanov O.N. Effect of nitrogen bases on the structure of primary asphaltene clusters and dynamics of aggregation of heavy oil fractions. *Pet. Chem.*, 2019, vol. 59, pp. 1195–1200. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544119110100
34. Korneev D.S., Pevneva G.S. Changes in the composition and colloidal stability of heavy oil in the presence of quinolone. *Chemistry for Sustainable Development*. 2023, vol. 31, no. 4, pp. 388–393. (In Russ.) DOI: http://doi.org/10.15372/CSD2023482
35. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N., Iovik Yu.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*, 2022, vol. 12, no. 10, pp. 1154. DOI: https://doi.org/10.3390/catal12101154

Information about the authors

Dmitry S. Korneev, Cand. Sc., Associate Professor, Head of the Laboratory of Petroleum Chemistry, Yugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. korneevds90@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-3398-5729

Alina S. Savchenko, Master's Student, Yugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. lina_savchenko13@mail.ru

Roman I. Butyrin, Postgraduate Student, Yugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation; Leading Engineer, V.I. Shpilman Research and Analytical Center for the Rational Use of the Subsoil, 2, Studencheskaya street, Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation. butyrinroman@mail.ru

Mikhail G. Kulkov, Head of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Center for the Rational Use of the Subsoil, 2, Studencheskaya street, Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation. mgk83@bk.ru

Galina S. Pevneva, Cand. Sc., Head of the Laboratory of Hydrocarbons and Macromolecular Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. pevneva@ipc.tsc.ru

Received: 20.02.2024
Revised: 05.03.2024
Accepted: 05.11.2024

УДК 662.6; 662.7
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4811
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Влияние выхода жидких продуктов на длительность процесса СВЧ-пиролиза

И.К. Калинич[1]✉, А.В. Астафьев[2], А.В. Мостовщиков[3,4], Р.Б. Табакаев[1,2]

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск
[2] Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень
[3] Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск
[4] Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, г. Томск

✉ikk5@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования обусловлена необходимостью повышения эффективности энергетического использования ископаемых топлив и возобновляемых ресурсов биомассы за счет их термического облагораживания. ***Цель:*** установление взаимосвязи между выходом жидких продуктов СВЧ-пиролиза органического сырья с различной степенью метаморфизма и продолжительностью протекания процесса. ***Методы:*** аттестованные методики ГОСТ для определения теплотехнических характеристик и элементного состава органической и минеральной частей органического сырья, метод «передачи–отражения» для измерения мнимой (ε'') и действительной (ε') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, физический эксперимент, газовый анализ, высокоскоростная видеосъемка. ***Результаты.*** На основе анализа материального баланса и длительности СВЧ-пиролиза различных видов органического сырья выдвинуто предположение, что разрушение сложных органических соединений приводит к образованию на поверхности образца углеродных частиц, обладающих высокими, относительно исходного сырья, электропроводными свойствами. При наличии большого числа таких частиц в СВЧ-поле могут возникать межчастичные электрические разряды, распространяющиеся вдоль образца, в результате чего наблюдается увеличение скорости нагрева. Для сырья с большим выходом жидких продуктов растет и количество углеродных частиц, что приводит к увеличению числа разрядов между такими центрами и соразмерному ускорению разогрева материала. Экспериментально показано и теоретически обосновано, что длительность СВЧ-пиролиза органического сырья напрямую зависит от скорости разогрева материала: вследствие увеличения выхода жидких продуктов и последующего увеличения концентрации углеродных центров снижается длительность протекания СВЧ-пиролиза. Полученные результаты могут быть использованы при оценке эффективности СВЧ-пиролиза органического сырья или топливных композиций, состоящих из материалов с различным выходом жидких продуктов.

Ключевые слова: СВЧ-пиролиз, органическое сырье, материальный баланс, выход жидких продуктов, длительность процесса

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-19-00410 «Разработка научно-технических основ технологии получения продуктов СВЧ-пиролиза из био-угольных композиций». Аналитические измерения характеристик исходного сырья проведены в рамках Госзадания № FEWZ-2024-0013 «Научно-технические основы и прикладные решения ресурсоэффективной термической переработки органического сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью для энергетической, металлургической и сельскохозяйственной отраслей»..

Для цитирования: Влияние выхода жидких продуктов на длительность процесса СВЧ-пиролиза / И.К. Калинич, А.В. Астафьев, А.В. Мостовщиков, Р.Б. Табакаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 149–160. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4811

UDC 662.6; 662.7
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4811

Effect of the yield of liquid products on microwave pyrolysis duration

I.K. Kalinich[1]✉, A.V. Astafev[2], A.V. Mostovshchikov[3,4], R.B. Tabakaev[1,2]

[1] *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*
[2] *Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation*
[3] *Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russian Federation*
[4] *Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russian Federation*

✉ikk5@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to improve the efficiency of energy use of fossil fuels and renewable biomass resources through their thermal upgrading. ***Aim.*** To establish the relationship between the yield of liquid products of microwave pyrolysis of organic raw materials with different degrees of metamorphism and the process duration. ***Methods.*** Certified SS methods for determining the thermal characteristics and elemental composition of the organic and mineral parts of organic raw materials, the "transmission–reflection" method for measuring the imaginary (ε'') and real (ε') components of the complex dielectric constant, physical experiment, gas analysis, high-speed video filming. ***Results.*** Based on the analysis of the material balance and duration of the microwave pyrolysis of various types of organic raw materials, the authors have supposed that the destruction of complex organic compounds leads to the formation of carbon particles on the surface of the sample. These particles have high electrically conductive properties relative to the original raw materials. In the presence of a large number of such particles in the microwave field, interparticle electrical discharges can occur, spreading along the sample, resulting in an increase in the heating rate. For raw materials with a higher yield of liquid products, the number of carbon particles also increases. This leads to an increase in the number of discharges between such centers and a proportionate acceleration of material heating. It was experimentally shown and theoretically substantiated that the duration of the microwave pyrolysis of organic raw materials directly depends on material heating rate: due to an increase in the yield of liquid products and a subsequent increase in the concentration of carbon centers, the duration of the microwave pyrolysis process decreases. The results obtained can be used to evaluate the efficiency of microwave pyrolysis of organic raw materials or fuel compositions consisting of materials with different yields of liquid products.

Keywords: microwave pyrolysis, organic raw materials, material balance, yield of liquid products, process duration

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation project no. 22-19-00410 «Development of scientific and technical fundamentals for the technology of microwave pyrolysis products from bio-coal compositions». Analytical measurements of the characteristics of the raw materials were carried out within the framework of the State Assignment no. FEWZ-2024-0013 «Scientific and technical foundations and applied solutions for resource-efficient thermal processing of organic raw materials to obtain products with high added value for the energy, metallurgical and agricultural industries».

For citation: Kalinich I.K., Astafev A.V., Mostovshchikov A.V., Tabakaev R.B. Effect of the yield of liquid products on microwave pyrolysis duration. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 149–160. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4811

Введение

Современное мировое сообщество стоит перед серьезными экологическими вызовами, связанными с истощением ископаемых энергетических ресурсов и возрастающим загрязнением окружающей среды от их использования [1–3]. В этом контексте возобновляемые источники энергии (ВИЭ) приобретают всё большую актуальность и значимость для энергетической отрасли. Согласно совместному отчету Всемирной метеорологической организации и Международного агентства по возобновляемым источникам энергии, в 2023 г. доля ВИЭ в мировом энергетическом балансе достигла примерно 30 % [4]. При этом отмечается [5–7], что среди ВИЭ наиболее перспективным являются вторичные ресурсы различных видов биомассы.

Одной из актуальных задач научного сообщества является поиск и обоснование технологий, позволяющих снизить вредные выбросы при энергетическом использовании как традиционного твердого ископаемого сырья, так и биоресурсов. Термическая переработка рассматривается как один из наиболее эффективных подходов для достижения этой цели. Обширным количеством преимуществ, среди которых хорошая управляемость, масштабируемость и замкнутый цикл процесса,

обладает пиролиз [8]. Методом пиролитической переработки могут быть утилизированы различные виды органического сырья [9–11] с получением ценных твердых, жидких и газообразных продуктов [12–14]. Дополнительным преимуществом при этом является тот факт, что твердые продукты пиролиза используются для секвестрации углерода, что способствует смягчению последствий изменения климата [15–17]. Таким образом, внедрение технологии пиролиза для переработки сырья позволит снизить удельные выбросы при транспортировке и использовании получаемых продуктов.

Одним из быстро развивающихся и перспективных направлений термопереработки является микроволновый пиролиз [18, 19] благодаря многочисленным преимуществам применения СВЧ-излучения. Наиболее значимыми из них являются меньшие временные и энергетические затраты по сравнению с другими видами термической переработки [20]. Данный факт связан с тем, что при СВЧ-пиролизе отсутствует прямой контакт между источником нагрева и перерабатываемым сырьем – волны проникают внутрь и тем самым способствуют инициации процесса изнутри материала [21]. При этом тепловая энергия распространяется от внутренней части образца к внешней. Это позволяет сохранять относительно низкую температуру окружающей сырье среды, что повышает безопасность процесса и сокращает время, необходимое для охлаждения реактора. Кроме того, использование СВЧ-излучения способствует равномерному выделению тепла по всему объему сырья и, как следствие, однородности его переработки [22]. Более того, образующиеся газообразные продукты практически не содержат в себе балластного компонента CO_2 [23], что обеспечивает более высокую калорийность по сравнению с газообразными продуктами, полученными при обычном пиролизе, а также меньшую экологическую нагрузку при их использовании.

Эффективность СВЧ-пиролиза зависит от ряда факторов, включая характеристики исходного сырья (фракция, влажность, элементный состав), а также параметры процесса, например, температуру и мощность излучения [22]. При варьировании этих параметров изменяется количественный выход жидких продуктов, что влияет на продолжительность процесса. В частности, было установлено, что уменьшение продолжительности СВЧ-пиролиза рисовой соломы позволяет увеличить выход жидких продуктов [24]. Исследование [25] посвящено изучению комплекса параметров (в том числе времени переработки) микроволнового пиролиза кукурузной соломы на распределение продуктов. Аналогичные исследования проведены в работе [26] применительно к СВЧ-пиролизу осадков сточных вод и отходам производства кофе. Rui Zhou и др. [27] сделали вывод о том, что при уменьшении продолжительности СВЧ-пиролиза просо в 2 раза и уменьшении фракции сырья при одинаковой температуре процесса выход жидких продуктов увеличивается на 8 %.

Стоит подчеркнуть, что на данный момент отсутствует систематизация знаний и количественное обоснование в области влияния распределения продуктов СВЧ-пиролиза топлив с различным составом и характеристиками на длительность их переработки. На основании этого целью работы является установление взаимосвязи между выходом жидких продуктов СВЧ-пиролиза органического сырья с различной степенью метаморфизма и продолжительностью протекания процесса.

Объекты и методика исследования

Объект исследования

Исследуемое сырье представлено топливами, находящимися на разной стадии метаморфизма. В качестве растительной биомассы, рассматриваемой как наиболее «молодой» вид топлива, выбраны сосновые опилки, пшеничные отруби и солома, а также скорлупа кедрового ореха. Как претерпевшее структурные изменения сырье проанализированы биомасса животного происхождения (навоз крупнорогатого скота) и низинный торф (месторождение Суховское, Томская область). В качестве топлив более поздней степени метаморфизма изучены бурый уголь (месторождение Таловское, Томская область) и каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кузбасс). Рассмотрение столь разнообразного по составу, характеристикам и геологическому возрасту сырья должно способствовать получению объективных результатов исследования.

Теплотехнические характеристики и элементный состав

Определение теплотехнических характеристик и элементного состава (содержание элементов органической части C, H, N, S, O) исследуемого сырья проводили стандартными методами: зольность (A^d) – ГОСТ Р 55661-2013; выход летучих веществ (V^{daf}) – ГОСТ Р 55660-2013. Общую и аналитическую влагу определяли с использованием анализатора влажности Элвис-2С (ЭЛИЗА, Россия). Значения низшей теплоты сгорания (Q_l^r) измеряли на калориметре АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013. Элементный состав устанавливали при помощи анализатора Vario Unicube (Elementar, Германия). Перед каждым измерением работоспособность прибора проверяли на стандартном образце *sulfanilamide* (паспортный состав: C=41.68 %; H=4.04 %; N=8,05 %; S=18,47 %). Содержание кислорода (мас. %) определяли по остатку по формуле (1):

$$O^d = 100 - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d, \%, \quad (1)$$

где C^d, H^d, N^d, S^d – содержание углерода, водорода, азота и серы в высушенном топливе, %; A^d – зольность топлива в пересчете на его сухую массу, %.

Измерение диэлектрических характеристик

Измерение диэлектрических характеристик образца осуществляли методом «передачи–отражения», описанным в работе [28]. Данная методика характеризуется тем, что отсутствует необходимость определения положения образца внутри коаксиальной воздушной линии в процессе исследований. Для измерений использован векторный сетевой анализатор Р4М-18 (Микран, Россия), который предварительно калибровали. Затем тороидальный образец помещали между внутренним и внешним проводниками воздушной линии, и осуществляли измерение характеристик «передачи» и «отражения». Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне частот от 1 до 11 ГГц. Частотный диапазон менее 1 ГГц не исследовали, так как при данном методе наблюдается высокая погрешность измерений, а на частотах выше 11 ГГц – большое влияние объемных резонансов, связанное с размерами исследуемого образца. На основе результатов измерения рассчитывали величины мнимой (ε'') и действительной (ε') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для каждой из частот излучения рассматриваемого диапазона. Далее по формуле (2) рассчитывали величину тангенса диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}(\delta)$), характеризующего величину мощности, поглощаемой образцом:

$$tg(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (2)$$

СВЧ-пиролиз

Эксперименты проведены на лабораторном комплексе для СВЧ-переработки органических материалов, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Подробно методика подготовки образцов и проведения эксперимента на данном лабораторном комплексе описана в работе [29]. Принципиально эксперимент состоял в следующем. Предварительно из каждого вида рассматриваемого сырья изготавливали образец – *3* в виде гранулы (диаметр 12 мм, масса 3,0 г с допустимым отклонением ±0,1 г). Образец располагали по центру кварцевой трубки – *2* реакционной камеры – *1*, после чего при помощи системы подачи азота, состоящей из баллона, редуктора и ротаметра (на рисунке не показаны), осуществляли продувку азотом всего объема лабораторного комплекса в течение не менее 5 минут. Необходимо отметить, что продувка азотом осуществлялась на протяжении всего эксперимента (расход 0,5 л/мин.) с целью создания избыточного давления в системе. При помощи магнетронного источника (мощность 800 Вт) генерировали СВЧ-излучение с частотой 2,45 ГГц, которое через циркулятор – *7* поступало в реакционную камеру – *1*, где часть излучения поглощалась образцом. Не поглощенное образцом излучение перенаправлялось с помощью циркулятора – *7* в теплообменник – *8*, где трансформировалось в теплоту и выводилось из системы.

В процессе поглощения СВЧ-излучения образцом происходила его термическая деструкция, в результате которой исходное сырье разлагалось на твердый углеродистый остаток и летучие продукты пиролиза – пары смолы и подсмольной воды и газ. Летучие продукты пиролиза за счет продувки азотом транспортировались из реакционной камеры в систему фильтрации, где за счет конденсации и сорбции жидкая часть осаждалась. Газ направляли в окружающую среду, отбирая из него пробу на анализ при помощи газоанализатора «Тест-1» (расход 0,3 л/мин). Более подробно методика подготовки образцов и проведения эксперимента описана в работе [29].

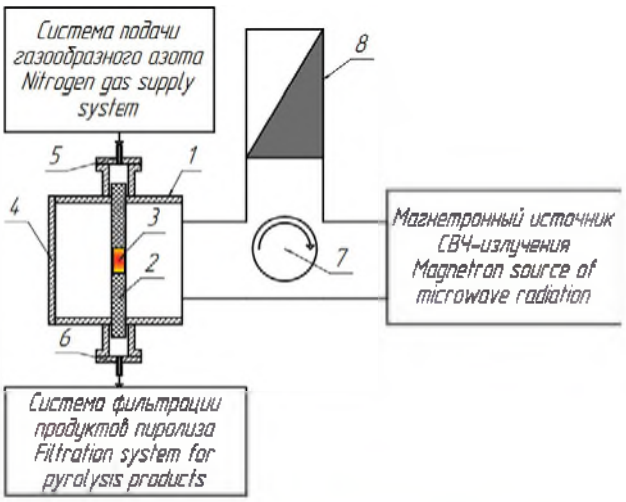


Рис. 1. *Лабораторный комплекс для СВЧ-переработки органических материалов: 1 – реакционная камера, 2 – трубка из кварца (внутренний диаметр 14 мм), 3 – образец в виде цилиндрической гранулы, 4 – подвижная мембрана с механизмом регулировки, 5 – ввод азота в систему, 6 – отвод азота с летучими продуктами пиролиза, 7 – микроволновый циркулятор, 8 – теплообменник*

Fig. 1. *Laboratory setup for microwave processing of organic materials: 1 – reaction chamber, 2 – quartz tube (internal diameter 14 mm), 3 – sample in the form of a cylindrical granule, 4 – movable membrane with an adjustment mechanism, 5 – nitrogen injection into the system, 6 – nitrogen removal with volatile pyrolysis products, 7 – microwave circulator, 8 – heat exchanger*

Визуализацию процесса осуществляли с использованием высокоскоростной видеокамеры FASTCAM Mini UX100 (Photron, Япония) с объективом AF-S MICRO NIKKOR 105 мм (Nikon, Япония), расположенной над реакционной камерой – *1* (на рис. 1 не показана). Видеофиксация процесса велась со скоростью 125 кадров в секунду.

Материальный баланс

Материальный баланс пиролиза составляли следующим образом. Определяли аналитическую влажность исходного сырья (W^a), взвешивали его массу (m_0). Осуществляли его СВЧ-переработку, получая твердый углеродистый остаток. Взвешивали массу полученного остатка (m_k). Выход углеродистого остатка устанавливали по следующей формуле (3):

$$\omega = \frac{m_k}{m_0 \cdot \left(\frac{100-W^a}{100}\right)} \cdot 100\% . \quad (3)$$

Для определения выхода жидких продуктов пиролиза (пирогенетической воды и смолы) определяли массу фильтров и соединительных шлангов из системы фильтрации продуктов пиролиза до и после процесса. Выход жидких продуктов рассчитывали по формуле (4):

$$\omega_l = \frac{m_f^1 - m_f^0}{m_0 \cdot \left(\frac{100-W^a}{100}\right)} \cdot 100\% , \quad (4)$$

где m_f^0 и m_f^1 – масса системы фильтрации до и после СВЧ-пиролиза соответственно.

Выход газообразных продуктов определяли по остатку по формуле (5):

$$\omega_g = 100\% - \omega - \omega_l . \quad (5)$$

Оценку погрешности измерений осуществляли согласно ГОСТ Р 8.736-2011 и РМГ 61-2010.

Результаты экспериментов и обсуждение

Характеристики объектов и их описание

Исследуемые виды твердого органического сырья характеризуются высокой реакционной способностью (V^{daf}=37,7–83,6 %), что указывает на их термическую нестабильность и перспективу для термохимической переработки. При этом имеется довольно существенное различие по величине зольности, которое позволяет классифицировать топлива на три группы [30]: низкозольные (менее 4,9 %) – скорлупа, опилки и солома, среднезольные (4,9–19,8 %) – отруби, каменный уголь и навоз крупнорогатого скота, высокозольные (свыше 19,8 %) – торф и бурый уголь. Низшая теплота сгорания растительной биомассы (скорлупы, опилок, соломы и отрубей) находится в диапазоне от 16,05 до 17,96 МДж/кг, отходов животноводства – 14,92 МДж/кг, торфа – 10,90 МДж/кг, бурого и каменного углей – 15,94 и 24,88 МДж/кг, соответственно. Столь низкие значения теплоты сгорания отходов животноводства, торфа и бурого угля обусловлены довольно высокими значениями зольности по сравнению с другими рассматриваемыми видами сырья.

Стоит отметить характерную тенденцию для топлив разной степени метаморфизма: содержание углерода увеличивается от «молодых» видов топлива (растительная биомасса, представленная скорлупой, опилками, отрубями и соломой) к «зрелым» (каменный уголь), а содержание водорода и кислорода снижается.

Таблица 1. *Теплотехнические характеристики и элементный состав исследуемого сырья*

Table 1. *Thermal characteristics and elemental composition of the studied raw materials*

Образец Sample	Влажность Humidity, W^a, %	Зольность на сухую массу Dry ash, A^d, %	Выход летучих веществ Volatile yield, V^{daf}, %	Низшая теплота сгорания, МДж/кг Low heat value Q_l^r, MJ/kg	Элементный состав на сухую беззольную массу Elemental composition on dry ash-free basis, %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Скорлупа/Nutshell	7,2±0,1	0,7±0,1	76,5±2,2	17,96±0,2	52,68±0,22	5,88±0,08	0,32±0,10	0,00±0,00	41,12±0,30
Опилки/Sawdust	7,2±0,1	0,9±0,1	83,6±2,4	17,12±0,2	51,89±0,04	6,08±0,06	0,05±0,05	0,00±0,00	41,98±0,03
Солома/Straw	7,5±0,1	3,9±0,3	78,2±2,2	17,38±0,2	51,96±0,66	6,01±0,07	1,13±0,24	0,04±0,05	40,85±0,65
Пшеничные отруби Wheat bran	8,5±0,1	5,7±0,4	81,8±2,3	16,05±0,2	48,94±0,08	6,56±0,12	2,94±0,11	0,14±0,01	41,42±0,22
Навоз/Manure	9,0±0,1	15,6±1,1	75,2±2,1	14,92±0,2	53,38±0,57	5,90±0,08	2,69±0,19	0,23±0,06	37,80±0,47
Торф/Peat*	9,6±0,4	25,7±0,2	66,8±2,1	10,90±0,2	52,0 6±0,16	6,31±0,07	3,58±0,06	0,20±0,07	37,85±0,18
Бурый уголь/Brown coal	8,9±0,1	22,6±0,5	59,2±2,1	15,94±0,2	63,95±1,67	5,23±0,22	0,62±1,45	0,75±0,12	29,44±1,82
Каменный уголь Hard coal	10,6±0,1	8,3±0,2	37,7±1,1	24,88±0,2	80,70±2,21	4,48±0,20	2,45±0,09	0,49±0,12	11,88±2,35

*Примечание/Note: * – данные представлены с учётом содержания диоксида углерода карбонатов/data are presented taking into account the content of carbon dioxide carbonates $(CO_2)^d$=9,8 %.*

Величина мощности, поглощаемой материалом и преобразуемой в теплоту, характеризуется тангенсом угла диэлектрических потерь [31]: с ростом данной величины увеличивается скорость нагрева образца. Таким образом используемая частота СВЧ-излучения должна обеспечивать высокое значение тангенса для всех исследуемых материалов, что позволит организовать максимальную эффективность термической переработки. Из рис. 2 видно, что тангенс угла диэлектрических потерь на различных частотах излучения меняется, при этом наибольшие его значения отмечены в диапазоне от 1 до 5 ГГц. Учитывая, что Федеральная комиссия по связи (Federal Communications Commission – FCC) в рассматриваемом частотном диапазоне зарезервировала 2,45 ГГц для использования в промышленных, научных и медицинских целях [22], СВЧ-переработка рассматриваемых материалов будет осуществляться при данном значении частоты магнетрона.

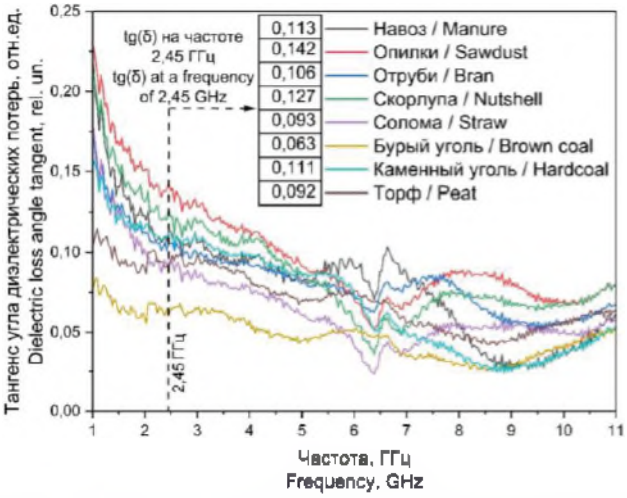


Рис. 2. *Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (tg(δ)) от частоты излучения*

Fig. 2. *Dependence of the dielectric loss angle tangent (tg(δ)) on the radiation frequency*

На рис. 2 отдельно выделены значения тангенса угла диэлектрических потерь для всех исследуемых в работе материалов на частоте 2,45 ГГц. Погрешность определения мнимой (ε') и действительной (ε'') компонент диэлектрической проницаемости, используемых для расчета тангенса угла диэлектрических потерь ($tg(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon'$), описана в [32] и составляет не менее 0,009 отн. ед. для $\Delta\varepsilon'$ и не менее 0,0017 отн. ед. для $\Delta\varepsilon''$. На основе этих значений рассчитана абсолютная погрешность косвенных измерений для частоты 2,45 ГГц для исследуемых твердых органических топлив

$$\Delta tg(\delta) = (39 \div 79) \cdot 10^{-5} \text{ отн. ед.}$$

СВЧ-пиролиз органических топлив

Результаты составления материального баланса (рис. 3) показывают, что с ростом степени метаморфизма органического сырья (растительная биомасса→уголь) при пиролизной переработке увеличивается выход твердого остатка, в свою очередь, выход «летучих» продуктов (жидкости и газа) уменьшается. При этом можно заметить, что величина выхода твердого остатка ниже, чем при способах термической переработки в неподвижном слое [33]. Это можно объяснить тем, что при СВЧ-воздействии на сырьё происходит его равномерный нагрев с высокой скоростью (рис. 4), в результате чего «летучие» продукты взаимодействуют с твердым углеродистым остатком, образуя большее количество газообразных продуктов. Примером такого взаимодействия является реакция:

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO.$$

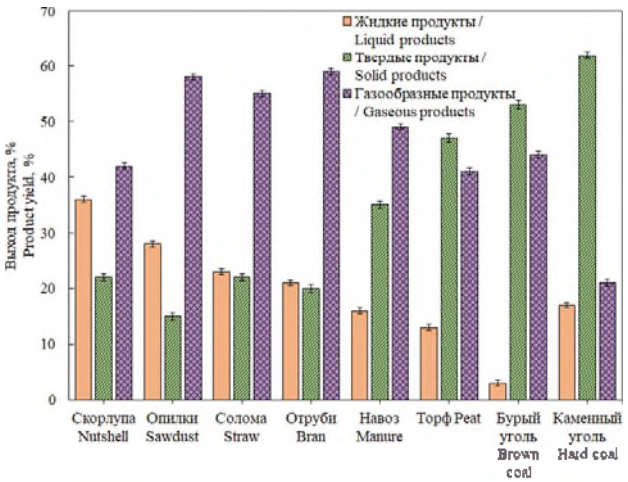


Рис. 3. *Материальный баланс СВЧ-пиролиза органического сырья разной степени метаморфизма*

Fig. 3. *Material balance of microwave pyrolysis of organic raw materials of varying degrees of metamorphism*

Таблица 2. *Длительность процесса СВЧ-пиролиза*

Table 2. *Microwave pyrolysis duration*

Сырье Raw material	Скорлупа Nutshell	Опилки Sawdust	Солома Straw	Отруби Bran	Навоз Manure	Торф Peat	Бурый уголь Brown coal	Каменный уголь Hard coal
Длительность процесса, с Process duration, s	92,2±6,3	130,0±9,6	94,8±7,6	124,0±12,1	136,0±9,7	189,0±13,6	354,0±35,6	185,0±13,9

Определена длительность протекания СВЧ-пиролиза для переработанных образцов органического сырья (табл. 2). Определение осуществляли на основе результатов газового анализа, как временной интервал от начала индикации выхода газов до момента, когда их выход прекратился.

Связь выхода жидких продуктов и длительности процесса

Электрофизические характеристики органического сырья изменяются в процессе пиролиза, как вследствие повышения температуры, так и по причине изменения его органического состава: переход части элементов органической составляющей топлива в жидкие и газообразные продукты. При анализе полученных данных (рис. 3, табл. 2) построена зависимость (рис. 4), связывающая длительность СВЧ-пиролиза органического сырья и величину выхода жидких продуктов в процессе его протекания. Видно (рис. 4), что с увеличением выхода жидких продуктов снижается длительность протекания СВЧ-пиролиза сырья. Согласно литературным источникам [34, 35] в составе смолопродуктов присутствует обилие химических соединений углеводородных групп, которые в результате термической деструкции могут частично или полностью переходить в твердый углерод [36–38] и иные соединения, обладающие высоким, относительно исходного сырья, значением тангенса угла диэлектрических потерь. В работах [39, 40] авторами представлены результаты разложения органических соединений в газовых и жидких средах в плазме СВЧ-разряда, которые показывают наличие аморфного углерода и углеродных нанотрубок в числе получаемых продуктов. В дополнение к этому в работе [41] показано, что при взаимодействии органических веществ с СВЧ-плазмой преимущественно наблюдаются окислительно-восстановительные реакции, в результате которых происходит разрушение сложных органических соединений с образованием новых, более простых соединений.

Полученная зависимость (рис. 4) может быть описана следующим уравнением (при следующих условиях протекания процесса: частота магнетрона 2,45 ГГц, мощность 800 Вт):

$$\tau(\omega_l) = -0{,}01\omega_l^3 + 0{,}98\omega_l^2 - 30{,}55\omega_l + 439{,}21,$$

где τ – длительность СВЧ-пиролиза, с; ω_l – выход жидких продуктов в процессе СВЧ-пиролиза, %.

Основываясь на данных зависимости, можно предположить, что при достижении температуры начала термической деструкции появившиеся жидкие продукты перемещаются из центральных областей образца к его внешним границам. При этом происходит их разложение с образованием мелкодисперсных углеродных частиц. Накопление этих частиц в приповерхностном слое также является фактором интенсификации нагрева образца.

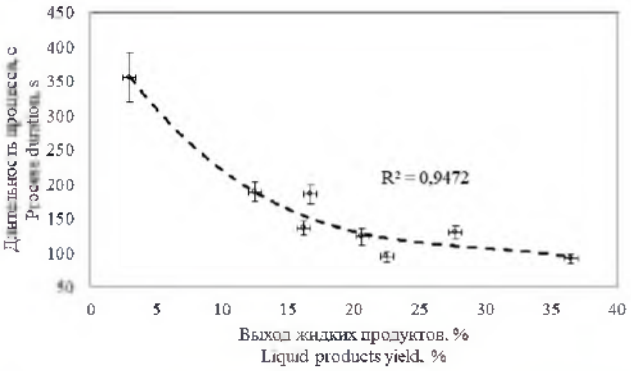


Рис. 4. *Связь между длительностью протекания СВЧ-пиролиза органического сырья и выходом жидких продуктов*

Fig. 4. *Relationship between the microwave pyrolysis duration of organic raw materials and the yield of liquid products*

В работе [42] авторами показано, что электропроводные свойства углерода могут меняться в широком диапазоне. К тому же некоторые углеродные структуры могут обладать свойствами металлов [43]. Как описано в работе [44], при наличии центров с металлическими или полупроводниковыми свойствами в сырье, находящемся в СВЧ-поле, могут возникать межчастичные электрические разряды, распространяющиеся вдоль образца (рис. 5).

Распространение разряда приводит к равномерному нагреву всего образца с инициированием его пиролиза в разрядных каналах и вблизи частиц примеси. Следовательно, поскольку с увеличением выхода смолопродуктов растет и число углеродных частиц на поверхности образца, возможно возникновение разряда между такими вкраплениями. С ростом числа разрядов увеличивается скорость нагрева материала, а длительность СВЧ-пиролиза снижается, поскольку на достижение высоких температур затрачивается меньше времени.

Заключение

Проведен анализ материального баланса и длительности СВЧ-пиролиза различных видов органического сырья. Выдвинуто предположение, что разрушение сложных органических соединений приводит к образованию на поверхности образца углеродных частиц, обладающих высокими, относительно исходного сырья, электропроводными свойствами. При наличии большого числа таких частиц в СВЧ-поле могут возникать межчастичные электрические разряды, распространяющиеся вдоль образца, в результате чего наблюдается увеличение скорости нагрева.

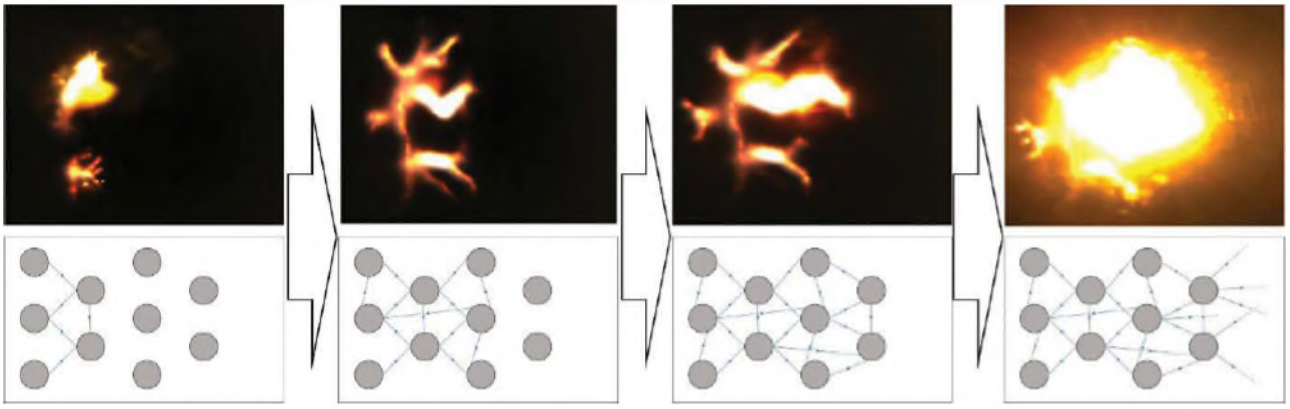


Рис. 5. *Фотограмма и схема распространения электрического разряда в сырье с включениями металлических частиц*

Fig. 5. *Photogram and diagram of electric discharge propagation in raw materials with inclusions of metal particles*

Для сырья с бо́льшим выходом жидких продуктов растет и количество углеродных частиц, что приводит к увеличению числа разрядов между такими центрами и соразмерному ускорению разогрева материала. Экспериментально показано и теоретически обосновано, что длительность СВЧ-пиролиза органического сырья напрямую зависит от скорости разогрева материала: вследствие увеличения выхода жидких продуктов и последующего увеличения концентрации углеродных центров снижается длительность протекания СВЧ-пиролиза. Полученные результаты могут быть использованы при оценке эффективности СВЧ-пиролиза органического сырья или топливных композиций, состоящих из материалов с различным выходом жидких продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Azam W. Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries // Geoscience Frontiers. – 2024. – Vol. 15. – № 2. – P. 101757. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101757.
2. Van Asselt H., Green F. COP26 and the dynamics of anti-fossil fuel norms // Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change. – 2023. – Vol. 14. – № 3. – P. 1–12. DOI: 10.1002/wcc.816.
3. Kolawole A.S., Iyiola A.O. Environmental pollution: threats, impact on biodiversity, and protection strategies // Sustainable utilization and conservation of Africa's biological resources and environment / Eds. S.C. Izah, M.C. Ogwu – Singapore: Springer Nature Singapore. 2023. – P. 377–409.
4. 2022 year in review: climate-driven global renewable energy potential resources and energy demand / World Meteorological Organization (WMO); International Renewable Energy Agency (IRENA). – Geneva, 2023. – 40 p. URL: https://library.wmo.int/records/item/68576-2022-year-in-review-climate-driven-global-renewable-energy-potential-resources-and-energy-demand (дата обращения 19.07.2024).
5. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: challenges and perspectives / L. Zhao, Z.-F. Sun, C. Zhang, J. Nan, N. Ren, D.-J. Lee, C. Chen // Bioresource Technology. – 2022. – Vol. 343. – P. 126123. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126123.
6. Recovery processes of sustainable energy using different biomass and wastes / S.S. Sival, Q. Zhang, N. Devi, A.K. Saini, V. Saini, B. Pareek, S. Gaidukovs, V.K. Thakur // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 150. – P. 111483. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111483.
7. Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: a current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators / A.K. Vuppaladadiyam, S.S.V. Vuppaladadiyam, A. Sahoo, S. Murugavelh, E. Anthony, T. Bhashkar, Y. Zheng, M. Zhao, H. Duan, Y. Zhao, E. Antunes, A.K. Sarmah, S.Y. Leu // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 857. – P. 159155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159155.
8. Пиролиз как современный метод получения альтернативных источников энергии / А.В. Тихонов, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, Ю.В. Луговой // Вестник Тверского государственного университета. – 2015. – № 2. – С. 45–51.
9. The course and the effects of agricultural biomass pyrolysis in the production of high-calorific biochar / P. Kazimierski, K. Januszewicz, W. Godlewski, A. Fijuk, T. Suchocki, P. Chaja, B. Barczak, D. Kardas // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 3. – P. 1–18. DOI: 10.3390/ma15031038.
10. Biomass pyrolysis: past, present, and future / T.Y.A. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, R.E. Abou-Zeid // Environment, Development and Sustainability. – 2020. – Vol. 22. – P. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
11. Li C.-Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – № 12–13. – P. 1664–1683. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.01.008.
12. Обзор развития и применения технологий пиролиза для переработки отходов / О.А. Мишустин, В.Ф. Желтобрюхов, Н.В. Грачева, С.Б. Хантимирова // Молодой ученый. – 2018. – № 45 (231). – С. 42–45.
13. Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels // Progress in Energy and Combustion Science. – 2004. – Vol. 30. – P. 219–230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.

14. Энерготехнологическое использование биомассы / И.И. Лиштван. В.М. Дударчик. В.М. Крайко, Е.В. Ануфриева, Е.А. Смолячкова // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2017. – № 4. – С. 91–101.
15. Изменчивость полифенолоксидазной и пероксидазной активности агродерново-подзолистой почвы разной окультуренности с биоуглем / Е.Я. Рижия. Л.В. Бойцова. В.Е. Вертебный. J. Horak. М.А. Москвин. В.И. Дубовицкая. Ю.В. Хомяков // Сельскохозяйственная биология. – 2022. – Т. 57. – № 3. – С. 476–485. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.3.476rus.
16. The influence of the biochar application on the CO2 emission from Luvic Anthrosols in the south of Primorsky region (Russian Far East) / M.A. Bovsun, O.V. Nesterova, V.A. Semal. N.A. Sakara // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing. – 2021. – Vol. 862. – № 1. – P. 012091. DOI: 10.1088/1755-1315/862/1/012091.
17. Recent advances in developing engineered biochar for CO2 capture: an insight into the biochar modification approaches / A.N. Shafawi. A.R. Mohamed. P. Lahijani. M. Mohammadi // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9. – № 6. – P. 106869. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106869.
18. Challenges and opportunities in the production of sustainable hydrogen from lignocellulosic biomass using microwave-assisted pyrolysis: a review / V. Sridevi. D.V. Surya, B.R. Reddy, M. Shah, R. Gautam. T.H. Kumar. H. Puppala. K.S. Pritam, T. Basak // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 52. – P. 507–531. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.186.
19. A review on analysis of biochar produced from microwave-assisted pyrolysis of agricultural waste biomass / R. Potnuri. D.V. Surya, C.S. Rao, A. Yadav, V. Sridevi. N. Remya // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – P. 106094. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106094.
20. Microwave-assisted pyrolysis technology for bioenergy recovery: mechanism, performance. and prospect / G. Su, H.C. Ong. M.Y. Cheah. W.H. Chen, S.S. Lam. Y. Huang // Fuel. – 2022. – Vol. 326. – P. 124983. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124983.
21. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities // Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology. – 2017. – Vol. 7. – P. 184–188. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-183-187.
22. Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review / A. Suresh, A. Alagusundaram. P.S. Kumar, D.-V.N. Vo, F.C. Christopher, B. Balaji, V. Viswanathan, S. Sankar // Environmental Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 19. – P. 3609–3629. DOI: 10.1007/s10311-021-01245-4.
23. Кирьева Т.А. Исследование состава углеметановых геоматериалов с помощью СВЧ-пиролиза каменного угля // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – Т. 2. – № 3. – С. 93–96.
24. Microwave irradiation pyrolysis of rice straw in ionic liquid ([Emim] Br) / S. Cheng, Z. Zhang, D. Zhang, Y. Deng // BioResources. – 2013. – Vol. 8. – № 3. – P. 3994–4003.
25. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – № 6. – P. 3254–3261.
26. Fernández Y., Menéndez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. – Vol. 91. – № 2. – P. 316–322. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.010.
27. Zhou R., Lei H., Julson J.L. Effects of reaction temperature. time and particle size on switchgrass microwave pyrolysis and reaction kinetics // International Journal of Agricultural and Biological Engineering. – 2013. – Vol. 6. – № 1. – P. 53–61.
28. Wideband reference-plane invariant method for measuring electromagnetic parameters of materials / K. Chalapat. K. Sarvala. J. Li, G.S. Paraoanu // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2009. – Vol. 57. – № 1. – P. 2257–2267. DOI: 10.1109/TMTT.2009.2027160.
29. Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив / Р.Б. Табакаев. И.Д. Димитрюк. И.К. Калинич. А.В. Астафьев, А.В. Гиль, К.Т. Ибраева. П.Ю. Чумерин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 190–199. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3789.
30. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview // Fuel. – 2015. – Vol. 158. – P. 330–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.
31. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Физматлит, 1963. – 403 с.
32. Baker-Jarvis J. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements // NASA STI/Recon Technical Report N. – 1990. – Vol. 91. – P. 28482.
33. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis / R. Tabakaev. K. Ibraeva. A. Astafev. Yu. Dubinin. N. Yazukov. A. Zavorin, V. Yakovlev // Fuel. – 2019. – Vol. 245. – P. 29–38. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.049.
34. Гайдабрус М.А. Исследование возможности каталитического снижения смолопродуктов в составе пиролизного газа из опилок // Современные тенденции и инновации в науке и производстве: Материалы XII Международн. научно-практ. конф. – Кемерово: Куз. гос. техн. ун-т, 2023. – С. 515.1–515.7.
35. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза / М.А. Лебедева. В.Д. Колесник. В.И. Машуков. А.В. Егоров // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 102–105.
36. Разложение ацетилена на водород и углерод: опыты с ДВС и эксперименты с проточным реактором / М.С. Власкин. В.М. Зайченко, П.В. Белов. А.В. Григоренко. А.И. Курбатова, А.В. Еремин. В.Е. Фортов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 2. – С. 251–260. DOI: 10.31857/S0040357121020135.
37. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon / S. Ahmed. A. Aitani. F. Rahman, A. Al-Dawood. F. Al-Muhaish // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 359. – № 1-2. – P. 1–24. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.02.038
38. Wal R.V., Nkiawete M.M.Carbons as catalysts in thermo-catalytic hydrocarbon decomposition: a review // C, Journal of Carbon Research. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – P. 23. DOI: 10.3390/c6020023.
39. Деструкция органических соединений в газовой и жидкой средах в плазме СВЧ-разряда / А.Г. Жерлицын, В.П. Шиян. Л.Н. Шиян. С.О. Магомадова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 10. – С. 65–71.

40. Destruction of organic compounds in gaseous and liquid media in plasma microwave discharge / V.P. Shiyan, L.N. Shiyan, S.O. Magomadova. A.G. Zherlitsyn // 2016 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST). IEEE. – 2016. – С. 345–349. DOI: 10.1109/IFOST.2016.7884265.
41. Study of the mechanism of interaction of microwave plasma discharge with solutions of organic substances / L.N. Shiyan, A.G. Zherlitsyn. S.O. Magomadova, C.S. Lazar // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 685. – С. 657–661. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.657.
42. Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства / Ю.В. Суровикин, А.Г. Шайтанов, И.В. Резанов, А.В. Сырьева // Технологическое горение: коллективная монография / под общ. ред. акад. С.М. Алдошина. чл.-корр. РАН М.И. Алымова. – 2018. – Т. 7. – С. 161–191. DOI: 10.31857/S9785907036383000007.
43. Feng M., Zhao J., Petek H. Atomlike. hollow-core-bound molecular orbitals of C60 // Science. – 2008. – Vol. 320. – № 5874. – P. 359–362. DOI: 10.1126/science.1155866.
44. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics / R. Tabakaev, I. Kalinich. A. Mostovshchikov, I. Dimitryuk. A. Asilbekov, K. Ibraeva, M. Gaidabrus, I. Shanenkov, M. Rudmin, N. Yazykov, S. Preis // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2023. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.

Информация об авторах

Иван Константинович Калинич, ассистент отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ikk5@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-9597-7671

Александр Владимирович Астафьев, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы института экологической и сельскохозяйственной биологии, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6; a.v.astafev@utmn.ru

Андрей Владимирович Мостовщиков, доктор технических наук, директор научно-исследовательского института строительных материалов, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2; профессор кафедры физической электроники, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40; mostovshchikov@tsuab.ru; https://orcid.org/0000-0001-6401-9243

Роман Борисович Табакаев, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; старший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы института экологической и сельскохозяйственной биологии, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6; TabakaevRB@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-3879-7353

Поступила в редакцию: 20.08.2024
Поступила после рецензирования: 20.10.2024
Принята к публикации: 11.11.2024

REFERENCES

1. Wang J., Azam W. Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption. and total greenhouse gas emissions in top emitting countries. *Geoscience Frontiers*, 2024, vol. 15, no. 2, pp. 101757. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101757.
2. Van Asselt H., Green F. COP26 and the dynamics of anti-fossil fuel norms. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 2023, vol. 14, no. 3, pp. 1–12. DOI: 10.1002/wcc.816.
3. Kolawole A.S., Iyiola A.O. Environmental pollution: threats. impact on biodiversity, and protection strategies. *Sustainable utilization and conservation of Africa's biological resources and environment*. Eds. S. C. Izah. M. C. Ogwu. Singapore. Springer Nature Singapore, 2023. pp. 377–409.
4. 2022 year in review: climate-driven global renewable energy potential resources and energy demand. *World Meteorological Organization (WMO); International Renewable Energy Agency (IRENA)*, 2023. 40 p. Available at: https://library.wmo.int/records/item/68576-2022-year-in-review-climate-driven-global-renewable-energy-potential-resources-and-energy-demand (accessed 19 July 2024).
5. Zhao L., Sun Z.-F., Zhang C., Nan J., Ren N., Lee D.-J., Chen C. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, 2022, vol. 343, pp. 126123. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126123.
6. Sival S.S., Zhang Q., Devi N., Saini A.K., Saini V., Pareek B., Gaidukovs S., Thakur V.K. Recovery processes of sustainable energy using different biomass and wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 150, pp. 111483. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111483.
7. Vuppaladadiyam A.K., Vuppaladadiyam S.S.V., Sahoo A., Murugavelh S., Anthony E., Bhashkar T., Zheng Y., Zhao M., Duan H., Zhao Y., Antunes E., Sarmah A.K., Leu S.Y. Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: a current and future perspective on the trade-off between economic, environmental. and technical indicators. *Science of The Total Environment*. 2023, vol. 857, pp. 159155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159155.

8. Tikhonov A.V., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Lugovoy Yu.V. Pyrolysis as a contemporary method for alternative energy sources. *Herald of Tver state university*, 2015, no. 4, pp. 45–51. (In Russ.)
9. Kazimierski P., Januszewicz K., Godlewski W., Fijuk A., Suchocki T., Chaja P., Barczak B., Kardaś D. The course and the effects of agricultural biomass pyrolysis in the production of high-calorific biochar. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 3, pp. 1–18. DOI: 10.3390/ma15031038.
10. Fahmy T.Y.A., Fahmy Y., Mobarak F., El-Sakhawy M., Abou-Zeid R.E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, vol. 22, pp. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
11. Li C.-Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal. *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 12–13, pp. 1664–1683. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.01.008.
12. Mishustin O.A., Zheltobryukhov V.F., Gracheva N.V., Khantimirova S.B. Review of the development and application of pyrolysis technologies for waste processing. *Young scientist*, 2018, vol. 231, no. 45, pp. 42–45. (In Russ.)
13. Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, vol. 30, pp. 219–230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004
14. Lishtvan I.I., Dudarchik U.M., Kraiko V.M., Anufrieva E.V., Smoljachkova E.A. Energy and technology use of biomass. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 2017, no. 4, pp. 91–101. (In Russ.)
15. Rizhiya E.Ya., Boitsova L.V., Vertebniy V.E., Horak J., Moskvin M.A., Dubovitskaya V.I., Khomyakov Yu.V. Effect of biochar application on variability of the polyphenoloxidase and peroxidase activity of sod-podzolic soil under low and high fertility. *Agricultural Biology*, 2022, vol. 57, no. 3, pp. 476–485. (In Russ.) DOI: 10.15389/agrobiology.2022.3.476rus.
16. Bovsun M.A., Nesterova O.V., Semal V.A., Sakara N.A. The influence of the biochar application on the CO2 emission from Luvic Anthrosols in the south of Primorsky region (Russian Far East). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing*, 2021, vol. 862, no. 1, pp. 012091. DOI: 10.1088/1755-1315/862/1/012091.
17. Shafawi A.N., Mohamed A.R., Lahijani P., Mohammadi M. Recent advances in developing engineered biochar for CO2 capture: an insight into the biochar modification approaches. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, no. 6, pp. 106869. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106869.
18. Sridevi V., Surya D.V., Reddy B.R., Shah M., Gautam R., Kumar T.H., Puppala H., Pritam K.S., Basak T. Challenges and opportunities in the production of sustainable hydrogen from lignocellulosic biomass using microwave-assisted pyrolysis: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, vol. 52, pp. 507–531. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.186.
19. Potnuri R., Surya D.V., Rao C. S., Yadav A., Sridevi V., Remya N. A review on analysis of biochar produced from microwave-assisted pyrolysis of agricultural waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, pp. 106094. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106094.
20. Su G., Ong H.C., Cheah M.Y., Chen W.H., Lam S.S., Huang Y. Microwave-assisted pyrolysis technology for bioenergy recovery: mechanism, performance, and prospect. *Fuel*, 2022, vol. 326, pp. 124983. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124983.
21. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities. *Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol. 7, pp. 184–188. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-183-187.
22. Suresh A., Alagusundaram A., Kumar P.S., Vo D.-V.N., Christopher F.C., Balaji B., Viswanathan V., Sankar S. Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, vol. 19, pp. 3609–3629. DOI: 10.1007/s10311-021-01245-4.
23. Kiryaeva T.A. Study of the composition of coal-methane geomaterials using microwave pyrolysis of coal. *Interexpo Geo-Siberia*, 2015, vol. 2, no. 3, pp. 93–96. (In Russ.)
24. Cheng S., Zhang Z., Zhang D., Deng Y. Microwave irradiation pyrolysis of rice straw in ionic liquid ([Emim] Br). *BioResources*, 2013, vol. 8, no. 3, pp. 3994–4003.
25. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis. *Energy & Fuels*, 2009, vol. 23, no. 6, pp. 3254–3261.
26. Fernandez Y., Menendez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 91, no. 2, pp. 316–322. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.010.
27. Zhou R., Lei H., Julson J.L. Effects of reaction temperature, time and particle size on switchgrass microwave pyrolysis and reaction kinetics. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 53–61.
28. Chalapat K., Sarvala K., Li J., Paraoanu G.S. Wideband reference-plane invariant method for measuring electromagnetic parameters of materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2009, vol. 57, no. 1, pp. 2257–2267. DOI: 10.1109/TMTT.2009.2027160.
29. Tabakaev R.B., Dimitryuk I.D., Kalinich I.K., Astafiev A.V., Gil A.V., Ibraeva K.T., Chunerin P.Y. Experimental research of microwave pyrolysis of solid organic fuels. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 190–199. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3789.
30. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 330–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.
31. Brandt A.A. *Study of dielectrics at ultrahigh frequencies*. Moscow, Fizmatlit Publ., 1963. 403 p. (In Russ.)
32. Baker-Jarvis J. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 1990, vol. 91, pp. 28482.
33. Tabakaev R., Ibraeva K., Astafev A., Dubinin Yu., Yazukov N., Zavorin A., Yakovlev V. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis. *Fuel*, 2019, vol. 245, pp. 29–38. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.049.
34. Gajdabrus M.A. Study of the possibility of catalytic reduction of tar products in the composition of sawdust pyrolysis gas. *Modern trends and innovations in science and production. Proceedings of the XII International scientific and practical conference*. Mezhdurechensk, April 26, 2023. Kemerovo, Kuzbass State Technical University Publ., pp. 515.1–515.7. (In Russ.)

35. Lebedeva M.A., Kolesnik V.D., Mashukov V.I., Egorov A.V. Chromatographic determination of the chemical composition of heavy pyrolysis resins. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2010, vol. 316, no. 3, pp. 102–105. (In Russ.)
36. Vlaskin M.S., Zaychenko V.M., Belov P.V., Grigorenko A.V., Kurbatova A.I., Eremin A.V., Fortov V.E. Decomposition of acetylene into hydrogen and carbon: experiments with an internal combustion engine and experiments with a flow reactor. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, vol. 55, no. 2, pp. 251–260. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0040357121020135.
37. Ahmed S., Aitani A., Rahman F., Al-Dawood A., Al-Muhaish F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 359, no. 1–2, pp. 1–24. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.02.038.
38. Wal R.V., Nkiawete M.M. Carbons as catalysts in thermo-catalytic hydrocarbon decomposition: a review. *C, Journal of Carbon Research*, 2020, vol. 6, no. 2, p. 23. DOI: 10.3390/c6020023.
39. Zerlitsyn A.G., Shiyan V.P., Shiyan L.N., Magomadova S.O. Destruction of organic compounds in gaseous and liquid media in microwave discharge plasma. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 10, pp. 65–71. (In Russ.)
40. Shiyan V.P., L Shiyan.N., Magomadova S.O., Zherlitsyn A.G. Destruction of organic compounds in gaseous and liquid media in plasma microwave discharge. *2016 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST)*, *IEEE*, 2016, pp. 345–349. DOI: 10.1109/IFOST.2016.7884265.
41. Shiyan L.N., Zherlitsyn A.G., Magomadova S.O., Lazar C.S. Study of the mechanism of interaction of microwave plasma discharge with solutions of organic substances. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 685, pp. 657–661. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.657.
42. Surovikin Yu.V., Shaitanov A.G., Rezanov I.V., Syryeva A.V. Thermogas-chemical modification of carbon black: structure and properties. *Monograph chapter Technological combustion*, 2018, vol. 7, pp. 161–191. (In Russ.) DOI: 10.31857/S9785907036383000007.
43. Feng M., Zhao J., Petek H. Atomlike, hollow-core-bound molecular orbitals of C60. *Science*, 2008, vol. 320, no. 5874, pp. 359–362. DOI: 10.1126/science.1155866.
44. Tabakaev R., Kalinich I., Mostovshchikov A., Dimitryuk I., Asilbekov A., Ibraeva K., Gaidabrus M., Shanenkov I., Rudmin M., Yazykov N., Preis S. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.

Information about the authors

Ivan K. Kalinich, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0001-9597-7671; ikk5@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-9597-7671

Alexander V. Astafev, Cand. Sc., Researcher, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; a.v.astafev@utmn.ru

Andrei V. Mostovshchikov, Dr. Sc., Director of Research Institute of Construction Materials, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, 2, Solyanaya square, Tomsk, 634003, Russian Federation; Professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; mostovshchikov@tsuab.ru; https://orcid.org/0000-0001-6401-9243

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., Leading Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Senior Researcher, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; TabakaevRB@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-3879-7353

Received: 20.08.2024
Revised: 20.10.2024
Accepted: 11.11.2024

УДК 621.181
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4883
Шифр специальности ВАК: 1.3.14

Распределение воздуха для снижения выбросов оксидов азота в топке котла с тангенциальной схемой сжигания

А.В. Гиль✉, К.И. Мальцев, Н.В. Абрамов, С.А. Пузырев, А.С. Заворин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉angil@tpu.ru

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью анализа характеристик горения и факторов, влияющих на эмиссию оксидов азота (NO_x) в топочной камере пылеугольного энергетического котельного агрегата при установке сопел третичного дутья и изменении расхода воздуха через них, для обеспечения снижения негативного антропогенного воздействия на окружающую среду. При этом следует отметить, что применение сопел третичного дутья является наименее затратной технологией внутритопочных мероприятий снижения эмиссии NO_x. **Цель:** анализ влияния перераспределения окислителя между вторичным воздухом и третичным дутьем в диапазоне 40 % на полноту выгорания топлива и эмиссию NO_x в топочной камере котельного агрегата с тангенциальной компоновкой горелочных устройств. **Объекты:** энергетический пылеугольный котельный агрегат с естественной циркуляцией, в котором прямоточные горелочные устройства скомпонованы по тангенциальной схеме, а сопла третичного воздушного дутья установлены выше горелок. **Методы.** Исследование проведено с использованием методов моделирования вычислительной гидродинамики. Для проведения имитационного исследования топочных процессов использовано апробированное программное обеспечение FIRE-3D. Усредненные уравнения сохранения массы, импульса, энтальпии решались для прогнозирования скорости, температуры и концентрации компонентов топочной среды в топочном объеме. Турбулентный поток моделировался стандартной k-ε-моделью. Перенос угольных частиц моделировался с использованием дискретно-фазовой модели. Модель P-1 использовалась для лучистого теплообмена. **Результаты.** Выполнен анализ концентраций O_2, CO, NO_x, полей скоростей и температуры при изменении соотношения вторичного и третичного воздуха в топочном объеме котельного агрегата с тангенциальной компоновкой горелочных устройств и сопел третичного дутья. На основании результатов численного моделирования выявлено, что при наличии сопел третичного дутья зона активного горения смещается вверх, что при высоком значении доли третичного дутья не приводит к снижению NO_x из-за роста температуры на выходе из топки. С учетом выбросов NO_x и полноты выгорания топлива, наиболее оптимальным для модернизации исследуемого котла является значение доли третичного дутья 0,2.

Ключевые слова: топочная камера, пылеугольное топливо, тангенциальная компоновка горелок, численное моделирование, третичный воздух

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00274, https://rscf.ru/project/23-29-00274.

Для цитирования: Распределение воздуха для снижения выбросов оксидов азота в топке котла с тангенциальной схемой сжигания / А.В. Гиль, К.И. Мальцев, Н.В. Абрамов, С.А. Пузырев, А.С. Заворин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 161–172. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4883

UDC 621.181
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4883

Air distribution to reduce nitrogen oxide emissions in the furnace of a boiler with tangential combustion scheme

A.V. Gil✉, K.I. Maltsev, N.V. Abramov, S.A. Puzyrev, A.S. Zavorin

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉andgil@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The importance of analyzing the combustion characteristics and factors affecting the emission of nitrogen oxides (NO_x) in the furnace chamber of pulverized coal-fired power boiler unit when installing tertiary air nozzles and changing the air flow rate through them, to ensure the reduction of negative anthropogenic impact on the environment. It should be noted that the use of tertiary nozzles is the most cost-effective technology of the internal furnace measures of NO_x emission reduction. ***Aim.*** To analyze the effect of oxidant redistribution between secondary air and tertiary blast in the range of 40% on the burnout and NO_x emission in the furnace chamber of a boiler unit with tangential burner arrangement. ***Objects.*** Power pulverized coal-fired boiler unit with natural circulation. Straight-flow burner devices are arranged according to the tangential scheme, tertiary blast nozzles are installed above the burners. ***Methods.*** Computational fluid dynamics modeling methods. For the simulation study of furnace processes the tested software FIRE-3D was used. The averaged equations of conservation of mass, momentum and enthalpy were solved to predict the velocity, temperature and concentration of components of the furnace medium in the furnace volume. The turbulent flow was modeled by the standard k-ε model. Coal particle transport was modeled using a discrete-phase model. The P-1 model was used for radiant heat transfer. **Results.** The authors have carried out the analysis of O_2, CO, and NO_x concentrations, as well as velocity fields and temperature to examine the effects of varying the ratio of secondary and tertiary air in the furnace volume of a boiler unit with tangentially arranged burners and tertiary blast nozzles. Numerical modeling results revealed that with tertiary blast nozzles, the active combustion zone shifts upward. However, at higher proportions of tertiary blast, NO_x reduction is not achieved due to increased temperatures at the furnace outlet. Taking into account NOx emissions and completeness of fuel burnout, the most optimal for modernization of the investigated boiler is the value of tertiary blast fraction equal to 0.2.

Keywords: furnace chamber, pulverized coal fuel, tangential burner arrangement, numerical modeling, tertiary air

Acknowledgements: The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 23-29-00274, https://rscf.ru/project/23-29-00274).

For citation: Gil A.V., Maltsev K.I., Abramov N.V., Puzyrev S.A., Zavorin A.S. Air distribution to reduce nitrogen oxide emissions in the furnace of a boiler with tangential combustion scheme. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 161–172. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4883

Введение

Обеспечение потребителей тепловой и электрической энергией является жизненно важным в современном развитии мировой экономики. При этом, согласно статистическим обзорам, в 2020 г. 35,1 % мировой электроэнергии было выработано угольными тепловыми электростанциями [1]. Соответственно, сжигание пылеугольного топлива остается и будет в среднесрочной перспективе оставаться основной технологией для выработки тепловой и электрической энергии [2, 3]. Но при работе тепловых электрических станций на твердом топливе в окружающую среду может выбрасываться наибольшее количество вредных веществ [4]. Оксиды азота (NO_x) являются одними из основных загрязняющих веществ, образующихся в процессе сжигания угля. Селективное некаталитическое восстановление и селективное каталитическое восстановление стали основными методами, используемыми для снижения выбросов NO_x [5].

Между тем технологии сжигания с низким уровнем эмиссии NO_x также имеют важное значение в снижении выбросов NO_x из-за их более низких капитальных и эксплуатационных затрат. Наиболее используемые на практике технологии сжигания с низкой эмиссией NO_x можно разделить на три категории: горелка с низким уровнем выбросов NO_x, ступенчатое управление воздухом и ступенчатое управление топливом (дожигание). Первые две технологии обычно используются вместе для достижения наибольшего эффекта снижения образования NO_x в процессе сжигания угля.

В условиях ограниченного финансирования наиболее экономически привлекательным оказывается реконструкция и модернизация устаревшего оборудования котельных установок с учетом выполнения рекомендуемых наилучших доступных технологий с максимально возможным сохранением основной его части [6, 7]. В итоге меры снижения содержания NO_x в дымовых газах сравнительно редко включают в себя мероприятия по послефакельной очистке продуктов сгорания и преимущественно сводятся к применению режимных или малозатратных внутритопочных технологий [6, 8].

При организации ступенчатого сжигания. по воздуху, чаще всего используется расположение сопел третичного дутья выше горелок или ядра факела, возможно также и боковое относительно горелок расположение сопел для защиты экранированных стен от шлакования и коррозии [9]. В этом случае в центральной области топки образуется обогащённая топливом восстановительная зона, где ввиду недостатка кислорода происходит подавление термических и топливных оксидов азота, а на периферии формируется обеднённая топливом зона [10]. Наряду со снижением NO_x это позволяет избавиться или уменьшить шлакование топочных экранов и их высокотемпературную коррозию.

Одной из наиболее распространенных схем факельного сжигания пылеугольного топлива является тангенциальная из-за высокой степени смешивания топлива и воздуха для горения и, следовательно, высокой эффективности его выгорания [11, 12]. Однако наряду с этим уникальная вращательная

организация потока может создавать и некоторые усложнения для эксплуатации котельной установки, такие как отклонение воздушного потока и его наброс на стены топки, а также тепловую неравномерность на поверхностях нагрева за топочной камерой [13, 14].

Соответственно при реконструкции котельных агрегатов с учетом установки сопел третичного дутья вследствие перераспределения доли воздуха между основными горелочными устройствами и соплами третичного дутья могут возникать или усиливаться негативные факторы организации сжигания с вертикальным вихрем [15].

Проведение исследований по анализу температурных полей, аэродинамической структуры потоков, изменения концентраций продуктов горения, эмиссии NO_x и т. п. наиболее целесообразно с использованием апробированных пакетов прикладных программ. Например, таких как ANSYS Fluent, SigmaFlow, FIRE-3D, FlowVision и др. С таким подходом в работах [16, 17] выполнено численное исследование потоков жидкости и теплопередачи в энергетических котлах, а полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Проводились также исследования характеристик выгорания топлива и эмиссии NO_x. В работах [18, 19] отмечено, что организация ступенчатого сжигания является эффективной и экономичной технологией для дальнейшего снижения выбросов NO_x при увеличении доли третичного дутья до 25 %.

Численный анализ результатов в исследованиях [20, 21] позволил оценить влияние угла ввода воздуха в раздельные сопла третичного дутья над основными горелочными устройствами в топке котла, сжигающей тощий уголь, на параметры топочной среды и выбросы NO_x. По результатам исследования определено, что наличие сопел третичного дутья в верхней части топочной камеры является оптимальной конструкцией для снижения выбросов NO_x и повышения экономической эффективности.

Таким образом, в данной работе на основании численного исследования проведен анализ аэродинамической структуры, концентраций продуктов сгорания и эмиссии NO_x в топочной камере энергетического котельного агрегата с тангенциальной компоновкой горелочных устройств и сопел третичного дутья при изменении доли подаваемого воздуха на третичное дутье.

Объект исследования

К исследованию принята призматическая топочная камера энергетического котельного агрегата паропроизводительностью 210 т/час, стены ее экранированы трубами испарительных контуров естественной циркуляции (рис. 1). Шлак из топочной камеры удаляется в твердом состоянии, соответственно, нижняя часть топки сконструирована в виде холодной воронки. В верхней части, на выходе из топки, предусмотрен аэродинамический выступ на тыльном экране. Габариты топки составляют в горизонтальном сечении 7424×7808 мм при высоте 25050 мм.

Горелочные устройства прямоточные горизонтально-щелевые с чередованием подачи топливно-воздушной смеси и вторичного воздуха, расположены в углах топочной камеры и направлены осями тангенциально к условной окружности диаметром 900 мм в центральной части топки. Ширина горелок 650 мм, высота щели для вторичного воздуха 400 мм, для топливновоздушной смеси 80 мм.

С целью снижения генерации NO_x принята установка сопел третичного дутья выше основных горелочных устройств и также в углах топки, но с противоположной закруткой потока по отношению к горелкам и направленностью осей по касательной к условной окружности 700 мм, вокруг вертикальной оси топки (рис. 1). Выходное сечение сопел – 286×572 мм.

Исследуемый объем ограничивается стенами топочной камеры от устья холодной воронки до выходного окна топочной камеры.

В качестве сжигаемого топлива рассматривается уголь Кузнецкого бассейна марки Д со следующими теплотехническими характеристиками рабочей массы: теплота сгорания 20,72 МДж/кг, зольность 10,2 %, влажность 17,6 %, содержание углерода 56 %, водорода 4 %, кислорода 10 %, серы 0,3 %, азота 1,9 %.

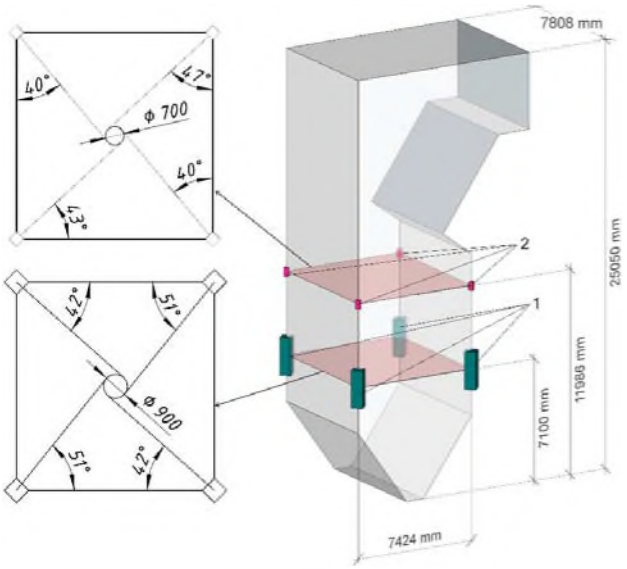


Рис. 1. *Геометрическая модель топочной камеры: 1 – компоновка горелочных устройств; 2 – компоновка сопел*

Fig. 1. *Geometric model of the furnace chamber: 1 – burner arrangement; 2 – nozzle arrangement*

Математическая модель

Процесс выгорания пылеугольного топлива в топочном объеме включает физико-химические изменения, в частности сушку, выход летучих веществ, реакции окисления угля, турбулентное взаимодействие твердой фазы и газа, реакции горения и теплопередачу. Чтобы гарантировать высокое качество моделирования в соответствии с реальным объектом, сеточная модель охватывает полную геометрию топки с учетом положения входов первичного, вторичного и третичного потоков воздуха. Также для получения более точных результатов использовалась структурированная сетка со сгущением в области горелок и сопел третичного дутья. К расчету принята сеточная модель с достаточным количеством ячеек 115200.

Численное исследование выполнено с применением пакета прикладных программ FIRE-3D. Численные эксперименты проведены по усредненным по времени уравнениям массы, импульса, энтальпии, скорости, температуры и концентрации компонентов в топочном объеме.

Для моделирования параметров потока и горения применен Эйлеро-Лагранжев подход [22]. Соответственно непрерывная газовая фаза решается в эйлеровой постановке со стандартной k-ε-моделью турбулентности, в то же время дискретное движение частиц рассчитывается в лагранжевой постановке. Объединение расчета скорости и давления осуществляется на основе алгоритма сегрегированного полунеявного метода для уравнений, связанных с давлением (SIMPLE), для обеспечения сохранения массы и получения поля давлений [23]. Модель P1 принята для прогнозирования процесса лучистого теплообмена [24].

Считается, что в топку поступают полидисперсные частицы угольного топлива, содержание влаги в которых определяется значением влажности топлива после пылесистемы. Перемещаясь по топочному объему, частицы топлива продолжают нагреваться за счет радиационно-конвективного теплообмена, и сушка частиц продолжается в топке. При дальнейшем нагреве (выше 600 К) начинается выход летучих компонентов, их воспламенение, горение и догорание коксового остатка. Газовая среда в топке состоит из химически инертного молекулярного азота N_2, двуокиси углерода CO_2, паров воды H_2O, а также реагирующих O_2, CO и летучих.

Полидисперсность частиц топлива, поступающего в камеру горения, учитывается путем выделения основных фракций по функции Розина–Раммлера, определяющей рассевочные характеристики угольного топлива после помола.

Для моделирования расчета NO_x использовался подход постобработки. В пылеугольных котлах образование NO_x происходит в основном за счет термического, топливного и «быстрого» механизмов образования.

Термические NO_x образуются, когда азот и кислород соединяются при относительно высокой температуре в средах с низким содержанием топлива. Топливные NO_x образуются, если связанный в топливной частице азот соединяется с избытком кислорода. При этом механизмы эмиссии топливных NO_x более сложные. В частности, отслеживание содержащих азот промежуточных соединений имеет важное значение, а HCN и NH_3 являются доминирующими промежуточными компонентами. Предполагается, что 90 % азота из летучих веществ преобразуется в HCN, а остаток образует NH_3 [25, 26]. HCN и NH_3 реагируют с образованием NO в зонах с дефицитом топлива или до N_2 в областях с дефицитом кислорода. Быстрые NO_x образуются в результате реакции атмосферного азота с углеводородами из топлива в условиях низкой температуры и/или обогащенной топливом смеси.

Численные эксперименты проводились для базовой компоновки котельного агрегата, а также с учетом установки сопел третичного дутья. Для тестирования реконструируемого варианта проведены исследования влияния изменения доли третичного дутья на топочные процессы при соответственном уменьшении подачи в горелки вторичного воздуха и при неизменной доле первичного воздуха, являющегося транспортирующим агентом угольной пыли. В работе представлены варианты с долей третичного дутья 0,2, 0,3 и 0,4. Во всех принятых к численным расчетам вариантах суммарный коэффициент избытка воздуха составляет 1,2.

Расход топлива на котел составляет 6,6 кг/с, температура первичного воздуха 70 °С, вторичного 250 °С.

Результаты исследования

Процессы горения в пылеугольных котельных агрегатах в значительной степени зависят от гидродинамики в топочной камере. На рис. 2 представлены результаты численного моделирования распределения топочной среды по исследуемому объему и интенсивность восходящих потоков. Характерной особенностью тангенциальной компоновки прямоточных горелочных устройств является формирование вертикального вихря в центральной части топки (рис. 2, 3). Во всех исследованных вариантах наблюдается восходящий с различной интенсивностью вихрь, закрученный по часовой стрелке. В соответствии с тангенциальной схемой в центре сечения топки находится область низких скоростей и более высоких вблизи стен (рис. 3). С увеличением доли третичного дутья наблюдается уменьшение заполнения топочного объема как в области ниже горелочных устройств, так и в верхнем углу примыкания фронтового экрана к потолку (рис. 2).

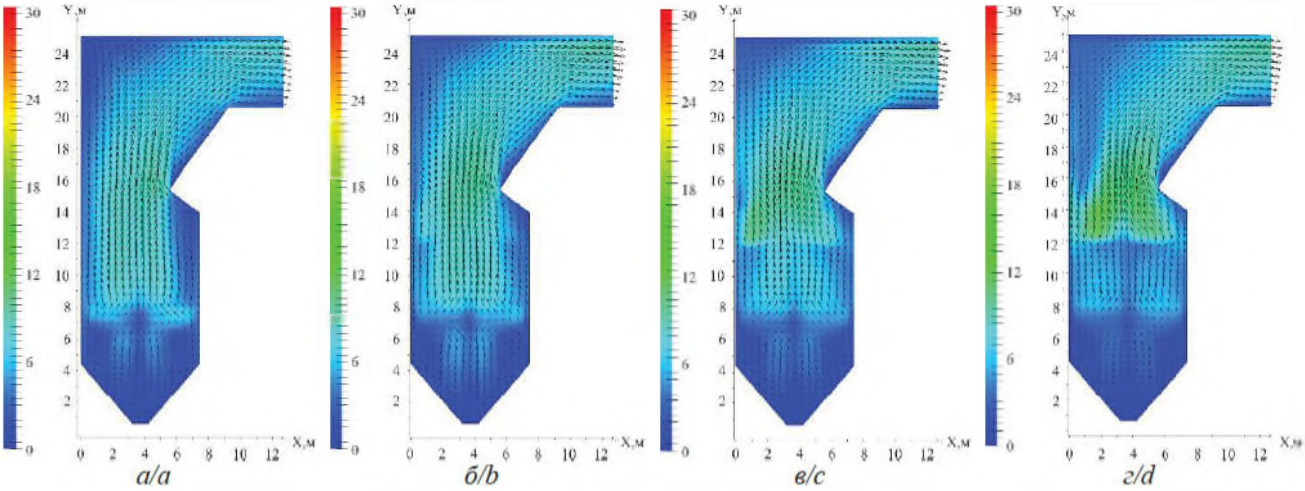


Рис. 2. *Распределение скоростей (м/с) в продольном сечении топочной камеры: а) базовая компоновка; б) доля третичного дутья 0,2; в) доля третичного дутья 0,3; г) доля третичного дутья 0,4*

Fig. 2. *Distribution of velocities (m/s) in the longitudinal section of the furnace chamber: a) basic layout; b) tertiary air fracion 0.2; c) tertiary air fraction 0.3; d) tertiary air fraction 0.4*

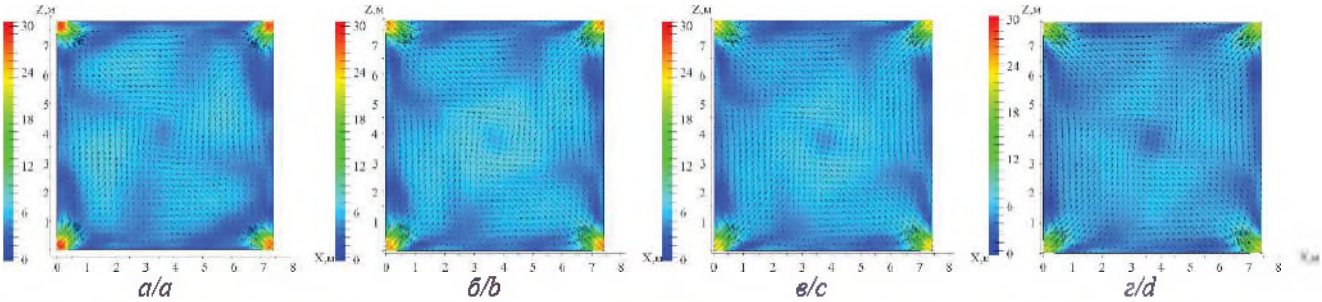


Рис. 3. *Распределение скоростей (м/с) в горизонтальном сечении топочной камеры на уровне горелочных устройств: а) базовая компоновка; б) доля третичного дутья 0,2; в) доля третичного дутья 0,3; г) доля третичного дутья 0,4*

Fig. 3. *Velocity distribution (m/s) in the horizontal section of the furnace chamber with tertiary air nozzles: a) basic layout; b) tertiary air fraction 0.2; c) tertiary air fraction 0.3; d) tertiary air fraction 0.4*

С увеличением доли третичного дутья возрастает также неравномерность скоростного потока по высоте топочной камеры: так, на уровне горелочных устройств и ниже скорости потоков снижаются (в среднем составляют 2–8 м/с), а на уровне сопел возрастают до 16 м/с (рис. 2). Наличие градиента скоростей негативно отражается на перемешивании топлива и окислителя, тем самым вызывает неравномерности тепловосприятия как по стенам топки, так и в дальнейшем по поверхностям нагрева в горизонтальном газоходе.

На рис. 4 представлены результаты численных расчетов в горизонтальном сечении топочной камеры на отметке установки сопел третичного дутья. В базовом варианте (без сопел) наблюдается закрученный поток относительно центральной оси топки в соответствии с формированием потока горелочными устройствами (рис. 4, *а*). Наличие сопел третичного дутья выше горелочных устройств с противоположным направлением воздушных струй к условной окружности не приводят к изменению направления вращения вертикального вихря (рис. 4). Увеличение доли третичного дутья приводит к снижению скоростей потоков на выходе из горелочных устройств и, соответственно, к снижению взаимопроникновения и интенсивности смешения горелочных струй (рис. 3). Воздушные струи от сопел третичного дутья с ростом их расходов более интенсивно проникают вглубь топочного объема, активно заполняя его.

Распределение температурных полей в продольном сечении по центральной оси топки представлено на рис. 5. При различных соотношениях вторичного и третичного воздуха в области холодной воронки наблюдаются относительно низкие температуры, поскольку в данной зоне интенсивность горения более низкая. При этом стоит отметить, что при уменьшении доли вторичного дутья в основных горелочных устройствах наблюдается существенное изменение в распределении температур по топочному объему.

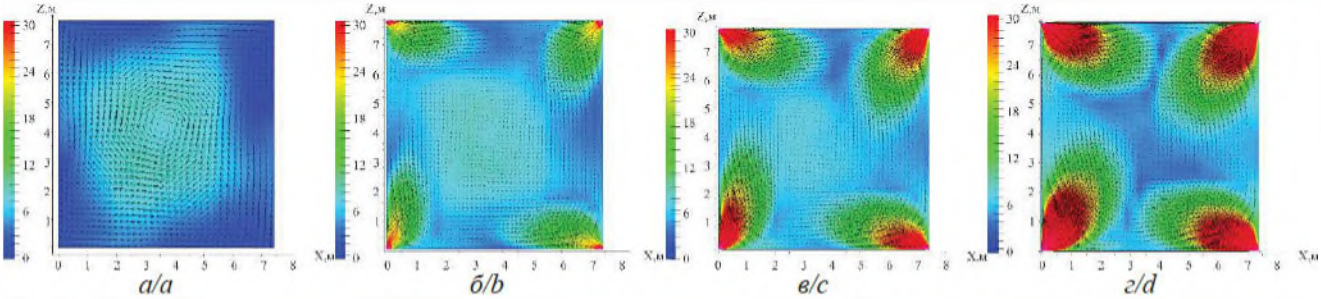


Рис. 4. *Распределение скоростей (м/с) в горизонтальном сечении топочной камеры на уровне сопел третичного дутья: а) базовая компоновка; б) доля третичного дутья 0,2; в) доля третичного дутья 0,3; г) доля третичного дутья 0,4*

Fig. 4. *Distribution of velocities (m/s) in the horizontal section of the furnace chamber at the level of tertiary air nozzles: a) basic layout; b) tertiary air fraction 0.2; c) tertiary air fraction 0.3; d) tertiary air fraction 0.4*

Так, в базовой компоновке, без сопел третичного дутья, на уровне расположения горелочных устройств наблюдается незначительная зона высоких температур у центральной оси топки (рис. 5, *а*). Под воздействием импульса горелочных струй область интенсивного горения смещается вверх, но при этом ниже горелок также наблюдается высокотемпературная зона, которая простирается до середины холодной воронки. В целом в основном объеме топочной камеры визуализируемая высота факела достигает 22 м (рис. 5, *а*).

При наличии сопел третичного дутья зона активного горения на отметке расположения горелок расширяется в соответствии с увеличением доли воздуха на третичное дутье (рис. 5), а вовлеченность объема холодной воронки в процесс интенсивного выгорания топлива снижается. Помимо расширения зоны активного горения отчетливо наблюдается увеличение длины факела вплоть до потолка топочной камеры.

Максимальное значение температуры при базовой компоновке составляет 1347 °С на высоте 11 м, при наличии сопел третичного дутья зона максимальных температур снижается до отметки 8 м и значение составляет 1428 °С при доле третичного воздуха 0,2, 1452 °С при доле третичного воздуха 0,3, 1436 °С при доле 0,4.

Максимальное значение температур на выходе из топки составляет: в базовой компоновке 1050 °С, 1140 °С при доле третичного дутья 0,2, 1170 °С при доле третичного дутья 0,3 и 1195 °С при доле третичного дутья 0,4.

Расширение вихря на уровне горелочных устройств вследствие снижения скоростей вторичного воздуха при увеличении доли третичного дутья приводит к непосредственному контакту высокотемпературных продуктов сгорания с ограждающими экранами топки (рис. 5, б).

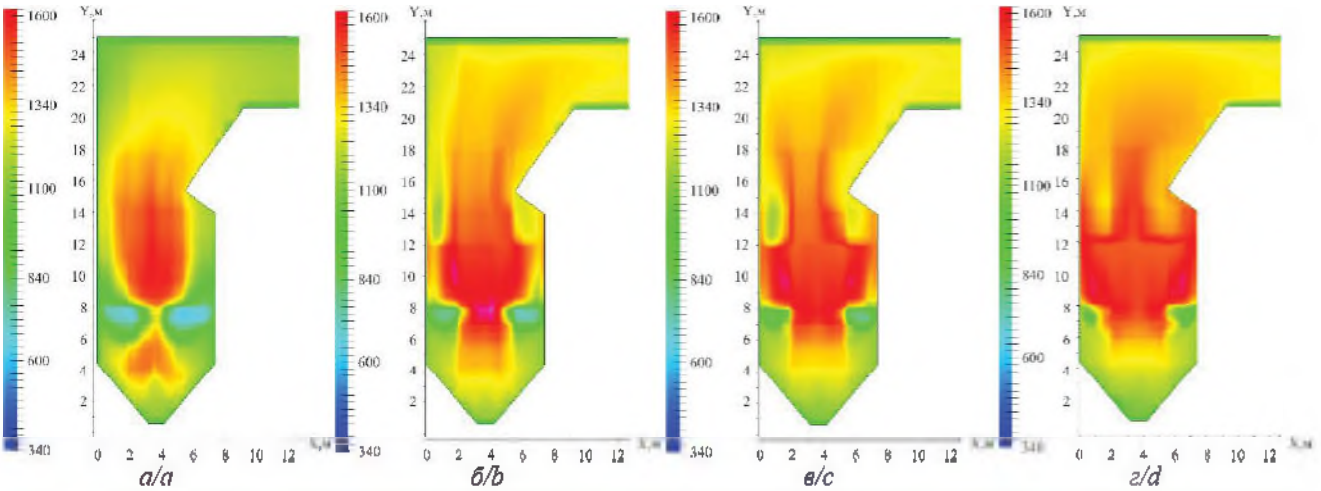


Рис. 5. *Распределение температуры (К) в продольном сечении топочной камеры: а) базовая компоновка; б) доля третичного дутья 0,2; в) доля третичного дутья 0,3; г) доля третичного дутья 0,4.*

Fig. 5. *Temperature distribution (K) in the longitudinal section of the furnace chamber: a) basic layout; b) tertiary air fraction 0.2; c) tertiary air fraction 0.3; d) tertiary air fraction 0.4*

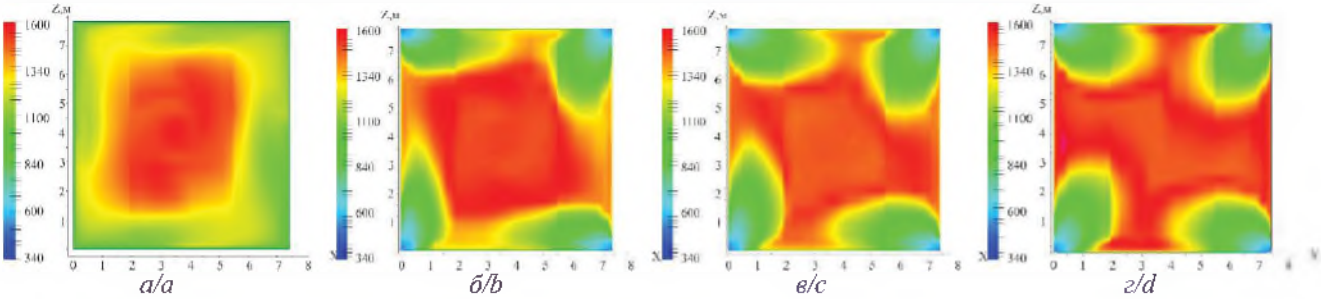


Рис. 6. *Распределение температуры (К) в горизонтальном сечении топочной камеры на уровне сопел третичного дутья: а) базовая компоновка; б) доля третичного дутья 0,2; в) доля третичного дутья 0,3; г) доля третичного дутья 0,4.*

Fig. 6. *Temperature distribution (K) in the horizontal section of the furnace chamber with tertiary air nozzles: a) basic layout; b) tertiary air fraction 0.2; c) tertiary air fraction 0.3; d) tertiary air fraction 0.4*

Такой контакт продуктов сгорания наблюдается по высоте топки на пространстве между верхней образующей горелочных устройств и сопел третичного дутья из-за тормозящего эффекта, создаваемого соплами, под воздействием которого эффект расширения вертикального вихря усиливается. На уровне расположения сопел третичного дутья высокотемпературному контакту подвержены экраны лишь в центральной части стен (рис. 6).

Таким образом, можно полагать, что экраны топочной камеры на уровне зоны активного горения могут быть подвержены высокотемпературной коррозии и шлакованию. Разность тепловосприятия экранов в центральной части стен и в углах топки также может негативно отразиться на показателях надежности гидродинамических процессов в контурах циркуляции.

Прогнозируемые значения средних температур продуктов сгорания по высоте топочной камеры, концентрации O_2 и CO, а также пылеугольных частиц представлены на рис. 7. В нижней части топки в районе середины холодной воронки средние температуры составляют около 950 °C во всех вариантах (рис. 7, *а*). Кривые средней температуры на уровне расположения горелочных устройств имеют наименьшие значения температур в связи с поступлением в топочный объем относительно холодных топливно-воздушной смеси и вторичного воздуха. Выше горелочных устройств при базовой их компоновке наблюдается постепенный рост температуры, достигающей наибольших значений на отметке 11 м, после которой температура снижается в процессе теплопередачи испарительным экранам. Несмотря на низкую стехиометрию, в вариантах с наличием сопел третичного дутья температура потока быстро увеличивается по мере начала процесса горения угля, достигая максимальных значений уже на высоте 9 м. Ввод третичного воздуха может приводить к повышению температуры в топочном объеме при реагировании недогоревшего углерода с воздухом или к охлаждению продуктов сгорания при его низкой температуре. Из полученных результатов видно, что на отметке расположения сопел температура снижается примерно до значений 1030 °C, но в дальнейшем преобладает выделение тепла от сгорания недогоревшего углерода (в особенности при доле третичного дутья 0,4), что и приводит к увеличению температуры на выходе из топки.

На рис. 7, *б* представлено сравнение концентраций O_2. Наиболее высокая концентрация O_2 наблюдается на высоте ввода первичного и вторичного воздуха из горелок в варианте без сопел третичного дутья, поскольку весь воздух подается на горение. По мере выгорания пылеугольного топлива концентрация кислорода постепенно снижается. Вместе с тем в вариантах с соплами третичного дутья отмечается второй пик повышенной концентрации O_2, который соответствует зоне активного горения (рис. 7, *а*). Очевидно, что это способствует интенсивному реагированию с топливом и дожиганию CO. В среднем на выходе из топки концентрация O_2 составляет 3 %.

При рассмотрении кривых концентрации CO по высоте топочной камеры можно отметить, что профили концентрации CO (рис. 7, *в*) противоположны профилям концентрации O_2 (рис. 7, *б*). Более низкая стехиометрия в вариантах с наличием сопел третичного дутья приводит к появлению областей с большим содержанием CO в зоне активного горения, поскольку CO является промежуточным продуктом горения как летучих веществ, так и углерода топливных частиц, и, следовательно, снижение скорости диффузии кислорода на поверхности пылеугольных частиц приводит к замедлению окисления. Наиболее крупная зона с высоким содержанием CO по высоте топки представлена при доле третичного дутья 0,4. Концентрация CO практически не изменяется на уровне отметок от 8 до 12 м, а на уровне ввода третичного воздуха резко сокращается, даже до более низких значений по отношению к другим вариантам.

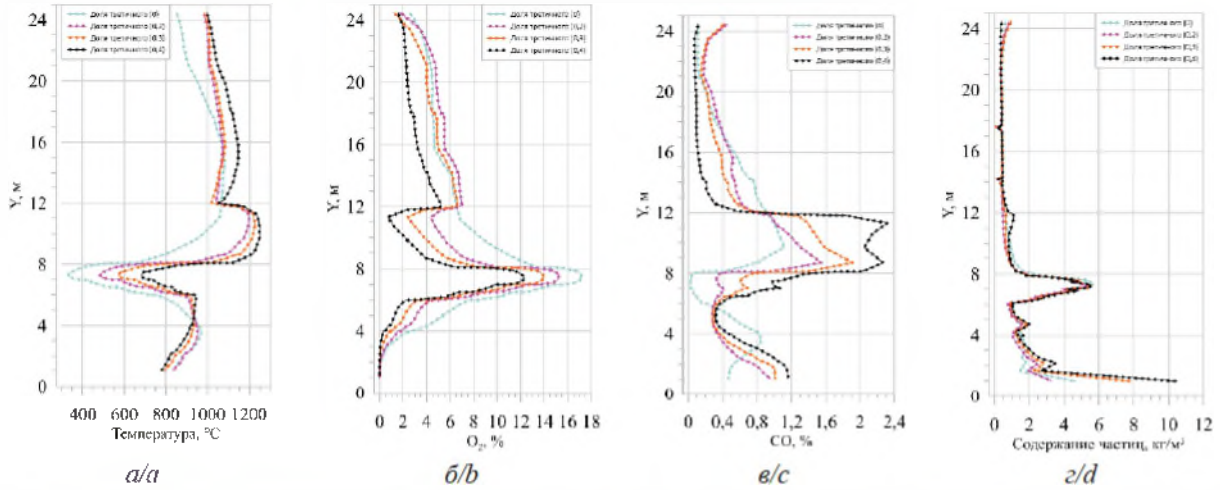


Рис. 7. *Распределение среднеинтегральной величины в горизонтальных сечениях по высоте топки: а) температуры; б) кислорода; в) угарного газа; г) частиц*

Fig. 7. *Distribution of the mean integral value in horizontal sections along the height of the furnace of: a) temperature; b) oxygen concentration; c) CO concentration; d) particle content*

Существенное снижение CO в данном варианте обусловлено вводом большого количества воздуха с высокой проникающей способностью в область с высокими температурами. На выходе из топочной камеры концентрация CO незначительна во всех исследованных вариантах, свидетельствуя о том, что изменение соотношения долей вторичного и третичного воздуха не оказывает существенного влияния на увеличение потерь с недожогом CO, что согласуется с работами [27, 28].

При увеличении доли третичного воздуха более 20 % происходит существенное накопление топливных частиц в холодной воронке (рис. 7, *г*). При доле третичного воздуха 0,4 концентрация частиц в холодной воронке увеличивается в 2,5 раза по сравнению с базовым вариантом. На реальном котельном агрегате это может привести к увеличению содержания горючих веществ в удаляемом шлаке. В дальнейшем по высоте топочной камеры профили концентраций частиц существенно не различаются.

Из анализа результатов концентрации NO_x в топочном объеме выявлено, что наличие сопел третичного дутья существенно не повлияло на снижение NO_x, поскольку перераспределение воздуха в верхнюю часть топочной камеры привело к догоранию топлива в выходном окне с повышением температуры на выходе из топки. Так, в базовой компоновке средняя концентрация NO_x при коэффициенте избытка воздуха 1,4 составила 370 мг/м^3, при доле третичного дутья 0,2 – 320 мг/м^3, при доле 0,3 – 355 мг/м^3, а при доле 0,4 – 502 мг/м^3. Соответственно можно отметить, что для данного объекта исследования нецелесообразно глубокое снижение стехиометрии в ядре факела, а также необходимость увеличения высоты между отметкой расположения горелочных устройств и сопел третичного дутья.

Заключение

Численно исследованы температуры, концентрации продуктов сгорания и NO_x для топочной камеры с тангенциальной компоновкой прямоточных горелочных устройств применительно к вариантам с различным соотношением третичного и вторичного воздуха, подаваемых в объем топочной камеры, и к варианту без ступенчатого сжигания. Во всех исследованных вариантах общий коэффициент избытка воздуха на выходе из топки составлял 1,2.

Выявлено, что при установке сопел третичного дутья с противоположным относительно тангенциально закрученного факела направлением крутки вертикальный вихрь не изменяет направления вращения даже при доле третичного дутья 0,4. С увеличением доли третичного дутья увеличивается градиент скоростей по высоте топочной камеры, что приводит к низкой загрузке топочного объема ниже горелочных устройств.

Результаты распределения температур показывают, что с увеличением расхода воздуха на третичное дутье выгорание пылеугольных частиц затягивается и наблюдается активное догорание на выходе из топки, что приводит к повышению температуры перед пароперегревателем. При установке сопел третичного дутья происходит расширение вертикально вихря до непосредственного контакта раскаленных продуктов сгорания с экранными поверхностями.

С увеличением перераспределения воздуха на третичное дутье возможно существенное выпадение топливных частиц на скаты холодной воронки.

При доле третичного дутья 0,4 концентрация частиц в области холодной воронки выше в 2,5 раза по сравнению с базовым вариантом.

Из анализа результатов эмиссии NO_x выявлено, что при исследованной компоновке топочной камеры данных габаритов влияние ступенчатого ввода воздуха на уменьшение концентрации NO_x незначительно и увеличение доли третичного дутья более 0,2–0,25 нецелесообразно.

В целом результаты работы свидетельствуют о полезности увеличения расстояния между местом ввода третичного воздуха и горелочными устройствами, а также увеличения количества сопел для их установки на ряду с угловым расположением еще и по середине ширины стен топки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Statistical Review of World Energy – 2021. BP p.l.c., 2021. URL: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-global-insights.pdf (дата обращения: 29.10.2024).
2. An experimental investigation into the fuel oil-free start-up of a coal-fired boiler by the main solid fossil fuel with additives of brown coal, biomass, and charcoal for ignition enhancement / D.O. Glushkov, A.I. Matiushenko, A.E. Nurpeiis, A.V. Zhuikov // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 223. – P. 106986. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106986.
3. CFD modeling of hydrodynamics, combustion and NOx emission in a tangentially fired pulverized-coal boiler at low load operating conditions / J. Chang, X. Wang, Z. Zhou, H. Chen, Y. Niu // Advanced Powder Technology. – 2021. – Vol. 32. – № 2. – P. 290–303. DOI: 10.1016/j.apt.2020.12.00.
4. Pulverized coal-fired boilers: future directions of scientific research / M. Ochowiak, Z. Bielecki, A. Krupińska, M. Matuszak, S. Włodarczak, M. Bielecki, D. Choinski, J. Smyła, K. Jagiełło // Energies. – 2023. – Vol. 16. – № 2. – P. 935. DOI: 10.3390/en16020567.
5. Nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N_2O) emissions during selective non-catalytic reduction and selective catalytic reduction processes in a pulverized coal/ammonia co-fired boiler / M. Jeon, E. Lee, M. Kim, H. Jegal, S. Park, J.H. Chi, S. Baek, J. Lee, S. Keel // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – № 2. – P. 109398. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109398.
6. Алехнович А.Н. Реконструкция и новые котлы отечественных ТЭС. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2022. – 320 с.
7. ИТС 38-2022. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М.: Бюро НДТ, 2022. – 275 с.
8. Численное исследование влияния избытка первичного воздуха на процессы горения в топочной камере энергетического котла с многоканальными вихревыми горелками / А.В. Гиль, А.С. Заворин, О.М. Кокшарев, Е.С. Воронцова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 9. С. 18–27.
9. Алехнович А.Н. Распределение воздуха и топлива по горелкам котлов. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. – 128 с.
10. Развитие топочных технологий в российской энергетике / В.Л. Шульман, А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, В.А. Микула, Е.И. Левин, П.В. Осипов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 504 с.
11. Choi C.R., Kim C.N. Numerical investigation on the flow, combustion, and NOx emission characteristics in a 500MWe tangentially fired pulverized-coal boiler // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – № 9. – P. 1720–1731. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.001.
12. Three-dimensional modeling of utility boiler pulverized coal tangentially fired furnace / S. Belosevic, M. Sijercic, S. Oka, D. Tucakovic // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2006. – Vol. 49. – № 19. – P. 3371–3378. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.03.022.
13. Computational modeling of pulverized coal combustion processes in tangentially fired furnaces / J. Fan, L. Qian, Y. Ma, P. Sun, K. Cen // Chemical Engineering Journal. – 2001. – Vol. 81. – № 1. – P. 261–269. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00212-6.
14. Numerical investigations on different tangential arrangements of burners for a 600 MW utility boiler / S. Chen, B. He, D. He, Y. Cao, G. Ding, X. Liu, Z. Duan, X. Zhang, J. Song, X. Li // Energy. – 2017. – Vol. 122. – P. 287–300. DOI: 10.1016/j.energy.2017.01.093.
15. Процессы сжигания в камерной топке с тангенциально закрученным вихрем / А.В. Гиль, К.И. Мальцев, Н.В. Абрамов, А.С. Заворин, А.В. Старченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 7–16.
16. Gomez A., Fueyo N., Diez L.I. Modelling and simulation of fluid flow and heat transfer in the convective zone of a power-generation boiler // Applied Thermal Engineering. – 2008. – Vol. 28. – № 5. – P. 532–546. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.04.019.
17. Modlinski N. Computational modeling of a utility boiler tangentially-fired furnace retrofitted with swirl burners // Fuel Processing Technology. – 2010. – Vol. 91. – № 11. – P. 1601–1608. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.06.008.
18. Li Y., Fan W. Effect of char gasification on NOx formation process in the deep air-staged combustion in a 20kW down flame furnace // Applied Energy. – 2016. – Vol. 164. – P. 258–267. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.11.048.
19. Numerical investigation of low NOx combustion strategies in tangentially-fired coal boilers / X. Zhang, J. Zhou, S. Sun, R. Sun, M. Qin // Fuel. – 2015. – Vol. 142. – P. 215–221. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.026.
20. Effect of the separated overfire air location on the combustion optimization and NOx reduction of a 600MWe FW down-fired utility boiler with a novel combustion system / L. Ma, Q. Fang, P. Tan, C. Zhang, G. Chen, D. Lv, X. Duan, Y. Chen // Applied Energy. – 2016. – Vol. 180. – P. 104–115. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.102.
21. Effect of separated over-fire air angle on combustion and NOx emissions in a down-fired utility boiler with a novel combustion system / L. Ma, S. Yu, Q. Fang, C. Zhang, G. Chen // Process Safety and Environmental Protection. – 2020. – Vol. 138. – P. 57–66. DOI: 10.1016/j.psep.2020.03.005.

22. Rawlins B.T., Laubscher R., Rousseau P. A fast thermal non-equilibrium eulerian-eulerian numerical simulation methodology of a pulverised fuel combustor // Thermal Science and Engineering Progress. – 2023. – Vol. 41. – P. 101842. DOI: 10.1016/j.tsep.2023.101842.
23. Numerical study and design strategy for a low emission coke oven system using oxy-fuel combustion of coke oven gas / Z. Li, Q. Yi, Y. Zhang, H. Zhou, Y. Zhao, Y. Huang, D. Gao, Y. Hao // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 252. – P. 119656. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119656.
24. Numerical optimization of separated overfire air distribution for air staged combustion in a 1000 MW coal-fired boiler considering the corrosion hazard to water walls / W. Jin, F. Si, Y. Cao, H. Ma, Y. Wang // Fuel. – 2022. – Vol. 309. – P. 122022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122022.
25. The NO and N_2O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions / F. Winter, C. Wartha, G. Löffler, H. Hofbauer // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – № 2. – P. 3325–3334. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80180-9.
26. The processes of formation of nitrogen oxides in the boiler furnace BKZ 320-140 / N.V. Vizgavljust, A. Starchenko, A.V. Gil, T.S. Taylasheva // EPJ Web of Conferences. – 2015. – Vol. 82. – P. 01040. DOI: 10.1051/epjconf/20158201040.
27. Numerical simulations of flow, combustion characteristics, and NOx emission for down-fired boiler with different arch-supplied over-fire air ratios / G. Liu, Z. Chen, Z. Li, G. Li, Q. Zong // Applied Thermal Engineering. – 2015. – Vol. 75. – P. 1034–1045. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.10.062.
28. Effects of over fire air on the combustion and NOx emission characteristics of a 600 MW opposed swirling fired boiler / Y. Wu, Z. Wen, Y. Shen, Q. Fang, C. Zhang, G. Chen // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 512–515. – P. 2135–2142. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.2135.

Информация об авторах

Андрей Владимирович Гиль, кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; angil@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-6816-7876

Кирилл Иванович Мальцев, аспирант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; kim3@tpu.ru

Никита Валерьевич Абрамов, аспирант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; nva12@tpu.ru

Александр Сергеевич Заворин, доктор технических наук, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; zavorin@tpu.ru

Станислав Алексеевич Пузырев, магистрант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; sap34@tpu.ru

Поступила в редакцию: 02.11.2024
Поступила после рецензирования: 07.11.2024
Принята к публикации: 11.11.2024

REFERENCES

1. *BP Statistical Review of World Energy – 2021*. BP p.l.c. 2021. Available at: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-global-insights.pdf (accessed 29 October 2024).
2. Glushkov D.O., Matiushenko A.I., Nurpeiis A.E., Zhuikov A.V. An experimental investigation into the fuel oil-free start-up of a coal-fired boiler by the main solid fossil fuel with additives of brown coal, biomass., and charcoal for ignition enhancement. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol. 223, 106986. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106986.
3. Chang J., Wang X., Zhou Z., Chen H., Niu Y. CFD modeling of hydrodynamics, combustion, and NOx emission in a tangentially fired pulverized-coal boiler at low load operating conditions. *Advanced Powder Technology*, 2021, vol. 32, no. 2, pp. 290–303. DOI: 10.1016/j.apt.2020.12.008.
4. Ochowiak M., Bielecki Z., Krupińska A., Matuszak M., Włodarczak S., Bielecki M., Choiński D., Smyła J., Jagiełło K. Pulverized coal-fired boilers: future directions of scientific research. *Energies*, 2023, vol. 16, no. 2, pp. 935. DOI: 10.3390/en16020567.
5. Jeon M., Lee E., Kim M., Jegal H., Park S., Chi J.H. Nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N_2O) emissions during selective non-catalytic reduction and selective catalytic reduction processes in a pulverized coal/ammonia co-fired boiler. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11 (2), 109398. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109398.

6. Alekhnovich A.N. *Reconstruction and new boilers of domestic thermal power plants*. Vologda, Infra-Engineering Publ., 2022. 320 p. (In Russ.)
7. ITS 38-2022. *Combustion of fuel in large installations for energy production: information and technical handbook on best available techniques*. Moscow, Bureau of NDT Publ., 2022. 275 p. (In Russ.)
8. Gil A.V., Zavorin A.S., Koksharev O.M., Vorontsova E.S. Numerical study of the effect of excess primary air on combustion processes in the furnace chamber of a power boiler with multi-channel vortex burners. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, pp. 18–27. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2020/9/2801.
9. Alekhnovich A.N. *Air and fuel distribution to boiler burners*. Vologda, Infra-Engineering Publ., 2023. 128 p. (In Russ.)
10. Shulman V.L., Ryzhkov A.F., Bogatova T.F. *Development of furnace technologies in Russian energy*. Ed. by B.V. Berg. Yekaterinburg, Ural University Publ. House, 2016. 504 p. (In Russ.)
11. Choi C.R., Kim C.N. Numerical investigation on the flow, combustion, and NOx emission characteristics in a 500MWe tangentially fired pulverized-coal boiler. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 9, pp. 1720–1731. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.001.
12. Belosevic S., Sijercic M., Oka S., Tucakovic D. Three-dimensional modeling of utility boiler pulverized coal tangentially fired furnace. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, vol. 49, no. 19, pp. 3371–3378. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.03.022.
13. Fan J., Qian L., Ma Y., Sun P., Cen K. Computational modeling of pulverized coal combustion processes in tangentially fired furnaces. *Chemical Engineering Journal*, 2001, vol. 81, no. 1, pp. 261–269. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00212-6.
14. Chen S., He B., He D., Cao Y., Ding G., Liu X. Numerical investigations on different tangential arrangements of burners for a 600 MW utility boiler. *Energy*, 2017, vol.122, pp. 287–300. DOI: 10.1016/j.energy.2017.01.093.
15. Gil A.V., Maltsev K.I., Abramov N.V., Zavorin A.S., Starchenko A.V. Combustion in a chamber furnace with a tangentially swirling vortex. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 7–16. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4475. (In Russ.)
16. Gomez A., Fueyo N., Diez L.I. Modelling and simulation of fluid flow and heat transfer in the convective zone of a power-generation boiler. *Applied Thermal Engineering*, 2008, vol. 28, no. 5, pp. 532–546. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.04.019.
17. Modlinski N. Computational modeling of a utility boiler tangentially-fired furnace retrofitted with swirl burners. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 11, pp. 1601–1608. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.06.008.
18. Li Y., Fan W. Effect of char gasification on NOx formation process in the deep air-staged combustion in a 20kW down flame furnace. *Applied Energy*, 2016, vol. 164, pp. 258–267. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.11.048.
19. Zhang X., Zhou J., Sun S., Sun R., Qin M. Numerical investigation of low NO_x combustion strategies in tangentially-fired coal boilers. *Fuel*, 2015, vol. 142, pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.026.
20. Ma L., Fang Q., Tan P., Zhang C., Chen G., Lv D. Effect of the separated overfire air location on the combustion optimization and NOx reduction of a 600MWe FW down-fired utility boiler with a novel combustion system. *Applied Energy*, 2016, vol. 180, pp. 104–115. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.102.
21. Ma L., Yu S., Fang Q., Zhang C., Chen G. Effect of separated over-fire air angle on combustion and NOx emissions in a down-fired utility boiler with a novel combustion system. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, vol. 138, pp. 57–66. DOI: 10.1016/j.psep.2020.03.005.
22. Rawlins B.T., Laubscher R., Rousseau P. A fast thermal non-equilibrium eulerian-eulerian numerical simulation methodology of a pulverised fuel combustor. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, vol. 41, pp. 101842. DOI: 10.1016/j.tsep.2023.101842.
23. Li Z., Yi Q., Zhang Y., Zhou H., Zhao Y., Huang Y. Numerical study and design strategy for a low emission coke oven system using oxy-fuel combustion of coke oven gas. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 252, pp. 119656. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119656.
24. Jin W., Si F., Cao Y., Ma H., Wang Y. Numerical optimization of separated overfire air distribution for air staged combustion in a 1000 MW coal-fired boiler considering the corrosion hazard to water walls. *Fuel*, 2022, vol. 309, pp. 122022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122022.
25. Winter F., Wartha C., Löffler G., Hofbauer H. The NO and N_2O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, vol. 26, no. 2, pp. 3325–3334. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80180-9.
26. Vizgavljust N.V., Starchenko A.V., Gil A.V., Taylasheva T.S. The processes of formation of nitrogen oxides in the boiler furnace BKZ 320-140. *EPJ Web of Conferences*, 2015, vol. 82, pp. 01040. DOI: 10.1051/epjconf/20158201040.
27. Liu G., Chen Z., Li Z., Li G., Zong Q. Numerical simulations of flow, combustion characteristics, and NOx emission for down-fired boiler with different arch-supplied over-fire air ratios. *Applied Thermal Engineering*, 2015, vol. 75, pp.1034–1045. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.10.062.

28. Wu Y., Wen Z., Shen Y., Fang Q., Zhang C., Chen G. Effects of over fire air on the combustion and NOx emission characteristics of a 600 MW opposed swirling fired boiler. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 512–515, pp. 2135–2142. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.2135.

Information about the authors

Andrey V. Gil, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; angil@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-6816-7876
Kirill I. Maltsev, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; kim3@tpu.ru
Nikita V. Abramov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; nva12@tpu.ru
Alexander S. Zavorin, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; zavorin@tpu.ru
Stanislav A. Puzyrev, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; sap34@tpu.ru

Received: 02.11.2024
Revised: 07.11.2024
Accepted: 11.11.2024

УДК 556.3.01
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4743
Шифр специальности ВАК: 1.6.6

Связь химического и изотопного состава природных вод с новейшей тектонической структурой в районе оз. Глубокое (Московская область)

С.А. Глухова[1]✉, Н.А. Харитонова[1,2], А.В. Ермаков[1,3]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва
[2] Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, г. Владивосток
[3] Геологический институт Российской академии наук, Россия, г. Москва

✉koval.sa95@yandex.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Установление взаимосвязи между тектоникой и гидрогеологическими условиями является сложной задачей, для решения которой необходимо использовать комплексный подход. В статье рассматриваются геохимические особенности подземных вод, формирующихся на западе Московской области в районе озера Глубокое, приуроченного к так называемой Тростенской впадине. ***Целью*** работы является выявление изотопно-химических особенностей подземных вод, обусловленных влиянием новейшей тектонической структуры района. ***Методы.*** Мониторинг химического состава природных вод проводился с использованием метода ионной хроматографии на высокоэффективном ионном жидкостном хроматографе LC-20 и методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 x. Содержания стабильных изотопов кислорода ($\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$) и водорода (δD) определялись методом лазерной спектроскопии по затуханию света с кольцевой многоходовой кюветой на анализаторе Picarro L2140i. ***Результаты и выводы.*** Проведенные исследования показали, что подземные воды подольско-мячковского водоносного комплекса в области развития Тростенской впадины характеризуются повышенной минерализацией, а также более высоким содержанием гидрокарбонатов и кальция, по сравнению с подземными водами, распространенными в периферийных частях области исследования. В пределах изучаемой структуры зафиксированы более высокие содержания микрокомпонентов (стронций, барий, скандий, рубидий и др.) Также к Тростенской впадине приурочены подземные воды, характеризующиеся более тяжелым изотопным составом ($\delta^{18}O$, δD, $\delta^{17}O$). Данные по отношению $\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$ и $\delta^{17}O$ в природных водах получены впервые для изучаемой территории. Вероятно, подземные воды в центральной и северо-западной части области исследования имеют более тяжелый сформированный изотопный состав, обусловленный поступлением вод в постледниковый период. Выявленная площадная неоднородность геохимического состава позволила установить влияние Тростенской впадины на формирование химического и изотопного состава подземных вод.

Ключевые слова: изотопный и химический состав, подземные воды, озеро Глубокое, современная тектоническая структура, Московский артезианский бассейн

Благодарности: Выражаем благодарность организациям, предоставившим возможность выполнить отбор проб подземных вод на водозаборах, лабораториям ФГБУН «Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук» и ФГБУН «Геологический институт Российской академии наук», а также сотрудникам Гидробиологической станции «Глубокое озеро».

Для цитирования: Глухова С.А., Харитонова Н.А., Ермаков А.В. Связь химического и изотопного состава природных вод с новейшей тектонической структурой в районе оз. Глубокое (Московская область) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 173–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4743

UDC 556.3.01
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4743

Relationship between the chemical and isotopic composition of natural waters and the newest tectonic structure in the area of Lake Glubokoe (Moscow region)

S.A. Glukhova[1]✉, N.A. Kharitonova[1,2], A.V. Ermakov[1,3]

[1] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*
[2] *Far Eastern Geological Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*
[3] *Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

✉koval.sa95@yandex.ru

Abstract. ***Relevance.*** The tectonic factor affects the hydrogeological conditions. To assess the tectonics impact on hydrogeological conditions, it is necessary to use an integrated approach. The article considers the hydrogeochemical features of groundwater formed in the area of Lake Glubokoe in the Moscow region, confined to the so-called Trostenskaya depression. ***Aim.*** To identify the isotope-chemical characteristics of groundwater due to the effect of the latest tectonic structure of the area. ***Methods.*** The chemical composition of natural waters was monitored using ion chromatography on a high-performance ion liquid chromatograph LC-20 and inductively coupled plasma mass spectrometry on an Agilent 7700 x spectrometer. The contents of stable isotopes of oxygen ($\delta^{17}O$ and $\delta^{18}O$) and hydrogen (δD) were determined by laser light attenuation spectroscopy with an annular multi-pass cuvette on a Picarro L2140i analyzer. ***Results and conclusions.*** The groundwater of the Podolsk-Myachkovsky aquifer complex in the area of development of the Trostenskaya depression is characterized by increased mineralization, as well as a higher content of bicarbonates and calcium, compared to groundwater common in the peripheral parts of the research area. Higher concentrations of micro-components (strontium, barium, scandium, rubidium, etc.) were recorded within the studied structure. Groundwater characterized by a heavier isotopic composition ($\delta^{18}O$, δD, $\delta^{17}O$) is also confined to the Trostenskaya depression. Data on the ratio of $\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$ and $\delta^{17}O$ in natural waters were obtained for the first time for the studied area. It is likely that groundwater in the central and northwestern parts of the study area has a heavier formed isotopic composition due to the inflow of water in the postglacial period.

Keywords: isotopic and chemical composition, groundwater, Glubokoe Lake, modern tectonic structure, Moscow Artesian basin

Acknowledgements: We express our gratitude to the organizations that provided the opportunity to conduct groundwater sampling at water intakes, the laboratories of the Far Eastern Geological Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences and the Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, as well as the Hydrobiological station «Lake Glubokoe».

For citation: Glukhova S.A., Kharitonova N.A., Ermakov A.V. Relationship between the chemical and isotopic composition of natural waters and the newest tectonic structure in the area of Lake Glubokoe (Moscow region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 173–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4743

Введение

Тектонический фактор оказывает влияние на гидрогеологические условия региона. Формирование разломов приводит к изменению фильтрационных свойств водовмещающих и водоупорных отложений. при этом одни разрывные нарушения могут выступать в качестве областей повышенной проницаемости. а другие – играть роль экранов на пути фильтрации подземных вод [1–3]. Установление взаимосвязи между тектоникой и гидрогеологическими условиями является сложной задачей, для решения которой необходимо использовать комплексный подход. Так, например, для анализа условий формирования подземных вод, приуроченных к антиклинали на юго-западе Франции. была разработана программа. включающая бурение, измерения уровня подземных вод, гидрогеохимический анализ и петрофизические исследования [4].

В данной статье рассмотрены геохимические условия подземных вод, циркулирующих в области развития новейшей тектонической структуры – Тростенской впадины. Предыдущие исследования выявили локальную куполообразную пьезометрическую поверхность подольско-мячковского водоносного комплекса (C_2pd-mc) на западе Московской области, центральная часть поверхности кото-

рой пространственно совпадает с вытянутой заболоченной впадиной [5]. Результаты морфоструктурного и геолого-структурного анализов показали, что впадина может иметь тектоническое происхождение. Ограничение впадины разрывными нарушениями. S-образная форма. кулисообразное строение и асимметрия бортов указывают на то, что впадина может быть образована в условиях присдвигового раздвига. При помощи метода математического моделирования показано, что формирование куполообразной пьезометрической поверхности возможно только за счет наличия зоны повышенной проницаемости келловей-кимериджского водоупорного комплекса (J_2k-km), отделяющего подольско-мячковский водоносный комплекс (C_2pd-mc) от вышезалегающих водоносных горизонтов четвертичных отложений (Q_{I-IV}) и волжско-мелового горизонта (J_3v-K_1). Таким образом, установлено, что образование Тростенской впадины могло привести к формированию «гидрогеологического окна», обуславливающего наличие локальной области питания подземных вод.

Определение области питания также возможно на основе изотопного анализа природных вод, который широко используется для решения подобных задач [6–13]. Таким образом, основной *целью* работы является выявление изотопно-химических особенностей подземных вод, обусловленных влиянием новейшей тектонической структуры района.

Материалы и методы исследования

Мониторинговые исследования природных вод района исследования были проведены в 2022–2023 гг. Всего было отобрано 24 пробы подземных вод подольско-мячковского водоносного комплекса (C_2pd-mc), 12 проб подземных вод четвертичного водоносного комплекса (Q_{I-IV}), 7 проб из поверхностных водных объектов (Рузское и Озернинское вдхр., оз. Глубокое, р. Москва) и 1 проба атмосферных осадков (снег) (рис. 1). Для проб был определен химический (52 компонента) и изотопный ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$ и $\delta^{17}O$) составы.

Химический анализ был выполнен в Лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН. Определение содержания макрокомпонентов выполнено методом ионной хроматографии на высокоэффективном ионном жидкостном хроматографе LC-20 (Shimadzu, Япония). Определение содержание микрокомпонентов, включая редкоземельные элементы, выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 x (Agilent Techn., США).

Изотопный состав определялся методом лазерной спектроскопии по затуханию света с кольцевой многоходовой кюветой на анализаторе Picarro L2140i в лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН.

Дополнительно для анализа состава природных вод в районе исследования была использована фондовая информация, полученная при проведении геологоразведочных работ с целью оценки запасов подземных вод, а также результаты проведения геолого-экологических исследований и гидрогеологического, инженерно-геологического и геоэкологического картографирования масштаба 1:200000 на территории листов N-37-I, II и O-37-XXXII (Московская и Тверская области РФ), выполненных «Геоцентр-Москва» в 1999 г. На основании результатов гидрогеохимического опробования подземных вод при проведении картографирования была построена карта изменения сухого остатка для объединенного каширско-мячковского (C_2pd-mc+ks) и четвертичного (Q_{I-IV}) водоносных комплексов. Следует отметить, что в пределах района исследования подольско-мячковский (C_2pd-mc) и каширский (C_2ks) водоносные комплексы имеют схожий химический состав подземных вод. Также в пределах данного района в основном эксплуатируется подольско-мячковский водоносный комплекс, что позволяет использовать полученные результаты для характеристики химического состава исследуемого водоносного комплекса.

Результаты исследования и их обсуждения

Макрокомпонентный состав. По результатам гидрогеохимического опробования, а также анализа фондовых материалов, в районе исследования подземные воды подольско-мячковского водоносного комплекса (C_2pd-mc) преимущественно гидрокарбонатные магниево-кальциевые, пресные с минерализацией 441–631 мг/л (табл. 1). Пробы, отобранные в области развития Тростенской впадины характеризуются значениями минерализации 512–631 мг/л при среднем 560 мг/л. Содержание гидрокарбонатов изменяется от 388 до 458 мг/л, при среднем 416 мг/л. Содержание кальция составило 72,8–114,0 мг/л (при среднем 89,2 мг/л), магния – 24,3–35,8 мг/л (при среднем 26,3 мг/л). По направлению движения подземных вод к долине р. Москвы значения минерализации снижаются до 441–502 мг/л, при среднем 469 мг/л. Также отмечаются более низкие значения содержания гидрокарбонатов 315–355 мг/л (при среднем 338 мг/л), кальция от 73,9 до 87,2 мг/л (при среднем 78,3 мг/л) и магния 17,7–22,0 мг/л (среднее – 21,2 мг/л) (рис. 1). В восточном направлении в районе г. Истры минерализация подземных вод составила 494 мг/л, содержание гидрокарбонатов – 354 мг/л и кальция – 64,1 мг/л, что также ниже значений, полученных в области развития структуры. Содержание магния на востоке в количестве 31,6 мг/л несколько выше среднего значения для центральной части впадины. Северо-западнее структуры минерализация под-

земных вод составляет 557–591 мг/л, что близко к значениям в центральной части Тростенской впадины. Содержание гидрокарбонатов в количестве 409–432 мг/л, кальция 90,8–96,2 мг/л и магния 23,1–33,0 мг/л также близко со значениями, полученными в центральной части области развития Тростенской впадины. В юго-восточном направлении в районе г. Звенигорода минерализация подземных вод составила 610 мг/л. Следует отметить, что подземные воды в данной пробе характеризуются гидрокарбонатным кальциево-магниевым составом и отличаются по катионному составу от остальных проб в районе исследования, что, возможно, связано с высоким содержанием доломита в водовмещающих отложениях, на что также указывает высокое содержание магния в количестве 52,9 мг/л [14].

Анализ карты изменения сухого остатка в подземных водах каширско-мячковского (C_2pd-mc+ks) водоносного комплекса, полученной на основании результатов картографирования масштаба 1:200000 (Отчет о проведении геолого-экологических исследований…, «Геоцентр-Москва», 1999), показывает, что в районе развития Тростенской впадины выделяется область со значениями 424–460 мг/л, при этом севернее и южнее выделяются области с более низкими значениями сухого остатка 280–340 и 262–358 мг/л соответственно. Северо-западнее отмечаются области со значениями сухого остатка 410–496 мг/л, близкие со значениями в центральной части структуры. Восточнее изучаемой структуры, в районе г. Истры, отмечается область со значениями 376–456 мг/л, снижаясь до значения 318 мг/л в районе Истринского вдхр. На юго-востоке района исследования, около г. Звенигорода, отмечено единичное значение 538 мг/л, относительно повышенное по сравнению с центральной частью структуры.

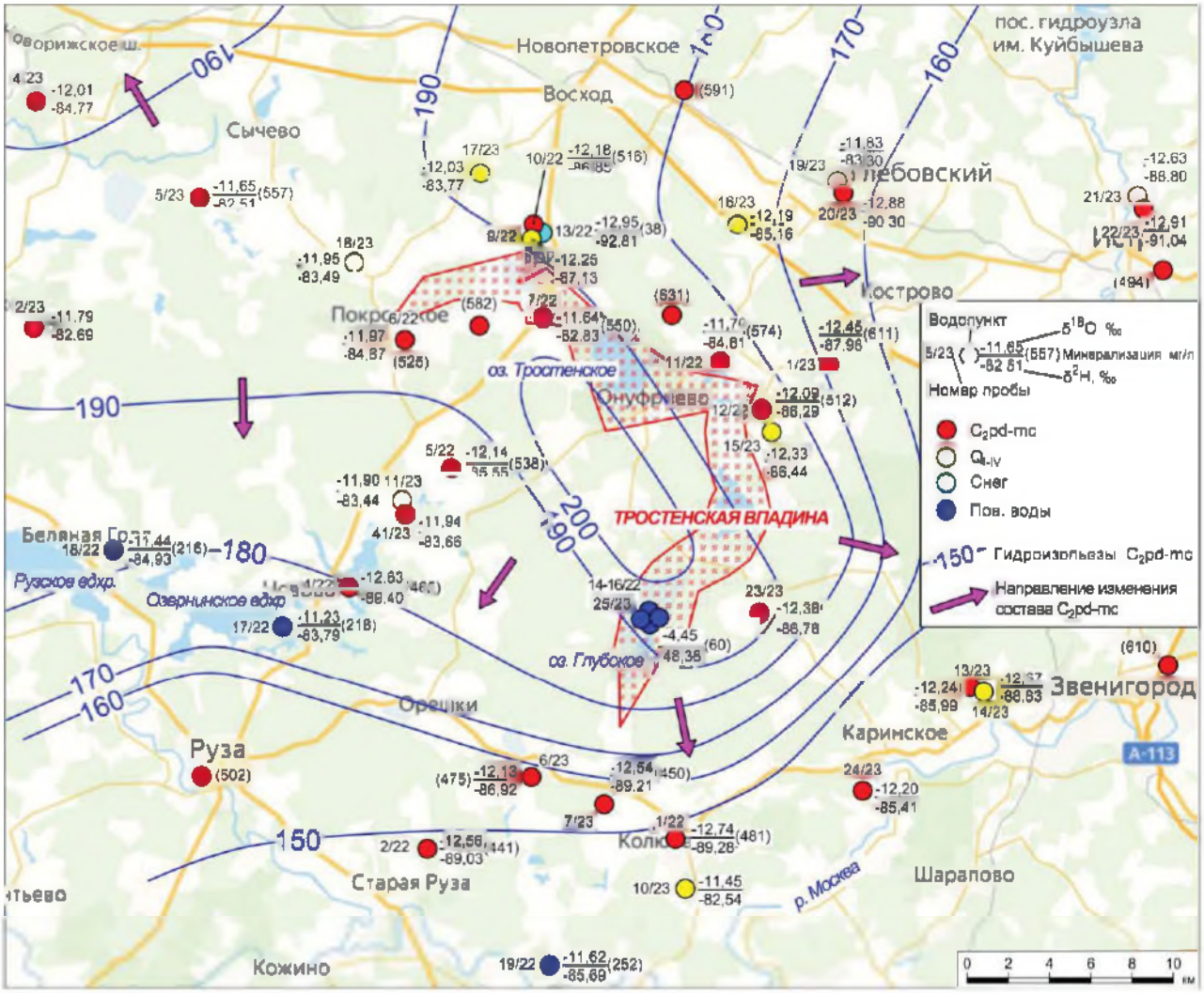


Рис. 1. Схема отбора проб природных вод с результатами опробования
Fig. 1. Map showing natural water sampling with the results of testing

Таблица 1. *Химический состав природных вод в районе Тростенской впадины, мг/л*

Table 1. *Chemical composition of natural waters in the area of the Trostenskaya depression, mg/l*

№ пробы sample no.	Место отбора проб Sampling location	M	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	F^-	Li^+
Подольско-мячковский водоносный комплекс/Podolsko-Myachkovsky aquifer complex (C_2pd-mc)														
1/22	п. Колюбакино Kolyubakino village	481	79,3	21,9	5,9	2,6	355	9,7	2,0	<0,5	4,0	0,3	<0,3	<0,01
2/22	д. Глухово/Glukhovo village	441	74,6	17,7	6,5	1,9	330	3,6	1,0	3,0	2,6	<0,1	<0,3	<0,01
4/22	д. Нововолково Novovolkovo village	465	73,9	21,3	8,3	3,7	345	9,0	1,5	<0,5	0,8	0,5	<0,3	<0,01
5/22	д. Михайловское Mikhailovskoe village	538	82,8	25,2	11,5	3,9	404	7,5	0,9	<0,5	1,9	<0,1	<0,3	<0,01
6/22	с. Покровское Pokrovskoe village	525	83,5	25,0	8,5	3,1	391	10,1	1,3	<0,5	0,8	<0,1	<0,3	<0,01
7/22	с. Никольское Nikolskoe village	550	88,7	24,8	7,5	3,8	415	2,1	1,3	<0,5	6,2	<0,1	<0,3	<0,01
10/22	д. Мамошино Mamoshino village	516	76,8	24,3	12,7	3,8	388	3,3	1,7	<0,5	3,8	0,1	0,8	<0,01
11/22	ЗАО «Мансуровское карьероуправление» CJSC Mansurovskoe karieroypravlenie	574	96,5	25,2	7,7	3,3	430	<0,1	9,1	2,6	<0,1	<0,1	<0,3	<0,01
12/22	д. Петрово/Petrovo village	512	72,8	26,5	13,1	4,5	389	1,0	3,5	<0,5	<0,1	0,7	<0,3	0,02
–	*ООО «Газпром»/Gazprom LLC	611	87,2	35,8	9,9	5,4	451	16,0	4,3	0,0	0,6	<0,4	0,9	0,03
–	*СНТ «Совет»/SNT «Sovet»	557	96,2	23,1	7,4	2,5	409	14,0	3,2	0,0	0,6	0,5	0,8	0,01
–	*ЗАО «Богаевский карьер» Bogaevsky Quarry CJSC	475	80,0	22,0	4,1	1,7	350	12,0	4,0	<0,01	<1	<0,1	–	0,01
–	*ООО «ОКНСМ»/OKNSM LLC	450	74,8	21,9	6,0	1,4	315	25,1	5,1	0,0	0,3	0,1	0,3	0,01
–	*ООО «РотаК»/RotaK LLC	579	91,0	33,0	5,5	-	409	26,0	13,0	0,0	1,2	–	0,4	0,01
–	*г. Руза/Ruza	502	87,2	22,5	7,8	1,8	336	29,6	16,7	0,1	0,6	0,2	–	0,01
–	*ООО «Белая Руза»/Belaya Ruza LLC	582	100,2	24,3	10,5	3,3	415	19,3	7,1	0,0	1,9	0,5	0,3	0,01
–	*ЗАО «Компания «Нутритек» CJSC Nutritek Company	494	64,1	31,6	8,0	8,4	354	20,0	4,3	<0,02	<2	0,1	1,1	0,05
–	*ФГУП Пансионат «Звенигородский» УД РАН FSUE Pension «Zvenigorodsky» UD RAS	610	71,1	52,9	10,0	2,9	427	27,2	16,5	0,0	2,4	–	0,4	0,01
–	*КП «Приозерье» KP «Priozerye»	631	114,0	26,0	6,6	2,7	458	12,8	9,2	0,0	0,5	0,9	0,3	0,01
–	*ОАО «РЖД» JSC Russian Railways	591	90,8	23,6	18,0	3,0	432	20,0	1,5	<0,02	<0,6	0,6	0,5	–
Поверхностные воды/Surface waters														
13/22	Снег/Snow	38	4,3	0,6	3,3	1,4	21	0,9	2,8	<0,5	1,2	1,0	<0,3	<0,01
14/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	60	9,0	2,6	1,6	1,1	41	2,7	1,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,3	<0,01
15/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	63	9,2	2,6	1,9	1,0	41	3,2	1,4	<0,5	1,5	0,1	<0,3	<0,01
16/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	62	9,1	2,6	2,0	1,1	41	2,9	1,5	<0,5	0,5	0,1	<0,3	<0,01
17/22	Озернинское вдхр. Ozerninskoe reservoir	218	36,1	8,4	6,9	1,8	145	7,4	11,0	<0,5	0,9	<0,1	<0,3	<0,01
18/22	Рузское вдхр. Ruzskoe reservoir	216	34,4	9,1	5,7	2,1	146	6,8	8,0	<0,5	2,4	0,2	<0,3	<0,01
19/22	р. Москва/Moscow River	252	41,1	10,0	8,0	1,8	166	9,7	12,1	<0,5	1,9	0,3	<0,3	<0,01

Примечание/Note: «» на основании фондовых материалов ФГБУ «Росгеолфонд»/based on the stock materials of the Federal State Budgetary Institution Rosgeolfond.*

Анализ карты позволяет выявить закономерности, подобные ранее полученному результату гидрогеохимического опробования и анализа фондовых материалов. Повышенные значения сухого остатка согласуются с положением Тростенской впадины и с ранее полученной куполообразной пьезометрической поверхностью подольско-мячковского водоносного комплекса в районе исследования (рис. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что по результатам макрокомпонентного анализа подземные воды подольско-мячковского водоносного комплекса в центральной части Тростенской впадины и север-северо-западнее нее характеризуются

относительно повышенной минерализацией и более высоким содержанием гидрокарбонатов и кальция, по сравнению с подземными водами, распространенными в периферийных частях.

Анализ карты изменения сухого остатка в родниках и колодцах, полученной на основании результатов картографирования масштаба 1:200000 (Отчет о проведении геолого-экологических исследований…, «Геоцентр-Москва», 1999) показывает, что значения показателя изменяются от 314 до 986 мг/л. В северной части Тростенской впадины значения сухого остатка изменяются от 440 до 502 мг/л, а в центральной и южной – от 590 до 710 мг/л. Следовательно, формирование более минерализованных подземных вод подольско-мячковского водоносного комплекса в районе структуры по сравнению с периферийной частью возможно за счет перетока подземных вод из вышезалегающего четвертичного водоносного комплекса через разделяющий келловей-кимериджский водоупорный горизонт.

По результатам опробования поверхностных водных объектов р. Москвы, Озернинского и Рузского вдхр. и оз. Глубокое воды по химическому составу гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Однако поверхностные воды р. Москвы, Озернинского и Рузского вдхр. характеризуются минерализацией 215–251 мг/л, а поверхностные воды оз. Глубокое имеют минерализацию 56–62 мг/л, что в свою очередь может свидетельствовать о том, что роль подземного питания при формировании оз. Глубокое значительно ниже, чем в других водных объектах. Вероятно, состав поверхностных вод оз. Глубокое формируется в основном за счет атмосферных осадков. Результаты опробования снега показывают, что по химическому составу воды гидрокарбонатные натриево-кальциевые с минерализацией 37 мг/л.

Микрокомпонентный состав. Анализ содержания микрокомпонентов в подземных водах подольско-мячковского водоносного комплекса показывает, что по ряду компонентов наблюдаются относительно повышенные значения в центральной части района исследования по сравнению с периферией. Так, например, концентрация стронция в центральной части составляет 567–746 мг/л, в северо-западной и южной части отмечаются относительно низкие значения 148–398 мкг/л. Подобные закономерности также отмечаются по скандию, барию, рубидию, цезию, лантану, самарию, европию и гадолинию [14].

Таким образом, можно отметить, что в центральной части района исследования, в области развития Тростенской впадины, и северо-западнее нее отмечаются более высокие содержания микрокомпонентов, чем на прилегающей территории.

Изотопный состав. Результаты анализа изотопного состава показывают, что значение $\delta^{18}O$ в подземных водах подольско-мячковского водоносного комплекса в пределах области исследования изменяется от –12,91 до –11,64 ‰. Воды, характеризующиеся более тяжелым изотопным составом, отмечаются в северной части Тростенской впадины (от –11,64 до –11,70 ‰) и северо-западнее ее (от –11,65 до –11,79 ‰) (табл. 2, рис. 1, 2) [14].

Значение $\delta^{2}H$ в подземных водах подольско-мячковского водоносного комплекса в районе исследования изменяется от –91,04 до –82,51 ‰. Также подобно распределению величины $\delta^{18}O$ воды с более тяжелым изотопным составом отмечаются в северной части Тростенской впадины (–82,83 ‰) и в северо-западной части района исследования (от –82,69 до –82,51 ‰).

Благодаря недавним аналитическим достижениям в области измерения малых содержаний изотопа кислорода-17 $\delta^{17}O$ стал использоваться в качестве нового трассера в исследованиях по региональной гидрологии и поверхностной гидрологии, климата и палеоклиматологии. Небольшие вариации в соотношении $^{17}O/^{18}O$ могут быть результатом термодинамического и кинетического фракционирования [15]. Параметр $\Delta^{17}O$ дает информацию о переносе влаги, а также относительной влажности и скорости ветра в области источника влаги [16]. Этот параметр очень чувствителен к относительной влажности и менее чувствителен к температуре и рэлеевской дистилляции во время переноса влаги и выпадения осадков. Основной сферой применения данного маркера является изучение изменений относительной влажности в области источника влаги. По результатам опробования значение $\delta^{17}O$ в подземных водах в районе исследования изменяется от –6,82 до –6,13 ‰, повторяя поведение, отмеченное для $\delta^{18}O$ (табл. 2, рис. 2).

Можно сделать вывод, что к северной части Тростенской впадины приурочены подземные воды, характеризующиеся более тяжелым изотопным составом ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, $\delta^{17}O$), чем на прилегающей территории. Облегчение изотопного состава происходит в соответствии с направлением движения подземных вод (на юг к р. Москве и на восток, юго-восток к г. Истре, г. Москве) (рис. 1). Можно предположить, что облегчение изотопного состава на периферии связано с прохладным климатом ледникового периода московского возраста. В то время как в центральной и северо-западной части в постледниковый период происходит поступление подземных вод с более тяжелым изотопным отношением в области развития Тростенской впадины.

Полученные результаты изотопного состава подземных и поверхностных вод сопоставимы с данными опробования, выполненного на территории центральной части Московского артезианского бассейна.

Таблица 2. *Изотопный состав подземных и поверхностных вод в районе исследования, ‰*

Table 2. *Isotopic composition of groundwater and surface waters in the study area, ‰*

№ пробы Sample no.	Место отбора проб/Sampling location	$\delta^{17}O$	$\delta^{18}O$	$\delta^{2}H$
	Поверхностные воды/Surface waters			
13/22	Снег/Snow	–6,81	–12,95	–92,81
14/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	–2,32	–4,45	–48,36
15/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	–2,44	–4,65	–49,22
16/22	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	–2,33	–4,44	–48,18
25/23	оз. Глубокое/Lake Glubokoe	–2,37	–4,50	–48,83
17/22	Озернинское вдхр./Ozerninskoe reservoir	–5,92	–11,23	–83,79
18/22	Рузское вдхр./Ruzskoe reservoir	–6,02	–11,44	–84,93
19/22	р. Москва/Moscow River	–6,10	–11,62	–85,69
	Четвертичный водоносный комплекс/Quaternary aquifer complex (Q_{I-IV})			
9/22	д. Мамошино/Mamoshino village	–6,46	–12,25	–87,13
10/23	д. Крюково/Kryukovo village	–6,01	–11,45	–82,54
11/23	д. Старо/Staro village	–6,24	–11,90	–83,44
14/23	СНТ «Лесной поселок»/SNT «Lesnoy poselok»	–6,68	–12,67	–88,83
15/23	СНТ «Каскад Плюс»/SNT «Cascade Plus»	–6,49	–12,33	–86,44
16/23	п. Хуторки/Khytorki village	–6,41	–12,19	–85,16
17/23	с. Рождествено/Rozhdestveno village	–6,32	–12,03	–83,77
18/23	д. Ивойлово/Ivoylovo village	–6,29	–11,95	–83,49
19/23	СНТ «Осинки»/SNT «Osinki»	–6,23	–11,83	–83,30
21/23	д. Андреевское (го. Истра)/Andreevskoe village (Istra)	–6,66	–12,63	–88,80
	Подольско-мячковский водоносный комплекс/Podolsko-Myachkovsky aquifer complex (C_2pd-mc)			
1/22	п. Колюбакино/Kolyubakino village	–6,75	–12,74	–89,28
2/22	д. Глухово/Glukhovo village	–6,63	–12,56	–89,03
4/22	д. Нововолково/Novovolkovo village	–6,66	–12,63	–89,40
5/22	д. Михайловское/Mikhailovskoe village	–6,44	–12,14	–85,55
6/22	с. Покровское/Pokrovskoe village	–6,30	–11,97	–84,67
7/22	с. Никольское/Nikolskoe village	–6,13	–11,64	–82,83
10/22	д. Мамошино/Mamoshino village	–6,41	–12,18	–86,85
11/22	ЗАО «Мансуровское карьероуправление» CJSC Mansurovskoe karieroypravlenie	–6,14	–11,70	–84,81
12/22	д. Петрово/Petrovo village	–6,35	–12,09	–86,29
1/23	ООО «Газпром»/Gazprom LLC	–6,55	–12,45	–87,98
2/23	д. Судниково/Sudnikovo village	–6,20	–11,79	–82,69
4/23	д. Нелидово/Nelidovo village	–6,31	–12,01	–84,77
5/23	СНТ «Совет»/SNT «Sovet»	–6,13	–11,65	–82,51
6/23	ЗАО «Богаевский карьер»/Bogaevsky Quarry CJSC	–6,39	–12,13	–86,92
7/23	ООО «ОКНСМ»/OKNSM LLC	–6,58	–12,54	–89,21
13/23	СНТ «Лесной поселок»/SNT «Lesnoy poselok»	–6,47	–12,24	–85,99
20/23	СНТ «Осинки»/SNT «Osinki»	–6,78	–12,88	–90,30
22/23	д. Андреевское (го. Истра)/Andreevskoe village (Istra)	–6,82	–12,91	–91,04
23/23	с. Андреевское/Andreevskoe village	–6,53	–12,38	–86,76
24/23	д. Улитино/Ulitino village	–6,44	–12,20	–85,41
41/23	д. Старо/Staro village	–6,31	–11,94	–83,66

Так, в районе Звенигородской биологической станции им. С.Н. Скадовского, расположенной в юго-восточной части области исследования, значение $\delta^{18}O$ для грунтовых, напорных вод и вод р. Москвы изменяется от –13 до –11 ‰, для $\delta^{2}H$ – от –90 до –83 ‰ [17]. По результатам опробования на участке в районе г. Кашина (Тверская область), на расстоянии около 180 км северо-восточнее Тростенской впадины, значение $\delta^{2}H$ и $\delta^{18}O$ в подземных водах четвертичного водоносного горизонта составило –81 и –11,3 ‰ соответственно. В средне- и верхнекаменноугольных отложениях, опробованных до глубины 168 м, содержание $\delta^{2}H$ изменяется от –81 до –92 ‰, $\delta^{18}O$ – от –11,5 до –12,0 ‰ [18].

Для четвертичного водоносного комплекса (Q_{I-IV}) по результатам опробования значение $\delta^{18}O$ изменяется от –12,67 до –11,45 ‰, $\delta^{2}H$ – от –88,83 до –82,54 ‰ и $\delta^{17}O$ – от –6,68 до –6,01 ‰. Для поверхностных водных объектов (Озернинское вдхр., Рузское вдхр., р. Москва) отношение $\delta^{18}O$ изменяется от –11,62 до –11,23 ‰, $\delta^{2}H$ – от –85,69 до –83,79 ‰ и $\delta^{17}O$ – от –6,10 до –5,92 ‰. По результатам анализа пробы снега отношение $\delta^{18}O$ от –12,95 ‰, $\delta^{2}H$ –92,81 и $\delta^{17}O$ составило –6,81‰ (табл. 2, рис. 2).

Уравнение линии тренда, полученное для четвертичного водоносного комплекса в районе Тростенской впадины, имеет вид $\delta^{2}H=7{,}29*\delta^{18}O+3{,}3$ (рис. 2).

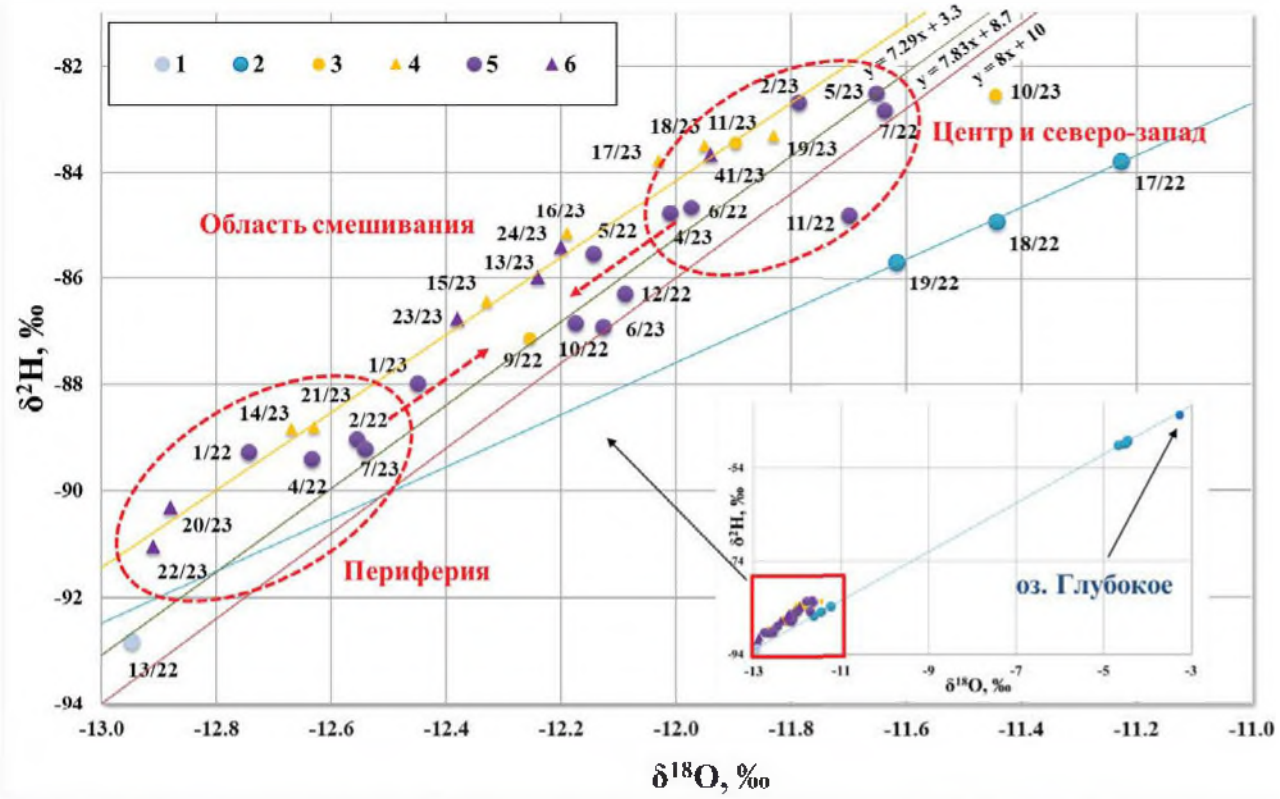


Рис. 2. График зависимости δ^2H от $\delta^{18}O$ в природных водах района исследования [14]: 1 – снег; 2 – поверхностные воды; 3 – четвертичный водоносный комплекс, опробованный в марте 2022 и 2023 гг.; 4 – четвертичный водоносный комплекс, опробованный в июне 2023 г.; 5 – подольско-мячковский водоносный комплекс, опробованный в марте 2022 и 2023 гг.; 6 – подольско-мячковский водоносный комплекс, опробованный в июне 2023 г.

Fig. 2. Graph of the dependence of δ^2H on $\delta^{18}O$ in the natural waters of the study area [14]: 1 – snow; 2 – surface waters; 3 – quaternary aquifer tested in March 2022 and 2023; 4 – quaternary aquifer tested in June 2023; 5 – Podolsk-Myachkovsky aquifer tested in March 2022 and 2023; 6 – Podolsk-Myachkovsky aquifer complex tested in June 2023

По данным [19] локальная линия метеорных вод для осадков в г. Москве в 2017–2018 гг. (для всех исследуемых образцов) имеет вид $\delta^2H=7{,}83*\delta^{18}O+8{,}7$. Результаты анализа атмосферных осадков в г. Москве за 2005–2014 гг. описываются соотношением $\delta^2H=6{,}93*\delta^{18}O+11{,}3$ [20].

В центральной части района исследования в пробе № 41/23 (C_2pd-mc), отобранной в д. Старо, значение $\delta^{18}O$ составляет –11,94 ‰, а в пробе № 11/23 (Q_{I-IV}) –11,90 ‰. Северо-западнее исследуемой структуры содержание $\delta^{18}O$ в пробе № 6/22 (C_2pd-mc) составляет –11,97 ‰, а пробе № 18/23 (Q_{I-IV}) –11,95 ‰. В пределах «области смешивания», изображенной на рис. 2, в пробе № 10/22 значение $\delta^{18}O$ составляет –12,18 ‰, а пробе № 9/22 (Q_{I-IV}) –12,25 ‰. В пробе № 12/22 (C_2pd-mc) значение $\delta^{18}O$ составляет –12,09 ‰, а пробе № 15/23 (Q_{I-IV}) –12,33 ‰. Восточнее в районе г. Истры в пробе № 22/23 (C_2pd-mc) содержание $\delta^{18}O$ составляет –12,91 ‰, а пробе № 21/23 (Q_{I-IV}) –12,63 ‰ (табл. 2, рис. 2). Наибольшая разница в изотопном составе подземных вод между подольско-мячковским и четверичным водоносным комплексом отмечается в периферийной части области исследования и составляет 0,28 ‰, а близкий состав – в районе развития Тростенской впадины и северо-западнее нее (0,02–0,04 ‰).

При проведении исследования [5] был рассмотрен вопрос о генезисе оз. Глубокое и его возможной приуроченности к тектонической структуре. Выдвинуто предположение, что озеро, помимо ледникового происхождения, может иметь также и тектоническое.

По результатам анализа поверхностных вод озера его изотопный состав весьма отличается от состава других поверхностных водных объектов, опробованных в пределах района исследования (р. Москва, Рузское и Озернинское вдхр.). Значение $\delta^{18}O$ изменяется от –4,65 до –4,44 ‰, δ^2H – от –49,22 до –48,18‰ и $\delta^{17}O$ – от –2,44 до –2,32 ‰. Изотопный состав поверхностных вод оз. Глубокое аналогичен по отношению $\delta^{18}O$ и δ^2H составу атмосферных осадков летнего периода, что свидетельствует о преимущественном летнем питании озера [21]. При этом сопоставление результатов опробования оз. Глубокое с результатами опробования оз.

Белое карстового происхождения, расположенного в Рязанской области, показывает идентичный изотопный состав. Сочетание таких признаков, как большая глубина озера (до 32 м), воронкообразная форма и преимущественное питание атмосферными осадками, позволяют предположить, что оз. Глубокое по происхождению может быть отнесено к карстовому типу. Преимущественное питание озера за счет атмосферных осадков подтверждается также результатами измерения электропроводности по глубине озера [22]. Так, за период наблюдений с 2017 по 2018 гг. электропроводность воды изменялась от 86 до 99 мкСм/см в основной толще воды и до 121 мкСм/см у дна, что свидетельствует о низкой величине питания озера за счет подземных вод. Наличие карстового процесса является признаком как современной активности исследуемой тектонической структуры, так и возможных условий ее формирования – присдвигового раздвига.

Заключение

По результатам выполненного анализа подземные воды подольско-мячковского водоносного комплекса в области развития Тростенской впадины характеризуются повышенной минерализацией (512–631 мг/л), а также более высоким содержанием гидрокарбонатов (388–458 мг/л) и кальция (72,8–114,0 мг/л), по сравнению с подземными водами, распространенными в периферийных частях области исследования. В пределах изучаемой структуры зафиксированы более высокие содержания стронция, бария, серы, скандия, рубидия, цезия, лантана, самария и европия, чем на прилегающей территории.

К Тростенской впадине приурочены подземные воды, характеризующиеся более тяжелым изотопным составом ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, $\delta^{17}O$). Так, значение $\delta^{18}O$ составило от –11,64 до –11,70 ‰, $\delta^{2}H$ –82,83 ‰ и $\delta^{17}O$ – от –6,13 до –6,14 ‰. Облегчение изотопного состава происходит в соответствии с направлением движения подземных вод (на юг к р. Москве и на восток, юго-восток к г. Истре, г. Москве). Вероятно, облегчение изотопного состава на периферии связано с прохладным климатом ледникового периода московского возраста. В центральной и северо-западной части в постледниковый период происходит поступление подземных вод с более тяжелым изотопным составом. Наибольшая разница в изотопном составе подземных вод между подольско-мячковским и четверичным водоносным комплексом отмечается в периферийной части области исследования и составляет 0,28 ‰, а близкий состав – в районе развития Тростенской впадины и северо-западнее нее (0,02–0,04 ‰).

Таким образом, выявленная площадная неоднородность гидрогеохимического состава позволила установить влияние Тростенской впадины на формирование химического состава подземных вод в районе исследования.

Схожесть химического состава подземных вод подольско-мячковского водоносного комплекса, распространенных северо-западнее структуры, с составом вод в ее центральной части указывает на возможное развитие исследуемой структуры в северо-западном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивнер Р.Б., Плугина Т.А., Язвин А.Л. Роль разломов в формировании фильтрационных неоднородностей верхнего гидрогеологического этажа // Разведка и охрана недр. – 2003. – № 10. – С. 18–21.
2. Constraining fault-zone hydrogeology through integrated hydrological and geoelectrical analysis / L.B. Ball. S. Ge, J.S. et Caine al. // Hydrogeol. – 2010. – Vol. 18. – P. 1057–1067. DOI: 10.1007/s10040-010-0587-z.
3. Fault zone hydrogeology / V.F. Bense, T., Gleeson S.E. Loveless, O. Bour. J. Scibek // Earth-Science Reviews. – 2013. – Vol. 127. – P. 171–192.
4. Influence of an anticline structure on hydrogeological functioning and aquifer interactions in a multilayered aquifer system: the case of Villagrains-Landiras anticline (Gironde. France) / C. Labat, F. Larroque, B. de Grissac et al. // Hydrogeol. – 2021. – Vol. 29. – P. 1711–1732.
5. Глухова С.А., Пинигин О.В., Расторгуев А.В. Роль присдвиговых структур растяжения в субвертикальной фильтрации водонапорной системы Московского артезианского бассейна // Вестн. Моск. ун-та. – 2023. – Сер. 4. – № 1. – С. 97–109. DOI: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-1-97-109.
6. Лепокурова О.Е., Дребот В.В. Изотопный состав (δ18O, δD, δ13C, δ34S) подземных вод территории Торейских озер (Восточное Забайкалье) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 9. – С. 20–29.
7. Исследование подземных вод в отдельных районах Карелии изотопно-геохимическими методами / И.В. Токарев. Г.С. Бородулина. Е.П. Каюкова. В.А. Поляков, Ю.В. Варнакова. С.В. Жданов. Т.В. Маркова // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2008. – Сер. 7. – № 2. – С. 25–36.
8. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный мир. 2009. – 632 с.
9. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир. 1989. – 590 с.
10. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications / W.G. Mook, J.R. Gat, H.A. Meijer, K. Rozanski, K.J. Froehlich // Unesco. Programa Hidrológico Internacional and Agencia Internacional de Energía Atomica. – Paris. 2001. – P. 117.
11. Kendall C., McDonnell J.J. Isotope tracers in catchment hydrology. – Amsterdam: Elsevier, 1998. – 839 p.

12. Karst recharge areas identified by combined application of isotopes and hydrogeological budget / S. Iacurto, G. Grelle, F.M. de Filippi, G. Sappa // Water. – 2021. DOI: 10.3390/w13141965.
13. Stable isotope evidence on mechanisms and sources of groundwater recharge in quaternary aquifers of Kelantan / M.M.A. Malaysia Khan, K. Raj, A.A.E. Rak et al. // Arab J Geosci. – 2021. – Vol. 14. – P. 1–11.
14. Глухова С.А., Харитонова Н.А. Изотопно-химический состав подземных вод в районе развития новейшей тектонической структуры (Московская область) // Сергеевские чтения. – М.: Геоинфо, 2024. – Вып. 25. – С. 139–141.
15. Angert A., Cappa C.D., DePaolo D.J. Kinetic 17O effects in the hydrologic cycle: indirect evidence and implications // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – Vol. 68. – P. 3487–3495.
16. Vreča P., Kern Z. Use of water isotopes in hydrological processes // Water. – 2020. – Vol. 12. – 2227.
17. Ермаков А.В. Изотопный состав подземных и поверхностных вод района Звенигородской практики // Современная гидрогеология: актуальные вопросы науки, практики и образования: Труды Всероссийской научной конференции с международным участием. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2023. – С. 292–297.
18. О генезисе глубоких подземных вод Московского артезианского бассейна по изотопным данным / Ю.Б. Селецкий, С.Ф. Абрамсон, А.В. Якубовский, Н.В. Исаев // Исследование природных вод изотопными методами. – М.: Наука. 1981. – С. 14–25.
19. Stable isotope composition of precipitation events revealed modern climate variability / Y. Vasil'chuk, J. Chizhova, N. Budantseva, Y. Vystavna // Theor Appl Climatol. – 2022. – Vol. 147. – № 3–4. – P. 1649–1661.
20. Zykin N.N, Tokarev I.V., Vinograd N.A. Monitoring of stable isotopes (δ2H, δ18O) in precipitations of Moscow (Russia): comparison for 2005–2014 and 1970–1979 periods // Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences. – 2021. – Vol. 66. – № 4. – P. 723–733.
21. WaterIsotopes.org. URL: https://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/form_3_1.html (дата обращения 15.01.2024).
22. Современный гидроэкологический режим озера Глубокого / Д.И. Соколов, О.Н. Ерина, М.А. Терёшина, Е.Н. Вилимович // Труды II Всероссийской конференции «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития». – СПб: Химиздат. 2018. – С. 590–593.

Информация об авторах

Светлана Алексеевна Глухова, аспирант, инженер кафедры гидрогеологии геологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1; koval.sa95@yandex.ru

Наталья Александровна Харитонова, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры гидрогеологии геологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1; Главный научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100 летия Владивостока, 159. tchenat@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0855-3385

Александр Валерьевич Ермаков, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории тепломассопереноса, Геологический институт Российской академии наук, Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 1; Ведущий специалист кафедры гидрогеологии геологического факультета Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1; a.v.ermakov@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-8125-1789

Поступила в редакцию: 21.06.2024
Поступила после рецензирования: 02.07.2024
Принята к публикации: 11.11.2024

REFERENCES

1. Krapivner R.B., Plugina T.A., Yazvin A.L. The role of faults in the formation of filtration heterogeneity of the upper hydrogeological part. *Exploration and protection of the subsoil*, 2003, no. 10, pp. 18–21. (In Russ.).
2. Ball L.B., Ge S., Caine J.S. Constraining fault-zone hydrogeology through integrated hydrological and geoelectrical analysis. *Hydrogeol*. 2010, vol. 18, pp. 1057–1067. DOI: 10.1007/s10040-010-0587-z.
3. Bense V.F., Gleeson T., Loveless S.E., Bour O., Scibek J. Fault zone hydrogeology. *Earth-Science Reviews*, 2013, vol. 127, pp. 171–192.
4. Labat C., Larroque F., De Grissac B. Influence of an anticline structure on hydrogeological functioning and aquifer interactions in a multilayered aquifer system: the case of Villagrains-Landiras anticline (Gironde, France). *Hydrogeol*, 2021, vol. 29, pp. 1711–1732.
5. Glukhova S.A., Pinigin O.V., Rastorguev A.V. The role of shear tension structures in subvertical filtration of the water drive system of the Moscow artesian basin. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, 2023, no. 1, pp. 97–109. (In Russ.) DOI: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-1-97-109.
6. Lepokurova O.E., Drebot V.V. Isotopic composition ($\delta^{18}O$, δD, $\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$) of groundwater in the territory of the Toreiskie Lakes (Vostochnoe Zabaykalye). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 9, pp. 20–29. (In Russ.).

7. Tokarev I.V., Borodulina G.S., Kayukova E.P., Polyakov V.A., Varnakova Yu.V., Zhdanov S.V., Markova T.V. Investigation of groundwater in certain areas of Karelia by isotope-geochemical methods. *Bulletin of St. Petersburg University*, 2008, ser. 7, no. 2. pp. 25–36. (In Russ.).
8. Ferronsky V.I., Polyakov V.A. *Isotopy of the Earth's hydrosphere*. Moscow. Nauchny Mir Publ., 2009. 632 p.
9. For G. *Fundamentals of isotope geology*. Moscow, Mir Publ., 1989. 590 p.
10. Mook W.G., Gat J.R., Meijer H.A., Rozanski K., Froehlich K.J. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications *Unesco. Programa Hidrológico Internacional and Agencia Internacional de Energía Atómica*. Paris, 2001. p. 117.
11. Kendall C., McDonnell J.J. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam, Elsevier, 1998. 839 p.
12. Iacurto S., Grelle G., De Filippi F.M., Sappa G. Karst recharge areas identified by combined application of isotopes and hydrogeological budget. *Water*, 2021. DOI: 10.3390/w13141965.
13. Malaysia Khan M.M.A., Raj K., Rak A.A.E. Stable isotope evidence on mechanisms and sources of groundwater recharge in quaternary aquifers of Kelantan. *Arab Geosci*, 2021, vol. 14, pp. 1–11.
14. Glukhova S.A., Kharitonova N.A. Isotope-chemical composition of groundwater in the area of the development of the newest tectonic structure (Moscow region). *Sergeevsky readings*. Moscow, Geoinfo Publ., 2024. Iss. 25, pp. 139–141. (In Russ.)
15. Angert A., Cappa C.D., DePaolo D.J. Kinetic ^{17}O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, pp. 3487–3495.
16. Vreča P., Kern Z. Use of water isotopes in hydrological processes. *Water*, 2020, vol. 12, 2227.
17. Ermakov A.V. Isotopic composition of groundwater and surface waters of the Zvenigorod practice area. *Modern hydrogeology: topical issues of science, practice and education: Proceedings of the All-Russian Scientific Conference with International participation*. Moscow, Lomonosov Moscow State University Press, 2023. pp. 292–297. (In Russ.).
18. Seletsky Yu.B., Abramson S.F., Yakubovsky A.V., Isaev N.V. On the genesis of deep groundwater in the Moscow Artesian basin according to isotopic data. *Investigation of natural waters by isotopic methods*. Moscow, Nauka Publ., 1981. pp. 14–25. (In Russ.)
19. Vasil'chuk Y., Chizhova J., Budantseva N., Vystavna Y. Stable isotope composition of precipitation events revealed modern climate variability. *Theor Appl Climatol*, 2022, vol. 147, no. 3–4, pp. 1649–1661.
20. Zykin N.N, Tokarev I.V., Vinograd N.A. Monitoring of stable isotopes (δ^2H. $\delta^{18}O$) in precipitations of Moscow (Russia): comparison for 2005–2014 and 1970–1979 periods. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 2021, vol. 66, no. 4, pp. 723–733.
21. *WaterIsotopes.org*. Available at: https://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/form_3_1.html (accessed 15 January 2024).
22. Sokolov D.I., Erin O.N., Tereshina M.A., Vilimovich E.N. Modern hydroecological regime of Lake Glubokoe. *Proceedings of the II All-Russian Conference «Hydrometeorology and Ecology: achievements and development prospects»*. St Petersburg, Khimizdat Publ., 2018. pp. 590–593. (In Russ).

Information about the authors

Svetlana A. Glukhova, Postgraduate Student, Engineer, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation; koval.sa95@yandex.ru

Natalia A. Kharitonova, Dr. Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation; Chief Scientific Officer, Far Eastern Geological Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. tchenat@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0855-3385

Alexander V. Ermakov, Cand. Sc., Researcher, Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, 7, bld. 1, Pyzhevsky lane, Moscow, 119017, Russian Federation; Leading Specialist, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation. a.v.ermakov@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-8125-1789

Received: 21.06.2024
Revised: 02.07.2024
Accepted: 11.11.2024

УДК 551.46.062.3
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4788
Шифр специальности ВАК: 25.00.28

Количественная оценка пузырькового метана, достигающего приводных слоев атмосферы в Арктике

Д.В. Черных[1,2] ✉, Д.А. Космач[1,2], Н.Е. Шахова[1,3], А.С. Саломатин[1], А.Н. Салюк[1,2], А.В. Доманюк[1,2], Э.А. Спивак[1,2], Е.В. Гершелис[4], О.В. Дударев[1,2], В.А. Красиков[1], Р.А. Ананьев[5], И.П. Семилетов[1,2]

[1] Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, г. Владивосток
[2] Международный центр дальневосточных и арктических морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, г. Южно-Сахалинск
[3] Институт динамики геосфер им. академика М.А. Садовского РАН, Россия, г. Москва
[4] Международный научный центр в области экологии и вопросов изменения климата, Научно-технологический университет "Сириус", Россия, пгт. Сириус
[5] Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Россия, г. Москва

✉ denis.chernykh.vl@gmail.com

Аннотация. ***Актуальность.*** Газовые факелы, или сипы, состоящие из непрерывно всплывающих из морского дна пузырьков, зарегистрированы повсеместно в Мировом океане на глубинах от нескольких метров до трех и более километров. Измерения газового состава всплывающих пузырьков показало, что в них преобладает метан (CH_4). На территории Восточно-Сибирского шельфа сосредоточено более 30 % мирового запаса CH_4 и двуокиси углерода, законсервированных в донных отложениях подводной мерзлотой. В случае мелководных морей Восточно-Сибирского шельфа основным механизмом транспортировки CH_4 из донных отложений в воду является пузырьковый транспорт. Поэтому крайне актуально оценить количество CH_4, транспортируемого всплывающими пузырьками из донных отложений в водную толщу и атмосферу. ***Цель.*** Оценка количества CH_4, транспортируемого цепочками всплывающих пузырьков из морского дна до приводных слоев атмосферы. ***Методы.*** В работе представлено исследование механизма газообмена между всплывающими пузырьками и столбом жидкости, выполненное с помощью специально сконструированного стенда, позволяющего смоделировать локальный апвеллинг. ***Результаты и выводы.*** Показано, что цепочки пузырьков, поступающие из морского дна, с интенсивностями ~40 и ~110 мл·мин$^{-1}$ с учетом гидростатического давления доставляют в придонный слой водной толщи 206 и 616 мг·мин$^{-1}$ CH_4, соответственно. Согласно полученным в ходе лабораторных исследований результатам поток CH_4 из донных отложений до приводных слоев атмосферы с учетом величины газообмена и локального апвеллинга составил 69 и 286 мг·мин$^{-1}$. В работе представлена акустическая оценка количества CH_4, транспортируемое сипом, в состав которого входят рассмотренные цепочки всплывающих пузырьков. Согласно расчетам, поток CH_4 в воду из данной области в 2012 г. составил ~ 40 г·мин$^{-1}$. При этом величина CH_4, транспортируемого данным сипом в приводные слои атмосферы, с учетом локального апвеллинга и газообмена, происходящего между всплывающими пузырьками и столбом жидкости, составляет ~24,5 кг в сутки, или ~9 т в год.

Ключевые слова: Восточно-Сибирский шельф, пузырьковый транспорт, газовый факел, сип, метан, всплывающие пузырьки, взаимодействие океана и атмосферы, апвеллинг, море Лаптевых

Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов РНФ (№ 22-67-00025 лабораторные исследования механизмов локального апвеллинга, № 21-77-30001 оценка потока метана из донных отложений в воду), Приоритета 2030 СахГу – СахТech определение величины скорости всплытия пузырьков в зависимости от их интенсивности, Государственного задания № 124022100074-9 вычисление математическими методами величины газообмена, между всплывающим пузырьком и столбом жидкости. Авторы работы выражают благодарность экипажу научно-исследовательского судна «Виктор Буйницкий» за помощь в проведении исследований.

Для цитирования: Количественная оценка пузырькового метана, достигающего приводных слоев атмосферы в Арктике / Д.В. Черных, Д.А. Космач, Н.Е. Шахова, А.С. Саломатин, А.Н. Салюк, А.В. Доманюк, Э.А. Спивак, Е.В. Гершелис, О.В. Дударев, В.А. Красиков, Р.А. Ананьев, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 184–197. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4788

UDC 551.46.062.3
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4788

Quantification of bubble methane reaching atmosphere in the Arctic

D.V. Chernykh[1,2] ✉, D.A. Kosmach[1,2], N.E. Shakhova[1,3], A.S. Salomatin[1], A.N. Salyuk[1,2], A.V. Domaniuk[1,2], E.A. Spivak[1,2], E.V. Gershelis[4], O.V. Dudarev[1,2], V.A. Krasikov[1], R.A. Ananiev[5], I.P. Semiletov[1,2]

[1] *Pacific Oceanological Institute of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*
[2] *International Center of the Far Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, Russian Federation*
[3] *Institute of Geosphere Dynamics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[4] *International Scientific Center in the Field of Ecology and Climate Change Issues, «Sirius», Sirius, Russian Federation*
[5] *Shirshov institute of oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

✉ denis.chernykh.vl@gmail.com

Abstract. ***Relevance.*** Gas flares or seeps consisting of bubbles continuously rising from the seabed have been recorded throughout the World Ocean at depths ranging from several meters to three kilometers or more. Measurements of the gas composition of the rising bubbles shown that they are dominated by methane (CH_4). The East Siberian Arctic Shelf contains more than 30% of the world CH_4 and carbon dioxide reserves, preserved in bottom sediments by underwater permafrost. In the shallow seas of the East Siberian Arctic Shelf, the main mechanism for transporting CH_4 from bottom sediments into water is bubble transport. Therefore, it is extremely important to estimate the amount of CH_4 transported by rising bubbles from bottom sediments into the water column and the atmosphere. ***Aim.*** Estimation of CH_4 quantity transported by chains of rising bubbles from the seabed to the atmospheric surface layers. ***Methods.*** The manuscript presents a study of the mechanism of gas exchange between rising bubbles and a liquid column, carried out using a specially designed stand that allows simulating local upwelling. ***Results and conclusions.*** The paper shows that chains of bubbles coming from the seabed with intensities of ~40 and ~110 ml·min^{-1}, taking into account the hydrostatic pressure, deliver 206 and 616 mg·min^{-1} of CH_4 to the bottom layer of the water column, respectively. The results obtained during laboratory studies allowed us to specify the flux of CH_4 from bottom sediments to the atmospheric surface layers. Taking into account the quantity of gas exchange and local upwelling, the amount of methane delivered to the atmospheric surface layers was 69 and 286 mg·min^{-1}. The paper presents an acoustic estimate of the amount of CH_4 transported by the seep, which includes the considered chains of rising bubbles. According to calculations, the flux of CH_4 into water from this area in 2012 was ~40 g·min^{-1}. At the same time, the amount of CH_4 transported by this seep into the atmospheric surface layers, taking into account local upwelling and gas exchange occurring between the rising bubbles and the liquid column, is ~24.5 kg per day or ~9 tons per year.

Keywords: East Siberian Arctic Shelf, bubble transport, gas flare, seep, methane, rising bubbles, ocean–atmosphere interaction, upwelling, Laptev Sea

Acknowledgements: The work was supported by grants from the Russian Science Foundation no. 22-67-00025 laboratory studies of the mechanisms of "bubbling" local upwelling; no. 21-77-30001 assessment of the methane release from bottom sediments into the water as well as from the state assignments, Priority 2030 Sakhalin State University – SakhTech determination of the rate of bubble ascent depending on their intensity, no. 124022100074-9 theoretical modeling of the amount of gas exchange between a rising bubble and a water column. The authors of the work express their gratitude to the crew of the research vessel "Viktor Buinitsky" for their assistance in conducting research.

For citation: Chernykh D.V., Kosmach D.A., Shakhova N.E., Salomatin A.S., Salyuk A.N., Domaniuk A.V., Spivak E.A., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Krasikov V.A., Ananiev R.A., Semiletov I.P. Quantification of bubble methane reaching atmosphere in the Arctic. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 184–197. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4788

Введение

Газовые факелы (рис. 1, *а*), или сипы, состоящие из пузырьков, всплывающих из морского дна, зарегистрированы во всех Земных океанах на глубинах от нескольких метров до трех и более километров [1–25]. Установлено, что в составе газа, формирующего всплывающие пузырьки, преобладает метан [7, 21]. Измерения атмосферной концентрации метана (CH_4), непрерывно проводимые в две первые декады XXI в., показали, что его доля в Земной ат-

мосфере увеличилась на 9 %, или на 50 млн т [26]. Согласно мониторингу атмосферной концентрации CH_4, выполняемому с 1984 г., его наибольшие величины наблюдаются в северном полушарии Земли и в последние три года ежегодно обновляют свои максимальные значения [27–29].

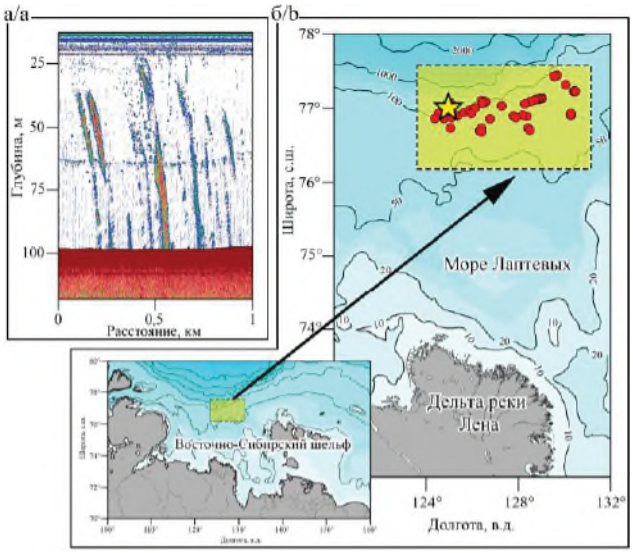


Рис. 1. *а) эхограмма газовых факелов, обнаруженных на территории Восточно-Сибирского шельфа; б) карта района с обнаруженными в 2011 г. газовыми факелами (красные точки) [21]; желтой звездой отмечена гидрологическая станция, на которой были получены видеозаписи цепочек всплывающих пузырьков*

Fig. 1. *a) image of seeps detected at East Siberian Arctic Shelf; b) study area with seeps detected in 2011 (red dots) [21]; the hydrological station, where the chains of rising bubbles were recorded, marked with a yellow star*

Роль Арктики, особенно Восточно-Сибирского шельфа (ВСШ), является крайне значимой при климатических изменениях, происходящих на нашей планете. На территории ВСШ сосредоточено более 30 % мирового запаса CH_4 и двуокиси углерода, законсервированных в донных отложениях подводной мерзлотой [30]. При этом постоянно увеличивающийся тренд атмосферной концентрации CH_4 в регионе позволяет предположить наличие механизма его транспортировки из донных отложений в атмосферу. В случае мелководных морей ВСШ таким механизмом могут являться всплывающие пузырьки и сформированные из них сипы.

Установлено, что в морях ВСШ сипы являются индикатором районов, в которых начались процессы деградации подводной мерзлоты и эманации морским дном газообразного CH_4 [30, 31]. В водной толще моря Лаптевых, на глубинах от 1 до 460 м (рис. 1, *б*) зарегистрировано более 700 сипов. При этом консервативная оценка количества CH_4, переносимого данными сипами, составляет $1{,}94 \cdot 10^{10}$ г·д$^{-1}$ [21]. Исходя из изложенного, крайне важно оценить количество CH_4, транспортируемого всплывающими с морского дна пузырьками до приводных слоев атмосферы.

В настоящее время для подобной оценки применяются математические модели, описывающие газообмен между одиночным пузырьком и столбом жидкости, через который данный пузырек всплывает [32, 33]. В работе [34] модель, предложенная в [33], была апробирована для всплывающих с глубин мене 10 м пузырьков и показала хорошее совпадение между результатами расчетов и прямыми измерениями.

Видео- и фотосъёмка сипов, проводимая на глубинах от 10 до 1000 м, позволила установить, что данные явления формируются из постоянно всплывающих в виде цепочек или массированных выбросов пузырьков [21, 22, 34–36]. При этом величина газообмена между одиночными пузырьками, цепочкой пузырьков и массированным выбросом может различаться в зависимости от гидрологических процессов, происходящих в водной среде и неучтенных ни в одной математической модели. Одним из таких процессов является локальный апвеллинг, вызываемый непрерывно всплывающими пузырьками, и как следствие данного процесса – изменение значения скорости всплытия пузырьков. Для определения вклада локального апвеллинга в величину CH_4, транспортируемого пузырьками до приводных слоев атмосферы, авторами был разработан экспериментальный лабораторный стенд, имитирующий в условиях, приближенных к естественным, всплытие пузырьков в виде непрерывной цепочки или массированного выброса.

В представленной работе с помощью данных, собранных как в полевых, так и в лабораторных условиях, получена оценка количества CH_4, транспортируемого двумя разнесенными в пространстве цепочками всплывающих пузырьков, обнаруженных в море Лаптевых в 2012 г.

Оценка количества метана, переносимого цепочками всплывающих пузырьков в воду, с помощью видеозаписей

Во время суточной гидрологической станции, выполненной 16 сентября 2012 г. в северной части моря Лаптевых (рис. 1, *б*), с помощью подводного телеуправляемого комплекса «ГНОМ» (ПТОК ГНОМ, рис. 2, *а*) было получено более 2 часов видеозаписей, на которых зафиксированы две разнесенные в пространстве цепочки всплывающих с глубины 72 м пузырьков.

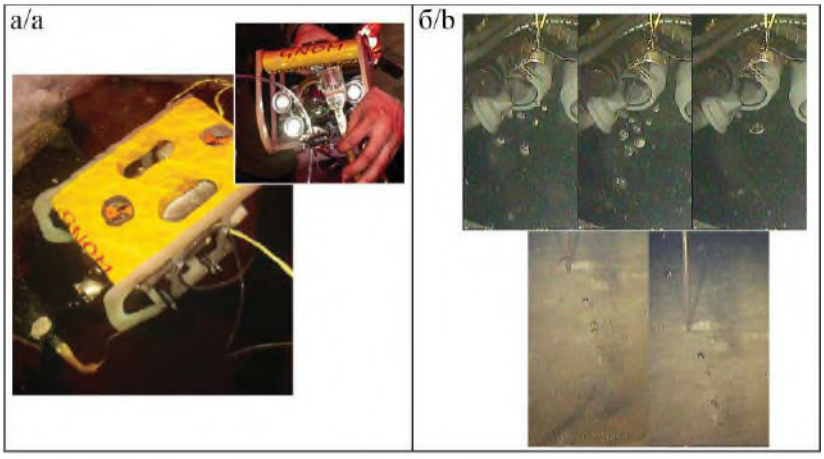


Рис. 2. *а) подводный телеуправляемый комплекс «ГНОМ»; б) фрагменты видеозаписи всплывающих из морского дна пузырьков*

Fig. 2. *a) underwater remotely operated vehicle "GNOM"; b) fragments of video recording of bubbles rising from the seabed*

После определения с помощью полученных видеозаписей поперечных размеров 1081 всплывающего пузырька была построена гистограмма их распределения по размерам. Подробное описание выполненной работы представлено в [21]. На рис. 3 проиллюстрирована гистограмма распределения количества всплывающих пузырьков в зависимости от их радиуса, построенная на основе имеющихся данных. Из анализа данного рисунка следует, что радиус более 40 % всплывающих пузырьков, зарегистрированных в районе работ, составлял 5,0 ±0,5 мм (рис. 3). При этом их средний радиус был равен 4,3 ±0,5 мм.

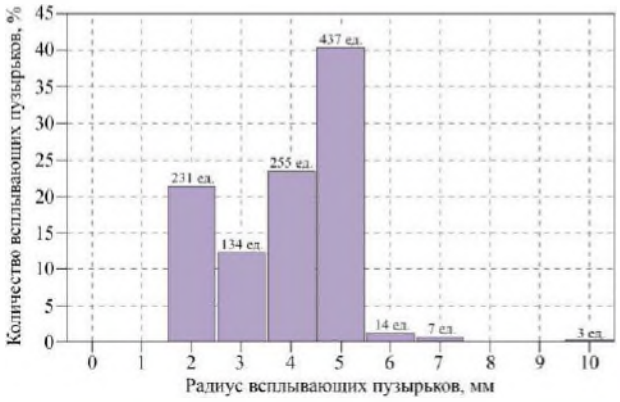


Рис. 3. *Гистограмма распределения всплывающих пузырьков по размерам. На высотах столбцов отмечено количество формирующих столбцы всплывающих пузырьков*

Fig. 3. *Histogram of size distribution of rising bubbles. The number of rising bubbles forming columns is marked at the heights of the columns*

Для оценки величины CH_4, переносимого одиночными цепочками пузырьков, было использовано два фрагмента длительностью 35 и 10 минут. Выбор данных фрагментов обусловлен двумя факторами:

1) на данных фрагментах отчетливо видно, что всплывающие пузырьки выходят из морского дна (рис. 4);
2) качество записи удовлетворительное и позволяет определить их размеры.

Для оценки потока CH_4 была использована следующая модель, описывающая цепочки пузырьков:

1. Всплывающие пузырьки поступают из морского дна в воду непрерывно и с постоянной скоростью (интенсивностью), равной 2 и 6 пузырьков в секунду для соответствующих цепочек.
2. Радиус всплывающих пузырьков в среднем составляет 4,0 ±0,5 мм. Пузырьки имеют объем 0,3 см^3, или 0,3 мл.
3. Всплывающие пузырьки состоят из 100 % метана.

При интенсивности поступления пузырьков из морского дна в воду 120 ед. мин$^{-1}$ для первой цепочки и 360 ед. мин$^{-1}$ для второй цепочки всплывающих пузырьков количество CH_4, выделяемого из морского дна ежеминутно, с учетом гидростатического давления, составит 206 мг·мин$^{-1}$ для первой цепочки пузырьков (рис. 4, *а*) и 616 мг·мин$^{-1}$ для второй цепочки (рис. 4, *б*). При этом средний поток газа от обнаруженных струй составил 411 мг·мин$^{-1}$.

Оценка количества метана, транспортируемого всплывающими пузырьками до приводных слоев атмосферы

Пузырек при всплытии непрерывно отдает часть CH_4 в воду, а из воды в него поступают азот и кислород. Для определения величины CH_4, доставленного всплывающими пузырьками до приводных слоев атмосферы, была использована модель, описывающая механизм газообмена между одиночным пузырьком и столбом жидкости, через который он всплывает [33].

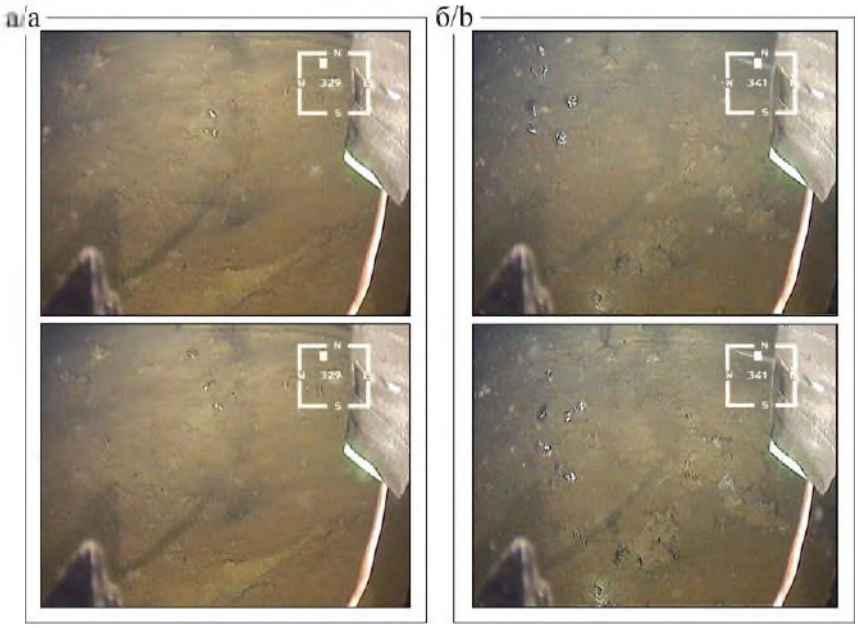


Рис. 4. *Примеры цепочек всплывающих пузырьков, выходящих из морского дна, с интенсивностью: а) 2,0 пузырька в секунду; б) 6,0 пузырьков в секунду*

Fig. 4. *Examples of chains of rising bubbles floating from the seabed, with an intensity of: a) 2.0 bubbles per second; b) 6.0 bubbles per second*

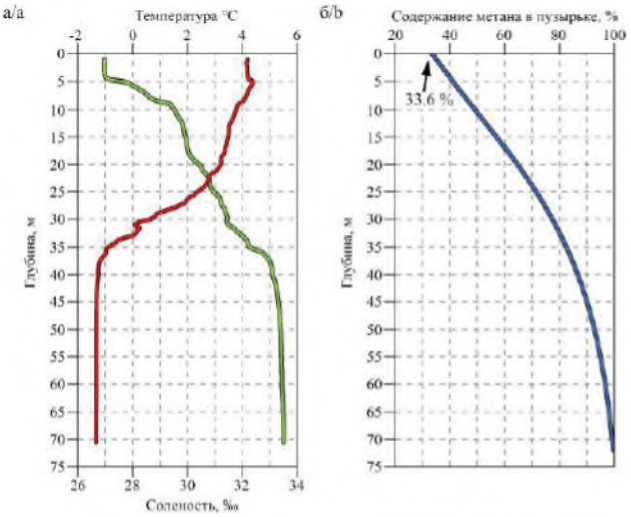


Рис. 5. *а) графики изменения температуры и солёности; зеленая линия – соленость, красная линия – температура; б) график изменения количества CH_4, содержащегося в пузырьке, при всплытии*

Fig. 5. *Graphs of changes in: a) temperature and salinity; green line – salinity, red line – temperature; b) CH_4 amount contained in the bubble during rise*

Предложенная модель учитывает влияние солености и гидростатического давления на величину газообмена между столбом жидкости и всплывающим пузырьком, а также его несферическую форму [33]. Данная модель была успешно верифицирована для глубин менее 10 м [34] и на сегодняшний день применяется для определения величины газообмена между всплывающими пузырьками и водной толщей морских и пресноводных водоемов [2, 7, 13, 37–42]. При моделировании были использованы гидрологические данные, полученные в районе работ в 2012 г. с помощью гидрологического зонда SBE 19+ (рис. 5, *а*).

В результате проведенного моделирования показано, что с глубины 72 м при температуре придонного слоя 1,317 °С и солёности 33 ‰ до поверхности (приводных слоев атмосферы) со скоростью всплытия 24 см·с$^{-1}$ пузырек, имеющий радиус 4 мм, доставляет 33,6 % метана (рис. 5, *б*). При этом концентрация CH_4 в одиночном всплывающем пузырьке уменьшается на 0,2 %·с$^{-1}$. При начальном количестве CH_4, выделяемого морским дном, и величине его потери при всплытии цепочки всплывающих пузырьков, рассмотренные в данной работе, при скорости всплытия пузырьков 24 см·с$^{-1}$ транспортируют в приводные слои атмосферы 69 мг·мин$^{-1}$ для цепочки на рис. 4, *а* и 207 мг·мин$^{-1}$ для второй цепочки (рис. 4, *б*).

Вклад локального апвеллинга в величину метана, транспортируемого всплывающими пузырьками до приводных слоев атмосферы

Для определения вклада локального апвеллинга в величину CH_4, транспортируемого всплывающими пузырьками до приводных слоев атмосферы, на разработанном в лаборатории стенде были смоделированы цепочки пузырьков, максимально приближенные к зарегистрированным в море Лаптевых (рис. 6).

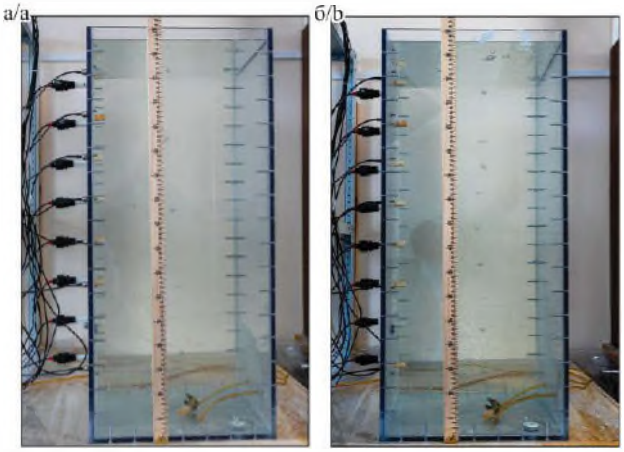


Рис. 6. *Примеры цепочек всплывающих пузырьков, полученных в экспериментальном стенде: а) ~40 мл·мин⁻¹; б) ~110 мл·мин⁻¹*

Fig. 6. *Examples of chains of rising bubbles obtained in an experimental stand: a) ~40 ml·min⁻¹; b) ~110 ml·min⁻¹*

Генерация цепочек осуществлялась с помощью установленного на дно экспериментального стенда одиночного сопла, формирующего пузырьки, радиус которых, согласно пункту 2, составлял 4,0 ±0,5 мм. В работах [33, 43] показано, что основным параметром, влияющим на скорость всплытия пузырьков, являются их поперечные размеры, а величинами температуры и солености можно пренебречь. Исходя из данного допущения экспериментальный стенде был заполнен 125 л пресной воды комнатной температуры.

Локальный апвеллинг может увеличить величину транспортируемого до приводных слоев атмосферы CH_4 двумя способами:

1) за счет инициации всплывающими пузырьками вертикального движения (подъема) морской воды, насыщенной растворенным CH_4, от морского дна к границе пикноклина или к поверхности;
2) за счет уменьшения времени взаимодействия пузырьков с морской водой, через которую они всплывают, путем увеличения скорости их всплытия.

В первом случае локальный апвеллинг проявляется при массированных выбросах всплывающих пузырьков. Подобный эффект характерен для сипов, занимающих большую площадь на морском дне, или для сипов с высокой интенсивностью выходящих из морского дна пузырьков, зарегистрированных как на территории мелководного ВСШ [8, 21, 23, 30, 31, 44], так и в различных районах Мирового океана [18, 20, 45–47].

В работе рассматриваются две отдельные цепочки пузырьков с небольшой интенсивностью, равной ~40 мл·мин$^{-1}$ и ~110 мл·мин$^{-1}$ (рис. 4). В лабораторных условиях такие цепочки способны инициировать вертикальное движение морской воды к границе пикноклина или к поверхности. Однако при наличии в районе исследований сильных течений, которые могут достигать величин 15 и более см·с$^{-1}$ [48], вклад данных цепочек в вертикальное движение придонных слоев морской воды, насыщенной растворенным CH_4, будет минимален и в данном тексте рассматриваться не будет.

Во втором случае для определения скорости всплытия пузырьков в зависимости от величины их потока и оценки времени их взаимодействия со столбом жидкости на разработанном стенде было выполнено два эксперимента общей длительностью 115 минут. В ходе проведения экспериментов в водной среде стенда были сформированы цепочки всплывающих пузырьков с интенсивностью ~40 мл·мин$^{-1}$ и ~110 мл·мин$^{-1}$ (рис. 6). Суть проводимых экспериментов заключалась в определении скорости всплытия пузырьков, составляющих одиночную цепочку. Для этого определялось время, за которое всплывающий пузырек преодолеет 0.45 м водной толщи (рис. 7, *а*).

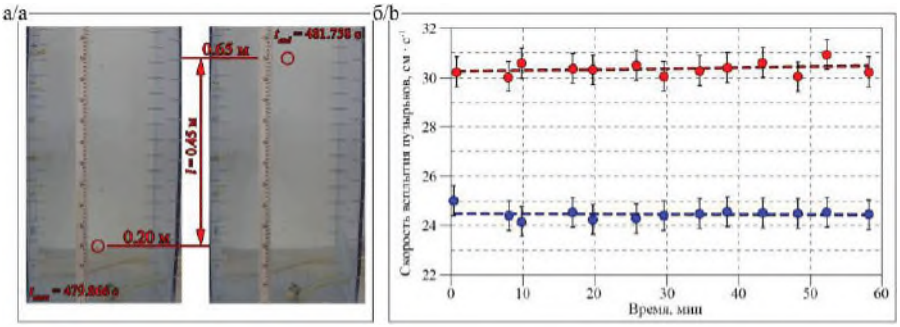


Рис. 7. *а) графическое представление экспериментов по определению скорости всплытия пузырьков в зависимости от величины их потока; б) графики зависимости скорости всплытия цепочек пузырьков от времени наблюдения. Синяя линия ~40 мл·м⁻¹, красная линия ~110 мл·мин⁻¹*

Fig. 7. *a) graphical interpretation of experiments to determine the rate of bubble velocities depending on the magnitude of their flux; b) graphs of the dependence of the rate of bubbles chains rise on the observation time. Blue line ~40 ml·m⁻¹, red line ~110 ml·min⁻¹*

С помощью формулы (1) была определена скоростью всплытия 546 пузырьков (273 пузырька для потока ~40 мл·мин$^{-1}$ и 273 пузырька для ~110 мл·мин$^{-1}$ соответственно).

$$v_{вс} = l/(t_{end} - t_{start}), \quad (1)$$

где $v_{вс}$ – скорость всплытия пузырька, м·с$^{-1}$; l – дистанция, пройденная всплывающим пузырьком, м; t_{start} – время начала измерения, с; t_{end} – время завершения измерения, с.

В результате проведенной работы был построен график зависимости скорости всплывающих в одиночной цепочке пузырьков от времени (рис. 7, *б*). Показано, что средняя скорость всплытия пузырьков, выходящих из морского дна в виде цепочки интенсивностью ~40 мл·мин$^{-1}$, составляет 24,5±0,5 см·с$^{-1}$, а для цепочки пузырьков с интенсивностью ~110 мл·мин$^{-1}$ – 30,4 ±0,5 см·с$^{-1}$. При этом значение скорости всплытия пузырьков при потоке ~110 мл·мин$^{-1}$ на 38 % выше значения скорости всплытия одиночного пузырька такого же размера, определенной экспериментально в работе [33] и равной 24 см·с$^{-1}$.

Выводы

Представлено подробное исследование двух разнесенных в пространстве цепочек пузырьков, поступающих из морского дна в воду, с интенсивностями ~40 и ~110 мл·мин$^{-1}$. Воспользовавшись видеозаписями, полученными с помощью ПТОК ГНОМ, авторы оценили поток CH_4, транспортируемый данными пузырьками из морского дна в придонный слой водного столба, который, с учетом гидростатического давления, составивил 206 мг·мин$^{-1}$ для первой цепочки пузырьков (рис. 4, *а*) и 616 мг·мин$^{-1}$ для второй (рис. 4, *б*).

Для оценки величины CH_4, доставляемого данными цепочками до приводных слоев атмосферы, были использованы результаты математического моделирования [33] и экспериментальных исследований, выполненных на специально сконструированном стенде. В результате проведенного моделирования установлено, что с глубины 72 м до поверхности всплывающий со скоростью 24 см·с$^{-1}$ пузырек транспортирует 33,6 % метана от изначальных 100 %. При начальном количестве CH_4, выделяемого морским дном, и величине его потери при всплытии цепочки всплывающих пузырьков, рассмотренные в данной работе, транспортируют в приводные слои атмосферы 69 мг·мин$^{-1}$ и 207 мг·мин$^{-1}$ метана.

Для определения вклада локального апвеллинга количество CH_4, доставляемого всплывающими пузырьками до приводных слоев атмосферы, в лаборатории были смоделированы цепочки всплывающих пузырьков, максимально приближенные к зарегистрированным в море Лаптевых (рис. 6). В результате выполненных экспериментов было показано, что средняя скорость всплытия пузырьков, выходящих из морского дна в виде цепочки интенсивностью ~40 мл·мин$^{-1}$, составляет 24,5±0,5 см·с$^{-1}$, а для цепочки пузырьков с интенсивностью ~110 мл·мин$^{-1}$ – 30,4±0,5 см·с$^{-1}$. Во втором случае значение скорости всплытия на 38 % выше значения скорости всплытия одиночного пузырька, определенной экспериментально [33] и равной 24 см·с$^{-1}$. Принимая во внимание данный факт и полагая, что величина газообмена между пузырьком и столбом жидкости постоянная и сохраняется в течение всего времени всплытия, количество CH_4, содержащегося во всплывающих с глубины 72 м пузырьках, формирующих первую цепочку (рис. 4, *а*), в момент их контакта с атмосферой составит 33,6 %. В случае второй цепочки (рис. 4, *б*) данная величина достигнет 46 %. При этом поток CH_4 из донных отложений до приводных слоев атмосферы, с учетом локального апвеллинга, составит 69 мг·мин$^{-1}$ и 286 мг·мин$^{-1}$ соответственно.

Воспользовавшись методом дистанционной количественной оценки потока CH_4 в воду, изложенным в [21], было определено количество CH_4, выделяемого сипом, занимающим на морском дне площадь 820 м^2, в состав которого входят рассмотренные в работе цепочки пузырьков (рис. 8).

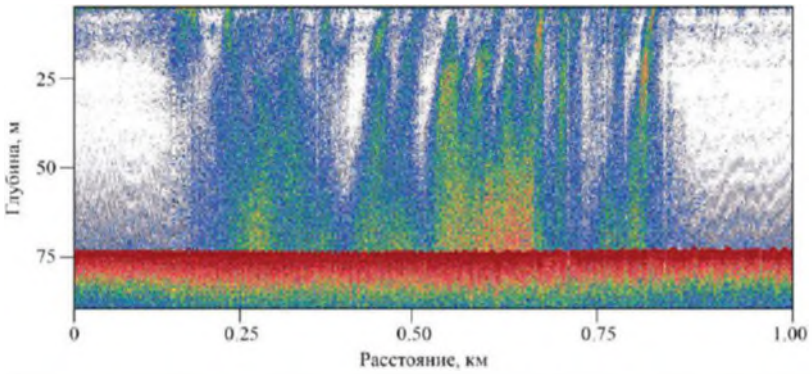


Рис. 8. *Эхограмма газового факела, в границах которого были получены видеозаписи цепочек всплывающих пузырьков*
Fig. 8. *Echogram of the gas seep, within the boundaries of which the video recordings of rising up bubble chains were obtained*

Количество CH_4, транспортируемого данной областью в придонные слои водного столба, составляет ~40 г·мин$^{-1}$. При допущении, что в среднем каждая цепочка пузырьков транспортирует в придонный слой 0,4 г·мин$^{-1}$ CH_4, данный сип должен состоять не менее чем из 100 подобных цепочек. Основываясь на полученных экспериментальных результатах о скорости всплытия пузырьков, сгруппированных в цепочку, предположим, что средняя их скорость составляет 27,5 см·с$^{-1}$. Тогда величина CH_4, транспортируемого данным сипом в приводные слои атмосферы с учетом локального апвеллинга, будет достигать 24,5 кг в сутки, или ~9 т в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lalk E., Velez A., Ono S. Methane clumped isotopologue variability from ebullition in a mid-latitude lake // ACS Earth and Space Chemistry. – 2024. – Vol. 8. – № 4. – P. 689–701. DOI: https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.3c00282.
2. Cardoso S., Cartwright J. Bubble plumes in nature // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2024. – Vol. 56. – P. 295–317.
3. Leifer I. Decadal cyclical geological atmospheric emissions for a major marine seep field, offshore Coal Oil Point, Southern California // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598–023–28067–4
4. Исследование суточной динамики вертикального распределения метана в аэробной зоне Черного моря в комплексе с акустическими исследованиями звукорассеивающих слоев / Т.В. Малахова, Ю.Г. Артёмов, А.И. Хурчак, Л.В. Решетник, А.В. Федирко, В.Н. Егоров // Морской гидрофизический журнал. – 2023. – Т. 39. – № 2. – С. 249–265.
5. Quantitatively monitoring bubble-flow at a seep site offshore oregon: field trials and methodological advances for parallel optical and hydroacoustical measurements / M.E. Veloso-Alarcón, P. Urban, T. Weiss, K. Köser, M. She, J. Greinert // Frontiers in Earth Science. – 2022. – Vol. 10. – P. 1–23. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2022.858992
6. Estimates of methane release from gas seeps at the Southern Hikurangi Margin, New Zealand / F. Turco, Y. Ladroit, S.J. Watson, S. Seabrook, C.S. Law, G.J. Crutchley, J. Mountjoy, I.A. Pecher, J I.T. Hillman, S.A.R. Woelz, Gorman // Frontiers in Earth Science. – 2022. – Vol. 10. – P. 1–20. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2022.834047
7. Marine bubble flow quantification using wide–baseline stereo photogrammetry / M. She, T. Weiß, Y. Song, P. Urban, J. Greinert, K. Köser // ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing. – 2022. – Vol. 190. – P. 322–341. DOI: https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2022.06.014
8. Cold-seep carbonates of the Laptev Sea continental slope: constraints from fluid sources and environment of formation / A. Ruban, M. Rudmin, A. Mazurov, D. Chernykh, O. Dudarev, I. Semiletov // Chemical Geology. – 2022. – Vol. 610. – P. 121103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121103
9. World atlas of submarine gas hydrates in continental margins / J. Mienert, C. Berndt, A. Camerlenghi, A. Trehu, C.-S. Liu. – Switzerland: Springer Cham, 2022. – 501 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978–3–030–81186–0
10. Deep ocean bubble transport model coupled with multiple hydrate behavior characteristics / Z. Liu, B. Sun, Z. Wang, L. Chen, X. Sun // AIChE Journal. – 2022. – Vol. 68. – № 7. – P. e17666. DOI: 10.1002/aic.17666
11. Methane transport and sources in an Arctic deep-water cold seep offshore NW Svalbard (Vestnesa Ridge, 79°N) / S. Sauer, W.-L. Hong, H. Yao, A. Lepland, M. Klug, F. Eichinger, T. Himmler, A. Cremiere, G. Panieri, C.J. Schubert, J. Knies // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 2021. – Vol. 167. – P. 103430. DOI: https://doi.org/10.1016/j.dsr.2020.103430
12. Hydrocarbon-seep deposits in the lower Permian Angie Formation, Central Lhasa Block, Tibet / C. Liu, A. Xianyin, A. Munnecke, Y. Zhang, T. Zhu // Gondwana Research. – 2021. – Vol. 90. – P. 258–272. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.10.017
13. Gas emissions in a transtensile regime along the western slope of the Mid–Okinawa Trough / A. Li, F. Cai, N. Wu, Q. Li, G. Yan, Y. Sun, G. Dong, D. Luo, X. Wang // Frontiers in Earth Science. – 2021. – Vol. 9. – P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2021.557634
14. Fu X., Waite W.F., Ruppel C.D. Hydrate formation on marine seep bubbles and the implications for water column methane dissolution // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2021. – Vol. 126, – № 9. – P. e2021JC017363. DOI: https://doi.org/10.1029/2021JC017363
15. Automatic Detection and segmentation on gas plumes from multibeam water column images / J. Zhao, D. Mai, H. Zhang, S. Wang // Remote Sensing. – 2020. – Vol. 12. – № 18. – P. 3085. DOI: https://doi.org/10.3390/rs12183085
16. Oppo D., De Siena L., Kemp D. A record of seafloor methane seepage across the last 150 million years // Scientific Reports – 2020. – Vol. 10. – P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598–020–59431–3
17. A wideband acoustic method for direct assessment of bubble-mediated methane flux / E. Weidner, T.C. Weber, L. Mayer, M. Jakobsson, D. Chernykh, I. Semiletov // Continental Shelf Research. – 2019. – Vol. 173. – P. 104–115. DOI: https://doi.org/10.1016/j.csr.2018.12.005
18. Amount and fate of gas and oil discharged at 3400 m water depth from a natural seep site in the Southern Gulf of Mexico / M. Römer, C.-W. Hsu, M. Loher, I. Macdonald, C. Ferreira, T. Pape, S. Mau, G. Bohrmann, H. Sahling // Frontiers in Marine Science. – 2019. – Vol. 6. – P. 1–18. DOI: https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00700
19. Postglacial response of Arctic Ocean gas hydrates to climatic amelioration / P. Serov, S. Vadakkepuliyambatta, J. Mienert, H. Patton, A. Portnov, A. Silyakova, G. Panieri, M.L. Carroll, J. Carroll, K. Andreassen, A. Hubbard // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2017. – Vol. 114. – № 24. – P. 6215–6220. DOI: https://doi.org/10.1073/pnas.1619288114
20. Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor / K. Andreassen, A. Hubbard, M. Winsborrow, H. Patton, S. Vadakkepuliyambatta, A. Plaza-Faverola, E. Gudlaugsson, P. Serov, A. Deryabin, R. Mattingsdal, J. Mienert, S. Bunz // Science. – 2017. – Vol. 356. – № 6341. – P. 948–952. DOI: 10.1126/science.aal4500

21. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova. I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusupov, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Panteleev, D. Nicolsky, V. Samarkin. S. Joye, A. Charkin, O. Dudarev, A. Meluzov, O. Gustafsson // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2015. – Vol. 373. – № 2052. – P. 20140451. DOI: 10.1098/rsta.2014.0451
22. Acoustic estimates of methane gas flux from the seabed in a 6000 km^2 region in the Northern Gulf of Mexico / T.C. Weber, L. Mayer, K. Jerram. J. Beaudoin. Y. Rzhanov. D. Lovalvo // Geochem. Geophys. Geosyst. – 2014. – Vol. 15. – № 5. – P. 1911–1925. DOI: https://doi.org/10.1002/2014GC005271
23. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, I. Leifer, V. Sergienko. A. Salyuk. D. Kosmach, D. Chernykh. C. Stubbs, D. Nicolsky, V. Tumskoy, Ö. Gustafsson // Nature Geoscience. – 2014. – Vol. 7. – № 1. – P. 64–70. DOI: https://doi.org/10.1038/ngeo2007
24. Авдейко Г.П., Гавриленко Г.М., Черткова Л.В. "Вулканолог" исследует подводный факел (О геологических изысканиях научно-исследовательского судна в Тихом океане) // Природа. – 1986. – № 7. – С. 80–87.
25. Обжиров А.И., Соколова Н.Л. Телегин Ю.А. Геологические условия формирования и разрушения газогидратов в Охотском море: аспекты тектоники и генезиса // Литология и полезные ископаемые. – 2021. – Т. 56. – № 4. – С. 333–342. DOI: 10.31857/S0024497X21040066
26. Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources / R.B. Jackson, M. Saunois, P. Bousquet, J.G. Canadell, B. Poulter, A.R. Stavert, P. Bergamaschi, Y. Niwa, A. Segers, A. Tsuruta // Environmental Research Letters. – 2020. – Vol. 15. – № 7. – С. 071002. DOI: https://dx.doi.org/10.1088/1748–9326/ab9ed2
27. Lan X., Thoning K.W., Dlugokencky E.J. Trends in globally-averaged CH4, N2O, and SF6 determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2024-06. – 2024. URL: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_doi.htmlhttps://doi.org/10.15138/P8XG–AA10 (дата обращения 10.06.2024)
28. The growth rate and distribution of atmospheric methane / E.J. Dlugokencky, L.P. Steele, P.M. Lang, K.A. Masarie // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1994. – Vol. 99. – № D8. – P. 17021–17043. DOI: https://doi.org/10.1029/94JD01245
29. Masarie K.A., Tans P.P. Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1995. – Vol. 100. – № D6. – P. 11593–11610. DOI: https://doi.org/10.1029/95JD00859
30. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the permafrost-hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic Shelf // Geosciences. – 2019. – Vol. 9. – № 6. – P. 251. DOI: 10.3390/geosciences9060251
31. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, O. Gustafsson. V. Sergienko, L. Lobkovsky, O. Dudarev, V. Tumskoy, M. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R. Ananiev. A. Koshurnikov, D. Kosmach. A. Charkin, N. Dmitrevsky, V. Karnaukh. A. Gunar, A. Meluzov. D. Chernykh // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 15872. DOI: 10.1038/ncomms15872
32. A new numerical model for understanding free and dissolved gas progression toward the atmosphere in aquatic methane seepage systems / P. Jansson, B. Ferré, A. Silyakova, K.O. Dølven. A. Omstedt // Limnology and Oceanography: Methods. – 2019. – Vol. 17. – № 3. – P. 179–239. DOI: 10.1002/lom3.10307
33. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere? / D.F. McGinnis. J. Greinert. Y. Artemov, S.E. Beaubien, A. Wüest // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2006. – Vol. 111. – № C9. – P. 1–15. DOI: https://doi.org/10.1029/2005JC003183
34. First calibrated methane bubble wintertime observations in the Siberian Arctic Seas: selected results from the fast ice / D. Chernykh. N. Shakhova. V. Yusupov, E. Gershelis, B. Morgunov, I. Semiletov // Geosciences. – 2023. – Vol. 13. – № 8. – С. 228. DOI: 10.3390/geosciences13080228
35. Leifer I., Culling D. Formation of seep bubble plumes in the Coal Oil Point seep field // Geo-Marine Letters. – 2010. – Vol. 30. – P. 339–353. DOI: 10.1007/s00367–010–0187–x
36. Using Time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea / P. Di, D. Feng. J. Tao. D. Chen // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 1–17. DOI: 10.3390/min10030216
37. You K. Biodegradation of ancient organic carbon fuels seabed methane emission at the Arctic Continental Shelves // Global Biogeochemical Cycles. – 2024. – Vol. 38. – № 2. – P. e2023GB007999. DOI: https://doi.org/10.1029/2023GB007999
38. A synthesis of global coastal ocean greenhouse gas fluxes / L. Resplandy, A. Hogikyan. J.D. Müller, R.G. Najjar, H.W. Bange. D. Bianchi. T. Weber, W.-J. Cai, S.C. Doney, K. Fennel. M. Gehlen, J. Hauck, F. Lacroix, P. Landschützer, C. le Quéré. A. Roobaert. J. Schwinger, S. Berthet. L. Bopp, T.T.T. Chau, M. Dai. N. Gruber, T. Ilyina, A. Kock, M. Manizza, Z. Lachkar, G.G. Laruelle, E. Liao, I.D. Lima, C. Nissen, C. Rödenbeck. R. Séférian. K. Toyama, H. Tsujino, P. Regnier // Global Biogeochemical Cycles. – 2024. – Vol. 38. – № 1. – P. e2023GB007803. DOI: https://doi.org/10.1029/2023GB007803
39. Aerobic methane production by phytoplankton as an important methane source of aquatic ecosystems: Reconsidering the global methane budget / Y. Mao, T. Lin. H. Li, R. He, K. Ye, W. Yu, Q. He // Science of The Total Environment. – 2024. – Vol. 907. – P. 167864. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167864
40. Evaluation of the methane paradox in four adjacent pre-alpine lakes across a trophic gradient / C. Ordóñez. T. DelSontro. T. Langenegger, D. Donis, E.L. Suarez, D.F. McGinnis // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – С. 2165. DOI: https://doi.org/10.1038/s41467–023–37861–7
41. Detritus-hosted methanogenesis sustains the methane paradox in an alpine lake / M. Bartosiewicz, J. Venetz. S. Laubli. O. Sepulveda Steiner, D. Bouffard, J. Zopfi, M.F. Lehmann // Limnology and Oceanography. – 2023. – Vol. 68. – № 1. – С. 248–264. DOI: https://doi.org/10.1002/lno.12263
42. Sources and sinks of methane in sea ice: Insights from stable isotopes / C. Jacques. C.J. Sapart. F. Fripiat. G. Carnat, J. Zhou. B. Delille. T. Röckmann. C. van der Veen. H. Niemann. T. Haskell. J.-L. Tison // Elementa: Science of the Anthropocene. – 2021. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–21. DOI: https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00167
43. Clift R., Grace J.R., Weber M.E. Bubbles. drops, and particles. – New York: Academic Press, 1978. – 380 p.

44. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, Ö. Gustafsson // Science. – 2010. – Vol. 327. – № 5970. – P. 1246–1250. DOI: doi:10.1126/science.1182221
45. Widespread natural methane and oil leakage from sub-marine Arctic reservoirs / P. Serov, R. Mattingsdal, M. Winsborrow, H. Patton, K. Andreassen // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – P. 1782. DOI: 10.1038/s41467–023–37514–9
46. Акустические исследования глубоководных газовых факелов Охотского моря / Д.В. Черных, А.С. Саломатин, В.И. Юсупов, Н.Е. Шахова, Д.А., Космач О.В. Дударев, Е.В. Гершлис, В.И. Силонов, Р.А. Ананьев, А.А. Гринько, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 10. – С. 57–68. DOI: 10.18799/24131830/2021/10/3286
47. Judd A. The global importance and context of methane escape from the seabed // Geo-Mar Lett. – 2003. – Vol. 23. – P. 147–154. DOI: 10.1007/s00367–003–0136–z
48. Роль баротропных изменений уровня моря в формировании режима течений на шельфе восточной части моря Лаптевых / И.А. Дмитренко, Й.А. Хьюлеманн, С.А. Кириллов, С.Л. Березовская, Х. Кассенс // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т. 377. – № 5. – С. 243–249.

Информация об авторах

Денис Вячеславович Черных, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; старший научный сотрудник Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. denis.chernykh.vl@gmail.com

Денис Алексеевич Космач, научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; старший научный сотрудник Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. den–kosmach@mail.ru

Наталья Евгеньевна Шахова, доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; главный научный сотрудник Института динамики геосфер им. академика М.А. Садовского РАН, Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр., 38, корп. 1. nataliaeshakhova@gmail.com

Александр Сергеевич Саломатин, кандидат физико-математических наук, заведующий Лабораторией акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43. salomatin@poi.dvo.ru

Анатолий Назарович Салюк, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; ведущий научный сотрудник Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. san@poi.dvo.ru

Анна Витальевна Доманюк, старший инженер Лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; старший инженер Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. domaniuk.av@poi.dvo.ru

Эдуард Альбертович Спивак, научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; научный сотрудник Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. stilo@poi.dvo.ru

Елена Владимировна Гершелис, кандидат геолого-минералогических наук, исполнительный директор Международного научного центра в области экологии и вопросов изменения климата научно-технологического университета «Сириус», Россия, 354340, федеральная территория «Сириус», Олимпийский пр., 1. gershelis.ev@talantiuspeh.ru

Олег Викторович Дударев, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; главный научный сотрудник Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский

государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. dudarev@poi.dvo.ru

Владислав Александрович Красиков, старший инженер, Лаборатория перспективных методов морских исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43. krasikov.va@poi.dvo.ru

Роман Александрович Ананьев, старший научный сотрудник, Лаборатория сейсмостратиграфии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36. corer@mail.ru

Игорь Петрович Семилетов, член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий Лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; научный руководитель Международного центра дальневосточных и арктический морей им. адмирала С.О. Макарова, СахТЕСН – Сахалинский государственный университет, Россия, 693000, г. Южно-Сахалинск, пр. Коммунистический, 33. ipsemiletov@gmail.com

Поступила в редакцию: 12.08.2024
Поступила после рецензирования: 18.11.2024
Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Lalk E., Velez A., Ono S. Methane clumped isotopologue variability from ebullition in a mid–latitude lake. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2024. vol. 8, no. 4, pp. 689–701. DOI: https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.3c00282.
2. Cardoso S., Cartwright J. Bubble plumes in nature. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2024, vol. 56. pp. 295–317.
3. Leifer I. Decadal cyclical geological atmospheric emissions for a major marine seep field. offshore Coal Oil Point, Southern California. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, pp. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598–023–28067–4
4. Malakhova T.V., Artemov Yu.G., Khurchak A.I., Reshetnik L.V., Fedirko A.V., Egorov V.N. Study of the daily dynamics of the vertical distribution of methane in the aerobic zone of the Black Sea in combination with acoustic studies of sound–scattering layers. *Marine Hydrophysical Journal*, 2023, vol. 39, no. 2, pp. 249–265. (In Russ.)
5. Veloso-Alarcón M.E., Urban P., Weiss T., Köser K., She M., Greinert J. Quantitatively monitoring bubble–flow at a seep site offshore oregon: field trials and methodological advances for parallel optical and hydroacoustical measurements. *Frontiers in Earth Science*. 2022, vol. 10. pp. 1–23. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2022.858992
6. Turco F., Ladroit Y., Watson S.J., Seabrook S., Law C.S., Crutchley G.J., Mountjoy J., Pecher I.A., Hillman J.I.T., Woelz S., Gorman A.R. Estimates of methane release from gas seeps at the Southern Hikurangi Margin, New Zealand. *Frontiers in Earth Science*, 2022, vol. 10, pp. 1–20. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2022.834047
7. She M., Weiß T., Song Y., Urban P., Greinert J., Köser K. Marine bubble flow quantification using wide–baseline stereo photogrammetry. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2022, vol. 190, pp. 322–341. DOI: https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2022.06.014
8. Ruban A., Rudmin M., Mazurov A., Chernykh D., Dudarev O., Semiletov I. Cold-seep carbonates of the Laptev Sea continental slope: Constraints from fluid sources and environment of formation. *Chemical Geology*, 2022, vol. 610, pp. 121103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121103
9. Mienert J., Berndt C., Camerlenghi A., Trehu A., Liu C.-S. *World atlas of submarine gas hydrates in continental margins*. Switzerland. Springer Cham, 2022. 501 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978–3–030–81186–0
10. Liu Z., Sun B., Wang Z., Chen L., Sun X. Deep ocean bubble transport model coupled with multiple hydrate behavior characteristics. *AIChE Journal*. 2022, vol. 68, no. 7, pp. e17666. DOI: 10.1002/aic.17666
11. Sauer S., Hong W.-L., Yao H., Lepland A., Klug M., Eichinger F., Himmler T., Crémière A., Panieri G., Schubert C.J., Knies J. Methane transport and sources in an Arctic deep–water cold seep offshore NW Svalbard (Vestnesa Ridge, 79°N). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2021, vol. 167, pp. 103430. DOI: https://doi.org/10.1016/j.dsr.2020.103430
12. Liu C., Xianyin A., Munnecke A., Zhang Y., Zhu T. Hydrocarbon-seep deposits in the lower Permian Angie Formation, Central Lhasa Block. Tibet. *Gondwana Research*, 2021, vol. 90, pp. 258–272. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.10.017
13. Li A., Cai F., Wu N., Li Q., Yan G., Sun Y., Dong G., Luo D., Wang X. Gas emissions in a transtensile regime along the western slope of the Mid-Okinawa Trough. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 9, pp. 1–12. DOI: https://doi.org/10.3389/feart.2021.557634
14. Fu X., Waite W.F., Ruppel C.D. Hydrate formation on marine seep bubbles and the implications for water column methane dissolution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2021, vol. 126, no. 9, pp. e2021JC017363. DOI: https://doi.org/10.1029/2021JC017363
15. Zhao J., Mai D., Zhang H., Wang S. Automatic detection and segmentation on gas plumes from multibeam water column images. *Remote Sensing*, 2020, vol. 12, no. 18, pp. 3085. DOI: https://doi.org/10.3390/rs12183085
16. Oppo D., De Siena L., Kemp D. A record of seafloor methane seepage across the last 150 million years. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, pp. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598–020–59431–3
17. Weidner E., Weber T.C., Mayer L., Jakobsson M., Chernykh D., Semiletov I. A wideband acoustic method for direct assessment of bubble–mediated methane flux. *Continental Shelf Research*, 2019, vol. 173, pp. 104–115. DOI: https://doi.org/10.1016/j.csr.2018.12.005

18. Römer M., Hsu C.-W., Loher M., Macdonald I., Ferreira C., Pape T., Mau S., Bohrmann G., Sahling H. Amount and fate of gas and oil discharged at 3400 m water depth from a natural seep site in the Southern Gulf of Mexico. *Frontiers in Marine Science*, 2019, vol. 6, pp. 1–18. DOI: https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00700
19. Serov P., Vadakkepuliyambatta S., Mienert J., Patton H., Portnov A., Silyakova A., Panieri G., Carroll M.L., Carroll J., Andreassen K., Hubbard A. Postglacial response of Arctic Ocean gas hydrates to climatic amelioration. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, vol. 114, no. 24, pp. 6215–6220. DOI: https://doi.org/10.1073/pnas.1619288114
20. Andreassen K., Hubbard A., Winsborrow M., Patton H., Vadakkepuliyambatta S., Plaza-Faverola A., Gudlaugsson E., Serov P., Deryabin A., Mattingsdal R., Mienert J., Bunz S. Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor. *Science*, 2017, vol. 356, no. 6341, pp. 948–952. DOI: 10.1126/science.aal4500
21. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2015, vol. 373, no. 2052, pp. 20140451. DOI: 10.1098/rsta.2014.0451
22. Weber T.C., Mayer L., Jerram K., Beaudoin J., Rzhanov Y., Lovalvo D. Acoustic estimates of methane gas flux from the seabed in a 6000 km2 region in the Northern Gulf of Mexico. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 2014, vol. 15, no. 5, pp. 1911–1925. DOI: https://doi.org/10.1002/2014GC005271
23. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskoy V., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Geoscience*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 64–70. DOI: https://doi.org/10.1038/ngeo2007
24. Avdeiko G.P., Gavrilenko G.M., Chertkova L.V. "Volcanologist" explores the underwater torch (On geological surveys of a research vessel in the Pacific Ocean). *Nature*, 1986, vol. 7, pp. 80–87. (In Russ.)
25. Obzhirov A.I., Sokolova N.L., Telegin Y.A. Geological conditions of the formation and dissociation of gas hydrates in the Sea of Okhotsk: tectonic and genetic aspects. *Lithology and Mineral Resources*, 2021, vol. 56, no. 4, pp. 333–342. DOI: https://doi.org/10.1134/S0024490221040064
26. Jackson R.B., Saunois M., Bousquet P., Canadell J.G., Poulter B., Stavert A.R., Bergamaschi P., Niwa Y., Segers A., Tsuruta A. Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources. *Environmental Research Letters*, 2020, vol. 15, no. 7, pp. 071002. DOI: https://dx.doi.org/10.1088/1748–9326/ab9ed2
27. Lan X., Thoning K.W., Dlugokencky E.J. *Trends in globally-averaged CH4, N2O, and SF6 determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2024-06.* 2024. Available at: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_doi.htmlhttps://doi.org/10.15138/P8XG–AA10 (accessed 10 June 2024).
28. Dlugokencky E.J., Steele L.P., Lang P.M., Masarie K.A. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, vol. 99, no. D8, pp. 17021–17043. DOI: https://doi.org/10.1029/94JD01245
29. Masarie K.A., Tans P.P. Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, vol. 100, no. D6, pp. 11593–11610. DOI: https://doi.org/10.1029/95JD00859
30. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the permafrost-hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic Shelf. *Geosciences*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 251. DOI: 10.3390/geosciences9060251
31. Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 15872. DOI: 10.1038/ncomms15872
32. Jansson P., Ferre B., Silyakova A., Dølven K.O., Omstedt A. A new numerical model for understanding free and dissolved gas progression toward the atmosphere in aquatic methane seepage systems. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2019, vol. 17, no. 3, pp. 179–239. DOI: 10.1002/lom3.10307
33. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wüest A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2006, vol. 111, no. C9, pp. 1–15. DOI: https://doi.org/10.1029/2005JC003183
34. Chernykh D., Shakhova N., Yusupov V., Gershelis E., Morgunov B., Semiletov I. First calibrated methane bubble wintertime observations in the Siberian Arctic Seas: selected results from the fast ice. *Geosciences*, 2023, vol. 13, no. 8, pp. 228. DOI: 10.3390/geosciences13080228
35. Leifer I., Culling D. Formation of seep bubble plumes in the Coal Oil Point seep field. *Geo-Marine Letters*, 2010, vol. 30, pp. 339–353. DOI: 10.1007/s00367–010–0187–x
36. Di P., Feng D., Tao J., Chen D. Using time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 1–17. DOI: 10.3390/min10030216
37. You K. Biodegradation of ancient organic carbon fuels seabed methane emission at the Arctic Continental Shelves. *Global Biogeochemical Cycles*, 2024, vol. 38, no. 2, pp. e2023GB007999. DOI: https://doi.org/10.1029/2023GB007999
38. Resplandy L., Hogikyan A., Müller J.D., Najjar R.G., Bange H.W., Bianchi D., Weber T., Cai W.-J., Doney S.C., Fennel K., Gehlen M., Hauck J., Lacroix F., Landschützer P., Le Quere C., Roobaert A., Schwinger J., Berthet S., Bopp L., Chau T.T.T., Dai M., Gruber N., Ilyina T., Kock A., Manizza M., Lachkar Z., Laruelle G.G., Liao E., Lima I.D., Nissen C., Rödenbeck C., Seferian R., Toyama K., Tsujino H., Regnier P. A synthesis of global coastal ocean greenhouse gas fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 2024, vol. 38, no. 1, pp. e2023GB007803. DOI: https://doi.org/10.1029/2023GB007803
39. Mao Y., Lin T., Li H., He R., Ye K., Yu W., He Q. Aerobic methane production by phytoplankton as an important methane source of aquatic ecosystems: reconsidering the global methane budget. *Science of The Total Environment*, 2024, vol. 907, pp. 167864. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167864

40. Ordóñez C., DelSontro T., Langenegger T., Donis D., Suarez E.L., McGinnis D.F. Evaluation of the methane paradox in four adjacent pre–alpine lakes across a trophic gradient. *Nature Communications*, 2023, vol. 14, no. 1, pp. 2165. DOI: https://doi.org/10.1038/s41467–023–37861–7
41. Bartosiewicz M., Venetz J., Läubli S., Sepúlveda Steiner O., Bouffard D., Zopfi J., Lehmann M.F. Detritus-hosted methanogenesis sustains the methane paradox in an alpine lake. *Limnology and Oceanography*, 2023, vol. 68, no. 1, pp. 248–264. DOI: https://doi.org/10.1002/lno.12263
42. Jacques C., Sapart C.J., Fripiat F., Carnat G., Zhou J., Delille B., Röckmann T., Van der Veen C., Niemann H., Haskell T., Tison J.-L. Sources and sinks of methane in sea ice: Insights from stable isotopes. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 1–21. DOI: https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00167
43. Clift R., Grace J.R., Weber M.E. *Bubbles, drops, and particles*. New York, Academic Press, 1978. 380 p.
44. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 2010, vol. 327, no. 5970, pp. 1246–1250. DOI: doi:10.1126/science.1182221
45. Serov P., Mattingsdal R., Winsborrow M., Patton H., Andreassen K. Widespread natural methane and oil leakage from submarine Arctic reservoirs. *Nature Communications*, 2023, vol. 14, no. 1, pp. 1782. DOI: 10.1038/s41467–023–37514–9
46. Chernykh D.V., Salomatin A.S., Yusupov V.I., Shakhova N.E., Kosmach D.A., Dudarev O.V., Gershelis E.V., Silionov V.I., Ananiev R.A., Grinko A.A., Semiletov I.P. Acoustic investigations of the deepest methane seeps in the okhotsk sea. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 10, pp. 57–68. DOI: 10.18799/24131830/2021/10/3286
47. Judd A. The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Mar Lett*, 2003, vol. 23, pp. 147–154. DOI: 10.1007/s00367–003–0136–z
48. Dmitrenko I., Hoelemann J., Kirillov S., Berezovskaya S.L., Kassens H. Role of barotropic sealevel changes in current formation on the eastern shelf of the Laptev Sea. *Doklady earth sciences*, 2001, vol. 377, no. 5, pp. 243–249. (In Russ.)

Information about the authors

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Researcher, International Center of the Far Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. denis.chernykh.vl@gmail.com

Denis A. Kosmach, Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Researcher, International Center of the Far Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. den-kosmach@mail.ru

Natalia E. Shakhova, Dr. Sc., Professor, Chief Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Chief Researcher, Institute of Geosphere Dynamics RAS, 38, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119334, Russian Federation. nataliaeshakhova@gmail.com

Alexander S. Salomatin, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. salomatin@poi.dvo.ru

Anatoly N. Salyuk, Cand. Sc., Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Researcher, International Center of the Far–Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. san@poi.dvo.ru

Anna V. Domaniuk, Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Researcher, International Center of the Far–Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. domaniuk.av@poi.dvo.ru

Eduard A. Spivak, Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Researcher, International Center of the Far–Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. stilo@poi.dvo.ru

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., Executive Director of International Scientific Center in the Field of Ecology and Climate Change Issues, 1, Olympic avenue, "Sirius" Federal Territory, 354340, Russian Federation. gershelis.ev@talantiuspeh.ru

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., Chief Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Chief Researcher, International Center of the Far–Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federetaion. dudarev@poi.dvo.ru

Vladislav A. Krasikov, Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. krasikov.va@poi.dvo.ru

Roman A. Ananiev, Researcher, Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, 36, Nakhimovskiy avenue, Moscow, 117997, Russian Federation. corer@mail.ru
Igor P. Semiletov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc., Professor, Head of the Laboratory of Arctic Research, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Scientific Adviser of International Center of the Far Eastern and Arctic seas named after admiral S.O. Makarov, SakhalinTech – Sakhalin State University, 33, Kommunistichesky avenue, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000, Russian Federation. ipsemiletov@gmail.com

Received: 12.08.2024
Revised: 18.11.2024
Accepted: 28.11.2024

УДК 519.6, 004.421
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4731
Шифр специальности ВАК: 05.14.01

Прогнозирование электропотребления на основе метода главных компонент (PCA)

И.У. Рахмонов[1] ✉, Н.Н. Ниёзов[1], В.Я. Ушаков[2], Н.Н. Курбонов[1], А.М. Нажимова[3]

[1] Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан, г. Ташкент
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск
[3] Каракалпакский государственный университет, Узбекистан, г. Нукус

✉ilider1987@yandex.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования обусловлена необходимостью точного прогнозирования потребления электроэнергии для повышения эффективности и снижения затрат на промышленных предприятиях, что приводит к повышению конкурентоспособности товаров, производимых предприятием. Традиционные методы прогнозирования часто не учитывают сложные взаимодействия между различными факторами, влияющими на потребление энергии, и не обеспечивают необходимую точность прогнозов. Метод анализа главных компонеНТ открывает многообещающую перспективу – уменьшение объема обрабатываемых данных (размерности) без значительной потери информации, что упрощает прогнозные модели при сохранении их точности. ***Целью*** исследования является разработка точной и эффективной модели прогнозирования электропотребления на промышленных предприятиях с использованием метода анализа главных компонеНТ. Эта модель направлена на устранение ограничений, характерных для традиционных подходов к прогнозированию, путем уменьшения размерности данных и повышения точности предсказаний, что в конечном итоге позволяет повысить эффективность потребления электроэнергии и снизить финансовые затраты, в том числе из-за ошибок в прогнозировании. ***Методы:*** метод анализа главных компонеНТ, позволивший уменьшить объем обрабатываемх данных (размерность) путем преобразования большого набора коррелированных переменных в меньший набор некоррелированных главных компонент. Исследование включает следующие этапы: импорт данных и факторный анализ, построение корреляционной матрицы, анализ выбранных и накопленных дисперсий для каждого фактора, построение матрицы факторных нагрузок, уменьшение размерности, разработка математической модели с использованием линейной регрессии и установка и валидация прогноза. ***Результаты.*** Применение метода главных компонент позволило создать модель прогнозирования электропотребления. Ее применение показало, что первая главная компонента объясняет 69,65 % общей дисперсии, вторая компонента – 17,28 %, т. е. в совокупности они объясняют почти 87 % дисперсии. Разработанная модель обеспечивает хорошее совпадение фактических и прогнозных значений электропотребления в нескольких временных интервалах со средним уровнем ошибки в пределах от +3 до –5 %. Это указывает на пригодность модели для прогнозирования электропотребления, хотя некоторые расхождения указывают на необходимость дальнейшего ее совершенствования.

Ключевые слова: прогнозирование электропотребления, метод главных компонент, уменьшение размерности данных, эффективность, снижение затрат, оптимизация энергопотребления, моделирование, корреляционная матрица, факторный анализ

Для цитирования: Прогнозирование электропотребления с использованием метода главных компонент (PCA) / И.У. Рахмонов, В.Я. Ушаков, Н.Н. Ниёзов, Н.Н. Курбонов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 198–209. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4731

UDC 519.6, 004.421
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4731

Forecasting electricity consumption using the Principal Component Analysis method

I.U. Rakhmonov[1] ✉, N.N. Niyozov[1], V.Ya. Ushakov[2], N.N. Kurbonov[1], A.M. Najimova[3]

[1] Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan
[2] National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation
[3] Karakalpak State University, Nukus, Uzbekistan

✉ilider1987@asu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need for accurate forecasting of electricity consumption to improve efficiency and reduce costs at industrial enterprises, which leads to increased competitiveness of goods manufactured by the enterprise. Traditional forecasting methods often do not take into account complex interactions between various factors affecting energy consumption and do not provide the necessary forecast accuracy. The principal component analysis method offers a promising prospect – reducing the volume of processed data (dimensionality) without significant loss of information, which simplifies forecast models while maintaining their accuracy. ***Aim.*** To develop an accurate and efficient model for forecasting electricity consumption at industrial enterprises using the principal component analysis method. This model is aimed at eliminating the limitations of traditional forecasting approaches by reducing data dimensionality and increasing the accuracy of predictions, which ultimately improves the efficiency of electricity consumption and reduces financial costs, including those due to forecasting errors. ***Methods.*** The principal component analysis method, which allows us to reduce the volume of processed data (dimensionality) by transforming a large set of correlated variables into a smaller set of uncorrelated principal components. The study included the following stages: data import and factor analysis, correlation matrix construction, analysis of selected and accumulated variances for each factor, factor loading matrix construction, dimension reduction, development of a mathematical model using linear regression, and forecast installation and validation. ***Results.*** The application of the principal component analysis method allowed us to create a model for forecasting electricity consumption. Its application showed that the first principal component explains 69.65% of the total variance, the second component – 17.28%, i. e. together they explain almost 87% of the variance. The developed model provides good agreement between the actual and forecast values of electricity consumption in several time intervals with an average error level within the range of +3 to –5%. This indicates the suitability of the model for forecasting electricity consumption, although some discrepancies indicate the need for its further improvement.

Keywords: power consumption forecasting, principal component method, data dimensionality reduction, efficiency, cost reduction, energy consumption optimization, modeling, correlation matrix, factor analysis

For citation: Rakhmonov I.U., Ushakov V.Ya., Niyozov N.N., Kurbanov N.N. Forecasting electricity consumption using the principal component analysis method. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 334, no. 2, pp. 198–209. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4731

Введение

Рост потребности в точном прогнозировании электропотребления обусловлен необходимостью повышения его эффективности, сокращения платежей за электроэнергию и повышения конкурентоспособности производимых промышленным предприятием товаров. Традиционные методы прогнозирования, основанные на экспертных оценках или на оперировании с удельным расходом электроэнергии, часто не учитывают сложные взаимодействия между различными факторами, влияющими на потребление энергии, что приводит к недостаточно точным прогнозам. Метод главных компонент (Principal Component Analysis – PCA) является одним из методов многомерного статистического анализа, который используется для уменьшения размерности (объема обрабатываемых данных) с наименьшей потерей полезной информации. В методе PCA большой набор коррелированных переменных преобразуют в меньший набор некоррелированных главных компонентов, упрощая тем самым модель прогнозирования при сохранении ее предсказательной способности.

Уменьшение количества переменных в составе исходных данных за счёт исключения из рассмотрения второстепенных облегчает оперирование с ними, упрощает создание алгоритмов [1–5].

Обеспечиваемая методом PCA возможность уменьшения размерности данных упрощает визуализацию, обработку и анализ, при этом сохраняя

основную информацию, выраженную через максимальную дисперсию.

Потребность в уменьшении объема исходной информации объясняется следующим [6, 7]:

- необходимостью визуального отображения первоначально отобранных данных, что достигается на основе их проецирования в трехмерном пространстве, плоскости или в ряде чисел;
- стремлением упростить изучаемые модели в связи с необходимостью упростить расчёт и интерпретацию результатов;
- необходимостью уменьшить объём хранимых данных;
- низкой информативностью из-за малой изменчивости при переходе от одного объекта к другому;
- заменой информации в связи с корреляцией первоначальных признаков;
- необходимостью агрегирования первоначальных признаков.

Достижение конечной цели – повышение точности прогнозов методом PCA – осуществляется решением следующих задач:

1. Многомерные данные преобразуются в новое пространство с уменьшенной размерностью, где исходные переменные заменяются на главные компоненты с максимальной информативностью.
2. Выбираются главные компоненты, которые обеспечивают максимальную дисперсию данных, что позволяет сохранить наибольшее количество информации при минимальном числе измерений.
3. В результате преобразования для исходных данных создаются новые ортогональные оси (главные компоненты), между которыми отсутствует корреляция.
4. Снижается размерность данных с сохранением их основной структуры, что упрощает анализ и визуализацию.
5. Устраняется мультиколлинеарность, так как главные компоненты являются независимыми, и каждая из них вносит уникальный вклад в объяснение данных.

Кроме уменьшения размерности и удаления мультиколлинеарности, метод PCA имеет несколько преимуществ перед регрессионным анализом и анализом по Фурье.

Во-первых, PCA отличается простотой и универсальностью. Обеспечиваемая им возможность сжатия данных помогает экономить ресурсы хранения и ускоряет вычислительные процессы.

Это приводит к улучшению производительности алгоритмов машинного обучения за счет снижения числа признаков, с которыми они работают. PCA помогает устранить проблему мультиколлинеарности, позволяя преобразовывать исходные признаки в некоррелированные компоненты, что особенно полезно для регрессионных моделей и других алгоритмов, чувствительных к корреляции между признаками. Также метод способствует улучшению визуализации многомерных данных и тем самым позволяет преобразовать их в двух- или трёхмерные проекции и выявить скрытые структуры и аномалии в данных. PCA может улучшить качество данных, уменьшая влияние шума, так как при уменьшении размерности сохраняются только наиболее информативные компоненты, а слабые или шумовые компоненты отбрасываются.

Эти особенности делают его применимым для работы с большими наборами данных в различных областях, таких, например, как обработка изображений, биоинформатика и финансы, где требуется эффективный анализ высокоразмерных данных [8, 9].

В отличие от него регрессионный анализ требует более сложной настройки моделей (выбор зависимой переменной), а анализ по Фурье ограничен работой с данными, имеющими временную или периодическую природу.

Во-вторых, PCA позволяет анализировать широкий спектр данных, включая многомерные, неконтролируемые и неструктурированные наборы данных, а регрессионный анализ применим лишь в случаях, когда зависимости между переменными ясны и линейны. Анализ по Фурье, в свою очередь, наиболее применим для анализа периодических сигналов или данных с частотными характеристиками. Это ограничивает его использование в других областях.

В-третьих, PCA позволяет эффективно обрабатывать шум, фокусируясь на компонентах с высокой дисперсией, что особенно полезно при работе с большими и сложными наборами данных. В регрессионном анализе шум может влиять на оценку параметров модели, усложняя точные предсказания, а анализ по Фурье фильтрует шум только для периодических сигналов [10, 11].

Большие возможности, заложенные в методе PCA, подтверждены опытом применения многофакторного анализа, например, при прогнозировании электропотребления в быту [12–15].

В данной статье рассмотрено применение метода PCA для повышения точности прогнозирования электропотребления промышленными предприятиями, в частности металлургическими заводами. Авторами предложен укрупнённый алгоритм решения этой задачи с применением метода PCA.

Основные положения

Метод PCA впервые был применён Карлом Пирсоном в 1901 г. и заключается в следующем.

Пусть дана матрица X для разработки прогностической модели с использованием метода PCA:

$$X = \begin{pmatrix} \Phi 1_1 & \Phi 2_1 & \dots \\ \Phi 1_2 & \Phi 2_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \Phi 1_n & \Phi 2_n & \dots \end{pmatrix}.$$

Поскольку эти данные представлены в разных величинах, выполняется операция стандартизации данных. Из-за повышенной чувствительности PCA к масштабу данных факторы стандартизируются в диапазоне 0–1 относительно среднего значения μ_i:

$$F1' = \frac{F1_i - \mu_{F1}}{\sigma_{F1}}, \dots, \quad FN' = \frac{F2_i - \mu_{F2}}{\sigma_{FN}}.$$

Здесь μ_{F1} и μ_{FN} – средние значения F1 и FN, а σ_{F1} и σ_{F2} – их дисперсии.

После стандартизации факторы X принимают вид X':

$$X' = \begin{pmatrix} \Phi'1_1 & \Phi'2_1 & \dots \\ \Phi'1_2 & \Phi'2_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \Phi'1_n & \Phi'2_n & \dots \end{pmatrix}.$$

Для выявления связей между данными определяется ковариационная матрица:

$$\boldsymbol{C} = \frac{1}{n-1} X'^T X'.$$

Значения и векторы ковариационной матрицы определяются путем решения следующего уравнения:

$$Cv = \lambda v$$

$$det(C - \lambda I) = 0,$$

где v – направления главных компонент; λ – дисперсии главных компонент; I – единичная матрица.

Значения дисперсий $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ показывают, как каждая главная компонента влияет на общую информацию. При выборе главных компонент целесообразно определить, какую роль главные компоненты играют в общей дисперсии данных [16–18]. Если кумулятивная дисперсия, объясненная первыми k компонентами, обозначена как T, то она рассчитывается следующим образом:

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{k} \lambda_i}{\sum_{i=1}^{n} \lambda_i}.$$

В основном при выборе главных компонент выбираются те из них, которые имеют значения больше 0,7. С их помощью исходные данные проецируются в новое пространство размерности Z. Этот процесс сохраняет влияние сокращённых данных, при этом главные компоненты выделяются в виде:

$$Z = X' \cdot D,$$

где D – матрица, состоящая из выбранных k векторов.

Восстановление исходных параметров выполняется с помощью следующей формулы:

$$X' = Z \cdot D^T.$$

На следующем этапе на основе полученных данных формируется следующая модель:

$$W = \beta_0 + \beta_1 Z1 + \beta_2 Z2 + \dots + \beta_n ZN.$$

Параметры модели β_0, β_1, β_2 и β_n определяются с помощью метода наименьших квадратов следующим образом:

$$\min_{\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \sum_{i=1}^{n} \left(W_i - (\beta_0 + \beta_1 Z1 + \beta_2 Z2 + \dots + \beta_n ZN)\right)^2.$$

На основе приведенных выше выражений прогнозирование потребления электроэнергии с использованием метода PCA осуществляется с использование алгоритма, изображенного на рис. 1. Построение модели с использованием метода PCA начинается с получения исходных данных и их стандартизации для приведения всех переменных к одному масштабу. Затем создается ковариационная матрица C, которая рассчитывается для анализа взаимосвязей переменных. После этого путем нахождения собственных векторов и собственных значений ковариационной матрицы выделяют главные компоненты для уменьшения размерности данных. Далее выполняется расчет главных компонент. После этого анализируется накопленная дисперсия T для выбранных главных компонент, и если сумма объясненной дисперсии превышает или равна 70 %, то данные компоненты используются для дальнейшего построения модели. На следующем этапе рассчитывается накопленная дисперсия. Затем строится регрессионная модель. В циклическом процессе проверяется ошибка модели E, которая рассчитывается на основе разности предсказанных и истинных значений. Если ошибка модели составляет менее 5 %, процесс считается завершенным и модель считается приемлемой для прогнозирования. Если ошибка больше заданного порога, параметры модели корректируются и расчет по данной модели повторяется. При повторном расчете используется Z-совокупность, содержащая факторы в виде матрицы размером n×m. Принятые данные вводятся в разработанную модель PCA, после чего вычисляются m следующих прогнозных значений W, и результат выводится в файл в виде матрицы размером 1×m.

Ниже достаточно подробно рассмотрено применение метода PCA на основе многофакторного анализа при прогнозировании электропотребления предприятием на примере металлургического завода.

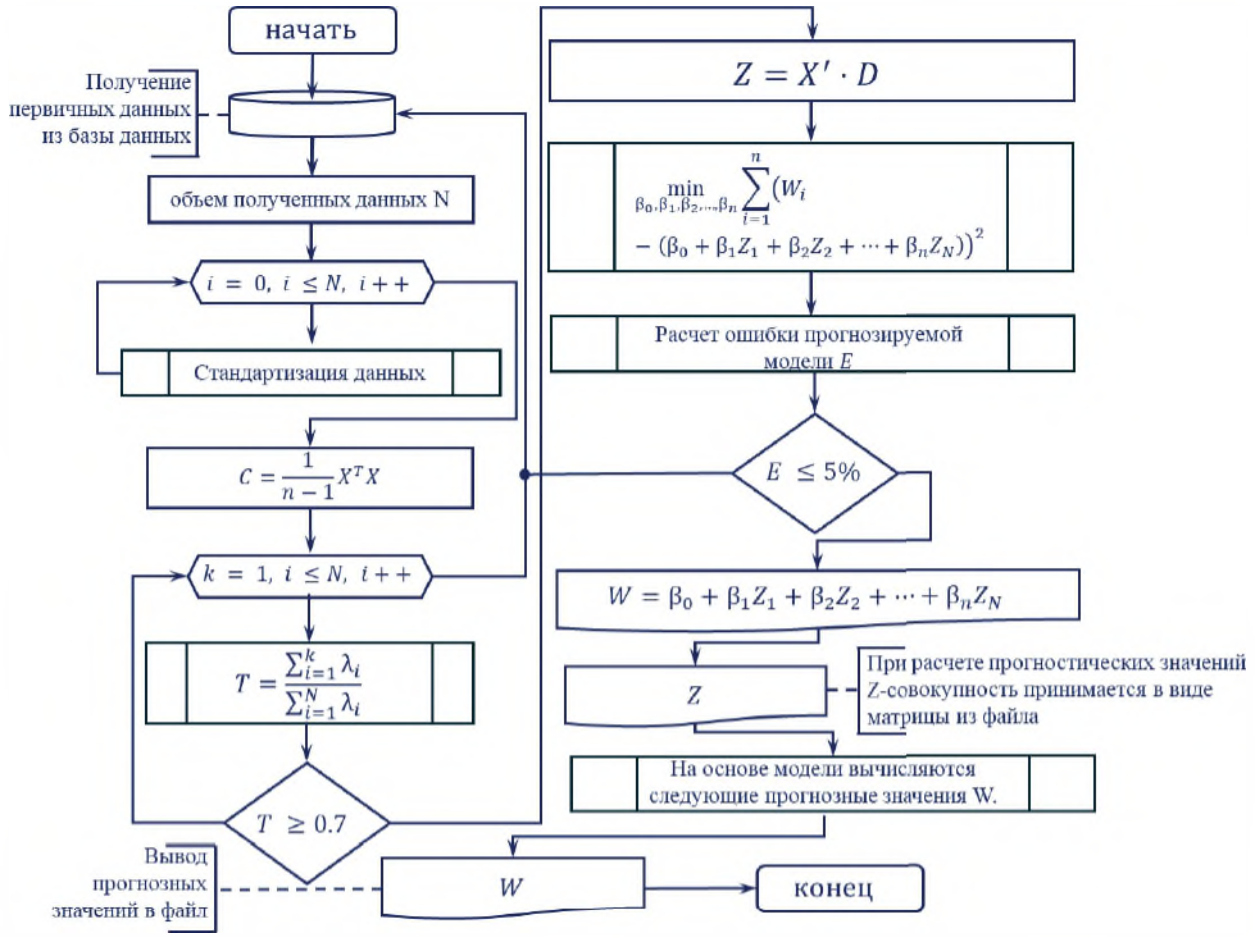


Рис. 1. *Укрупнённая блок-схема алгоритма прогнозирования электропотребления методом главных компонент*
Fig. 1. *Generalized block diagram of the electricity consumption forecasting algorithm using the PCA method*

Расчет прогнозируемого электропотребления

На долю предприятий чёрной металлургии приходится около 10 % потребления электроэнергии, производимой в стране. Электросталеплавильные цеха этих предприятий являются крупнейшими потребителями электроэнергии. Потребление электроэнергии металлургическими предприятиями характеризуется большой нестабильностью, обусловленной проявлением множества факторов, таких как многозвенность технологической цепочки (плавка, прокатка, термообработка и др.), изменчивость производственных циклов, различие используемых технологий, изменение объемов производства, сезонные колебания. Например, в процессе плавки на электропотребление могут влиять такие параметры, как состав и количество сырья, температура, влажность, время обработки [19–21].

Именно данная особенность таких предприятий вынуждает разрабатывать и применять методы расчета прогнозных показателей энергопотребления при таких осложняющих обстоятельствах. Резкие изменения объёмов потребления электроэнергии вынуждают выполнять углубленный анализ состава и количества исходных данных при прогнозировании потребления электроэнергии. Это, в свою очередь, требует разработки прогнозных моделей, обеспечивающих минимизацию погрешностей. Ниже приводятся данные по потреблению электрической энергии при выполнении плавки металла, показывающие величину ее нестабильности, табл. 1.

Известно, что металлургические предприятия характеризуются высокой энергоемкостью производственных процессов, значительными колебаниями электрической нагрузки, обусловленными внешними факторами, а также значительными масштабами использования вторичных энергоресурсов. Эти особенности усложняют прогнозирование электропотребления и требуют применения эффективных методов анализа данных, таких, например, как метод PCA. Металлургические предприятия характеризуются многокомпонентными и нелинейными процессами, такими как плавка, прокат, термообработка; для каждого из них характерен свой режимом потребления энергии и высокая его корреляция с производственными показате-

лями (например, температурой печей, скоростью прокатки, качеством металла). Такой подход позволяет предприятиям более эффективно управлять электропотреблением, минимизировать издержки и оптимизировать использование энергетических ресурсов, что способствует повышению общей энергетической эффективности производства. Использование метода PCA помогает выделить ключевые факторы, влияющие на энергопотребление, путем декомпозиции исходного набора данных на ортогональные компоненты, которые представляют основную вариабельность процесса [22, 23].

Таблица 1. *Потребление электрической энергии на проведение каждой из 100 плавок*

Table 1. *Electricity consumption for each of the 100 melts*

№	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac} kW·h	№	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac} kW·h	№	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac} kW·h	№	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac} kW·h	№	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac} kW·h
1	32748	21	35976	41	37800	61	35858	81	36798
2	32758	22	35986	42	38304	62	35992	82	36786
3	32768	23	35996	43	38314	63	36002	83	36796
4	33442	24	35516	44	37998	64	36012	84	36806
5	33452	25	35526	45	38008	65	36176	85	37850
6	34282	26	35536	46	38018	66	36186	86	37860
7	34292	27	35708	47	37386	67	36196	87	37870
8	34302	28	35718	48	37396	68	36242	88	37956
9	35040	29	35728	49	37406	69	36252	89	37966
10	35050	30	35980	50	36928	70	36262	90	37946
11	35060	31	35990	51	36938	71	36320	91	37956
12	35104	32	36000	52	36948	72	36330	92	37966
13	35114	33	36132	53	36634	73	36340	93	39999
14	35124	34	36142	54	36644	74	36350	94	40019
15	35218	35	36152	55	36654	75	36788	95	40008
16	35228	36	37622	56	36442	76	36798	96	40018
17	35238	37	37632	57	36452	77	36808	97	40018
18	35472	38	37642	58	36462	78	36818	98	40028
19	35482	39	37780	59	35838	79	36828	99	40028
20	35492	40	37790	60	35848	80	36838	100	41388

Применение PCA в данном случае направлено на выделение главных факторов, которые наиболее убедительно объясняют колебания энергопотребления, что позволяет построить более точные модели для прогнозирования. Например, в процессе плавки на электропотребление могут влиять такие параметры, как состав и количество сырья, температура, влажность и время обработки. Учитывая эти особенности, применение метода PCA для прогнозирования электропотребления металлургическими предприятиями представляется наиболее перспективным в силу рассмотренных выше его возможностей и преимуществ.

Для решения поставленной задачи составлена корреляционная матрица R для определения взаимосвязей между факторами (табл. 2):

$$R = \begin{bmatrix} 1 & -0{,}31664 & -0{,}31602 & -0{,}31565 & -0{,}197091 & -0{,}21457 \\ -0{,}31664 & 1 & 0{,}999696 & 0{,}999277 & 0{,}519265 & 0{,}324651 \\ -0{,}31602 & 0{,}999696 & 1 & 0{,}999679 & 0{,}522692 & 0{,}264124 \\ -0{,}31565 & 0{,}999277 & 0{,}999679 & 1 & 0{,}521547 & 0{,}657814 \\ -0{,}19709 & 0{,}519265 & 0{,}522694 & 0{,}521547 & 1 & 0{,}321487 \\ -0{,}21457 & 0{,}324651 & 0{,}264124 & 0{,}657814 & 0{,}321487 & 1 \end{bmatrix}.$$

В качестве исходных данных выбраны следующие факторы: $Ф_1$ – загрузки печи, т; $Ф_2$ – количество отгруженного металла, т; $Ф_3$ – масса загружаемой металлической шихты, т; $Ф_4$ – продолжительность выплавки металла, мин.; $Ф_5$ – продолжительности работы под током, мин.

Таблица 2. *Расчетно-экспериментальные значения факторов для 100 плавок стали*

Table 2. *Calculation of input data from the database for 100 steel melts*

№ процесса плавок Melting process no.	$W_{факт.}$ кВт·ч W_{ac}, kW·h	$Ф_1$, т F_1, t	$Ф_2$, т F_2, t	$Ф_3$, т F_3, t	$Ф_4$, мин F_4, min	$Ф_5$, мин F_5, min
1	32748	132	130	128	57	53
5	33452	132	129	128	56	52
10	35050	132	131	129	55	51
15	35218	135	132	130	56	53
20	35492	134	131	130	55	51
25	35526	133	132	129	54	51
30	35980	134	132	129	59	53
35	36152	133	131	130	56	53
40	37790	133	130	128	55	53
45	38008	134	131	129	56	51
50	36928	134	132	130	54	53
55	36654	132	131	130	57	51
60	35848	131	129	128	55	53
65	36176	134	131	130	56	53
70	36262	133	132	130	59	53
75	36788	132	130	129	55	51
80	36838	131	129	128	59	53
85	37850	132	129	128	52	51
90	37946	133	131	130	58	53
95	40008	131	130	129	55	53
100	41388	131	130	129	58	53

Таблица 3. *Вклады главных компонент в суммарную дисперсию исходных признаков*

Table 3. *Contributions of the main components to the total variance of the original characteristics*

Факторы Factors	Общая дисперсия, % Total variance, %	Кумулятивная дисперсия, % Cumulative variance, %
1	69,65	69,65
2	17,28	86,94
3	13,04	99,98
4	0,014	99,99
5	0,003	100,0

Результаты анализа общей и накопленной дисперсий для 5 факторов приведены в табл. 3. Как видно, на долю первого фактора приходится 69,65 % от общей дисперсии, на долю второго – 17,28 %, и так далее.

Используя метод базовых компонент, получаем первичную матрицу весовых нагрузок факторов. Параллельно необходимо анализировать матрицу собственных значений корреляционной матрицы.

Матрица весовых нагрузок факторов имеет следующий вид:

$$U=\begin{bmatrix} -0{,}42577 & 0{,}90367 & -0{,}04563 & -0{,}29278 & -0{,}39021 \\ 0{,}97914 & 0{,}10209 & -0{,}17455 & -0{,}01866 & -0{,}00555 \\ 0{,}97982 & 0{,}10328 & -0{,}17077 & -0{,}00055 & 0{,}01065 \\ 0{,}97944 & 0{,}10346 & -0{,}17199 & 0{,}01924 & -0{,}00508 \\ 0{,}65063 & 0{,}12643 & 0{,}74879 & -0{,}88327 & -0{,}32493 \end{bmatrix}.$$

Если размер поля свойств меньше двух основных компонент, учитываются только первые два столбца указанной матрицы.

Зависимость главных компонентов от централизованных нормированных начальных характеристик имеет следующий вид:

$$W_1=-0{,}42577\Phi_1+0{,}97914\Phi_2+0{,}97982\Phi_3+ +0{,}97944\Phi_4+0{,}65063\Phi_5;$$

$$W_2=0{,}9036\Phi_1+0{,}10209\Phi_2+0{,}10209\Phi_3+ +0{,}10328\Phi_4+0{,}12634\Phi_5.$$

Анализируется следующая матрица факторных нагрузок для определения новых признаков:

$$R=\begin{bmatrix} -0{,}76494 & 0{,}983586 & -0{,}07316 & -0{,}60971 & -0{,}01433 \\ 0{,}96225 & -0{,}14342 & 0{,}03046 & -0{,}01863 & -0{,}00559 \\ 0{,}961577 & -0{,}14261 & -0{,}23434 & -0{,}00056 & 0{,}01065 \\ 0{,}261779 & -0{,}14229 & 0{,}03310 & 0{,}01926 & -0{,}00502 \\ 0{,}30014 & -0{,}07934 & -0{,}25058 & 0{,}59948 & 0{,}35618 \end{bmatrix}.$$

При этом исходные характеристики и коэффициенты корреляции основных компонент характеризуют корреляционную матрицу факторных нагрузок и составляют основу данных расчетов:

$$A=\begin{bmatrix} -0.76494 & 0.983586 \\ 0.96225 & -0{,}14342 \\ 0.961577 & -0.14261 \\ 0.261779 & 0.84229 \\ 0.30014 & -0.07934 \end{bmatrix}.$$

Исходные данные, для которых коэффициенты корреляции больше 0,7, непосредственно зависят от первого главного компонента: Φ_1 – загрузка печи, т; Φ_2 – масса отгруженного металла, т; Φ_3 – масса загружаемой металлической шихты, т. Вторая главная компонента непосредственно связана с исходными данными: Φ_1 – загрузка печи, т; Φ_4 – продолжительность выплавки металла, мин. По определенным таким способом главным факторам строится математическая модель с помощью линейной регрессии, имеющей следующий вид:

$$W=36264-63{,}74\Phi_1+46{,}89\Phi_2. \qquad (1)$$

По (1) определяются прогнозные значения исследуемого объекта и сравниваются с фактическими данными (рис. 1).

Уравнение (1) описывает аппроксимирующую зависимость прогнозируемого потребления электроэнергии W от двух основных компонент, полученных методом PCA и обозначенных как Φ_1 и Φ_2. Применение PCA позволяет уменьшить количество (размерность) данных и упростить тем самым анализ и интерпретацию переменных. Коэффициенты 63,74 и 46,89 показывают величину вклада каждой компоненты в конечный результат. Они имеют размерность, обратную единицам соответствующих компонент, что обеспечивает размерность W в виде единиц потребленной электроэнергии (например, кВт·ч).

Область применения данной аппроксимирующей модели ограничена условиями и параметрами технологического процесса, для которого она разработана, а именно – металлургическими предприятиями. Данная модель применима только при сходных производственных параметрах и технологических характеристиках предприятия.

При оценке глубины прогнозирования важно учитывать временной диапазон или другие показатели, зависящие от специфики технологического процесса. В случае металлургического производства одним из таких показателей может служить количество плавок, на которые распространяется прогноз. Такое прогнозирование позволяет учитывать регулярные изменения в потреблении энергии, связанные с особенностями каждой плавки: используемые материалы, параметры процесса, режимы работы оборудования. Таким образом, глубина прогноза может быть определена как на временной основе (в часах или днях), так и на основе количества плавок, на протяжении которых сохраняется высокая точность прогнозируемых значений потребления энергии.

Как видно на рис. 2, фактические и прогнозные значения электропотребления совпадают в нескольких интервалах, например, 2–15, 18–20, 26–27, 33–34. В других интервалах наблюдаются значительные спады, которые негативно влияют на адекватность разработанной модели прогнозирования. Среднее значение погрешности расчетов по разработанной модели лежит в пределах от +3 до –5 % (рис. 3), что указывает на ее применимость на практике.

В табл. 4 приведены фактические и прогнозные значения расхода электроэнергии в процессах плавок стали для всех 100 точек прогнозирования. Применен шаг в 5 единиц, а ошибки прогнозирования определены по 100 точкам прогнозирования.

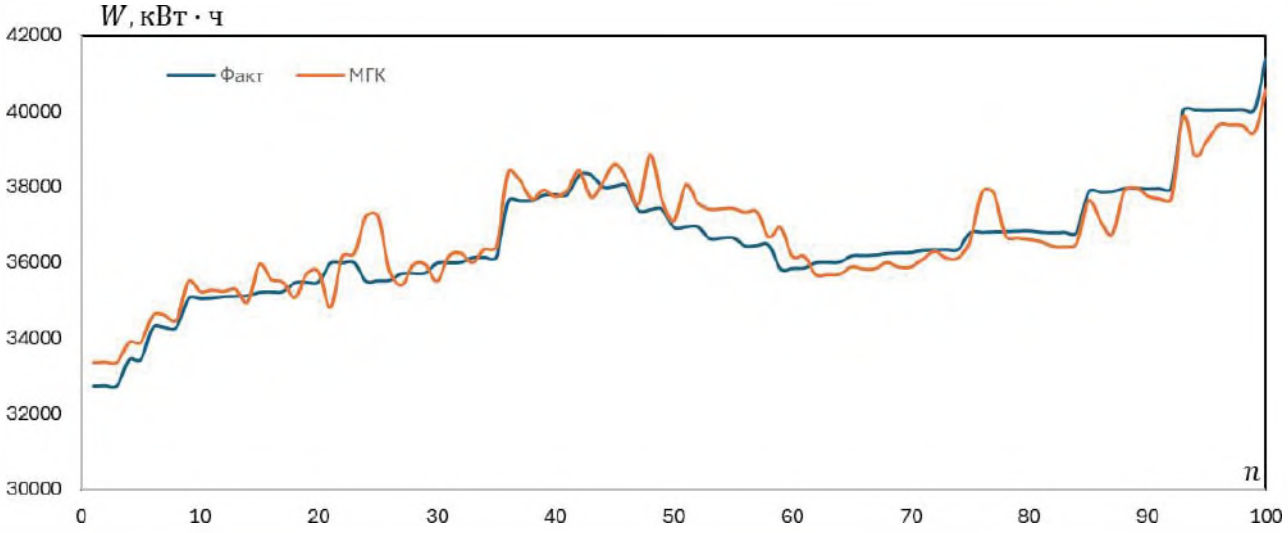


Рис. 2. *Сравнение фактических и прогнозных величин электропотребления*
Fig. 2. *Comparison of actual and predicted values of power consumption*

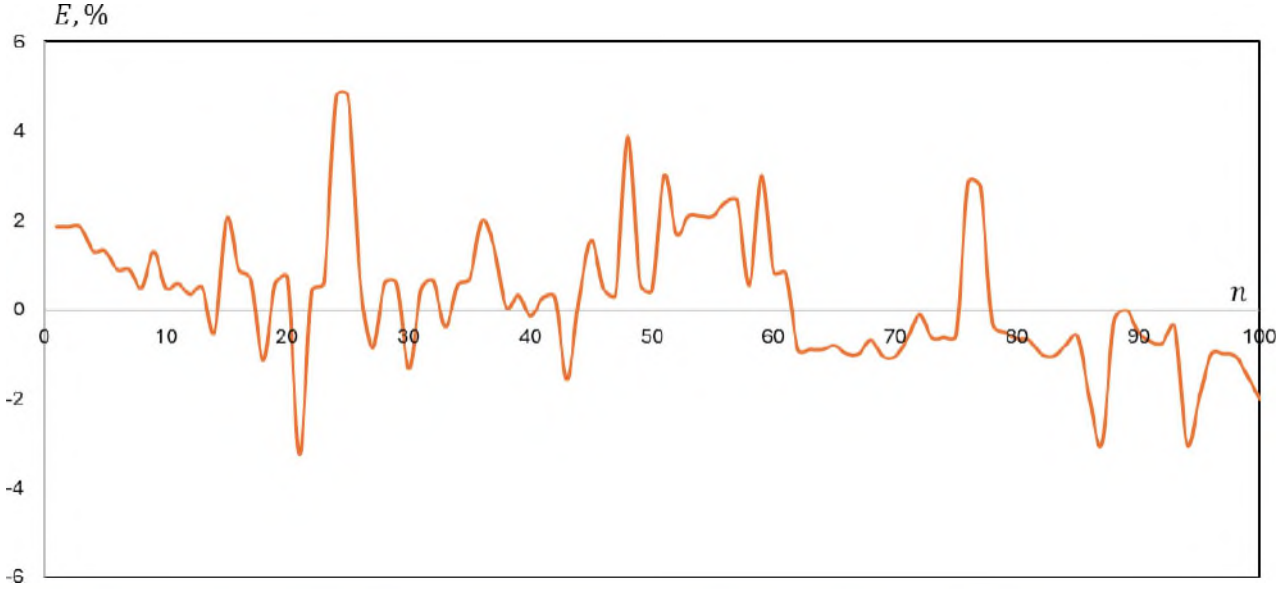


Рис. 3. *Разница между между фактическими и прогнозными величинами электропотребления*
Fig. 3. *Difference between actual and predicted electricity consumption values*

Для более глубокого исследования адекватности разработанной модели прогнозирования электропотребления осуществлены расчеты погрешности моделей по ошибкам MAD, MAPE, SA, AMSE, BIAS, MAE, RMSE, MSE. Результаты приведены в табл. 4. Результаты приведенных ошибок показывают, что разработанная модель имеет минимальные значения.

Известно, что для получения модели прогнозирования с наименьшей погрешностью прогнозные и фактические значения сравниваются несколько раз, и на этом основании выбирается модель для прогнозирования. Исходя из этого, результат модели с наименьшей погрешностью приведен на рис. 3.

Заключение

Применение метода PCA позволяет уменьшить количество обрабатываемых данных и повысить точность прогнозов. Разработанная модель прогнозирования электропотребления, основанная на PCA, продемонстрировала высокую предсказательную способность, объясняя 69,65 % общей дисперсии первой главной компонентой и 17,28 % – второй, что в совокупности составляет почти 87 % общей дисперсии. Модель обеспечивает хорошее соответствие между фактическими и прогнозными значениями электропотребления (средняя величина ошибки находится в пределах от +3 до –5 %).

Таблица 4. *Фактические и прогнозные величины электропотребления*

Table 4. *Actual and forecast values of electrical consumption*

№ процесса плавок Melting process no.	$W_ф/W_{ac}$	$W_{прог}/W_{for}$	MAD	MAPE	SA	AMSE	BIAS	MAE	RMSE	MSE
	кВт·ч kW·h									
1	32748	33357,1	609,1128	1,86	1,17405	3,4596	0,249672	0,003208581	0,004141	2,29587525
5	33452	33898,6	446,5842	1,335		1,782225				
10	35050	35228,8	178,755	0,51		0,2601				
15	35218	35940	721,969	2,05		4,2025				
20	35492	35758,2	266,19	0,75		0,5625				
25	35526	37220,6	1694,5902	4,77		22,7529				
30	35980	35505,1	474,936	1,32		1,7424				
35	36152	36412,3	260,2944	0,72		0,5184				
40	37790	37733,3	56,685	0,15		0,0225				
45	38008	38600,9	592,9248	1,56		2,4336				
50	36928	37090,5	162,4832	0,44		0,1936				
55	36654	37423,7	769,734	2,1		4,41				
60	35848	36159,9	311,8776	0,87		0,7569				
65	36176	35883	293,0256	0,81		0,6561				
70	36262	35881,2	380,751	1,05		1,1025				
75	36788	36567,3	220,728	0,6		0,36				
80	36838	36594,9	243,1308	0,66		0,4356				
85	37850	37622,9	227,1	0,6		0,36				
90	37946	37752,5	193,5246	0,51		0,2601				
95	40008	39207,8	800,16	2		4				
100	41388	40560,2	827,76	2		4				

Тем не менее выявленные расхождения в некоторых временных интервалах указывают на необходимость дальнейшего совершенствования модели. Дальнейшие исследования целесообразно направить на учет дополнительных факторов и улучшение алгоритмов для повышения точности прогнозов. В целом метод PCA доказал свою эффективность и перспективность для решения задач прогнозирования электропотребления, обеспечивая значительные преимущества в сравнении с традиционными методами. Применение этой методики позволяет промышленным предприятиям оптимизировать использование энергии, снизить затраты и повысить конкурентоспособность производимой ими продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирпичникова И.М., Саплин Л.А., Саломохо К.Л. Прогнозирование объемов потребления электроэнергии // Вестник ЮУрГУ. Серия "Энергетика". – 2014. – Т. 14. – № 2. – С. 16–21.
2. Improved estimation of electricity demand function by using artificial neural network, principal component analysis and data envelopment analysis / A. Kheirkhah, A. Azadeh, M. Saberi, A. Azaron, H. Shakouri // Computers & Industrial Engineering. – 2013. – Vol. 64. – № 1. – P. 425–441. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cie.2012.09.017
3. A novel analysis and forecast method of electricity business expanding based on seasonal adjustment / Y. Zhang, X. Han, G. Yang, Y. Wang, L. Zhang, X. Miao // Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC). IEEE PES-2016. – 2016. – P. 707–711. DOI: https://doi.org/10.1109/APPEEC.2016.7779608
4. Taylor J.W., McSharry P.E. Short-term load forecasting methods: an evaluation based on European data // IEEE Transactions on Power Systems. – 2007. – Vol. 22. – № 4. – P. 2213–2219. DOI: https://doi.org/10.1109/TPWRS.2007.907583
5. Deep learning with long short-term memory neural networks combining wavelet transform and principal component analysis for daily urban water demand forecasting / B. Du, Q. Zhou, J. Guo, S. Guo, L. Wang // Expert Systems with Applications. – 2021. – Vol. 171. – № 114571. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.114571
6. Ушаков В.Я., Рахмонов И.У., Жалилова Д.А. Прогнозирование электропотребления текстильными предприятиями на основе метода главных компонент // Проблемы науки. – 2022. – Т. 5. – № 73. – С. 22–26.
7. Analyzing and forecasting electrical load consumption in healthcare buildings / R. Gordillo-Orquera, L.M. Lopez-Ramos, S. Muñoz-Romero, P. Iglesias-Casarrubios, D. Arcos-Aviles, A.G. Marques, J.L. Rojo-Alvarez // Energies. – 2018. – Vol. 11. – № 493. DOI: https://doi.org/10.3390/en11030493
8. Analysis of user electricity consumption behavior based on density peak clustering with shared neighbors and attractiveness / Q. Li, G. Wang, Y. Zhang, Q. Yang // Concurrency and Computation: Practice & Experience. – 2023. – Vol. 35. – № 3. DOI: https://doi.org/10.1002/cpe.7518

9. Short term load forecasting in the industry for establishing consumption baselines: a French case / J. Blancarte. M. Batton-Hubert. X. Bay, M.A. Girard. A. Grau // Modeling and stochastic learning for forecasting in high dimensions / Eds. A. Antoniadis, J.M. Poggi, X. Brossat. – 2015. – Vol. 217 – P. 1–20. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-18732-7_1
10. Kesornsit W., Sirisathitkul Y. Hybrid machine learning model for electricity consumption prediction using random forest and artificial neural networks // Applied Computational Intelligence and Soft Computing. – 2022. – № 1562942. DOI: https://doi.org/10.1155/2022/1562942
11. Yuce B., Mourshed M., Rezgui Y. A smart forecasting approach to district energy management // Energies. – 2017. – Vol. 10. – № 1073. DOI: https://doi.org/10.3390/en10081073
12. Forecasting building energy consumption based on hybrid PSO-ANN prediction model / C. Hu. K. Li, G. Liu, L. Pan // 34th Chinese Control Conference (CCC). – 2015. – P. 8243–8247. DOI: https://doi.org/10.1109/ChiCC.2015.7261053
13. Golmohamadi H., Keypour R. A bi-level robust optimization model to determine retail electricity price in presence of a significant number of invisible solar sites // Sustainable Energy Grids & Networks. – 2018. – Vol. 13. – P. 93–111. DOI: https://doi.org/10.1016/j.segan.2017.12.008
14. Online clustering based fault data detection method for distributed PV sites / S. Wang, F. Gao, J. Wu, C. Zheng, X. Fu, F. Duan // Proceedings of the 39th Chinese Control Conference (CCC). – 2020. – P. 4341–4346. DOI: https://doi.org/10.1109/ChiCC.2020.9292541
15. Prediction of coal feeding during sintering in a rotary kiln based on statistical learning in the phase space / X. Zhang. L. Zhang, H. Chen, B. Dai // ISA Transactions. – 2018. – Vol. 83. – P. 248–260. https://doi.org/10.1016/j.isatra.2018.09.015
16. Прогнозирование электропотребления с помощью нейронных сетей с LSTM / И.У. Рахмонов, В.Я. Ушаков, Н.Н. Ниёзов, Н.Н. Курбонов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 12. – С. 125–133. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4407
17. Математическое моделирование минимизации расходов электроэнергии промышленными предприятиями с непрерывным характером производства / И.У. Рахмонов, В.Я. Ушаков, А.М. Нажимова, К.К. Обидов, С.Р. Сулейманов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 4. – С. 43–51. DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4423
18. Rakhmonov I.U., Reymov K.M. Regularities of change of energy indicators of the basic technological equipment of the cotton cleaning industry// Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019. – 2019. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055038.
19. Analysis and calculation of optimum parameters of electric arc furnace / I.U. Rakhmonov, K.M. Reymov, A.M. Najimova, V.Ya. Ushakov, B.T. Seytmuratov // Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019. – 2019. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055048.
20. Taslimov A.D., Rakhmonov I.U. Optimization of complex parameters of urban distribution electric networks // Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019. – 2019. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055046.
21. Research on the ablation resistance of TiC particle-reinforced aluminium-based composite coatings on armature surface / C. Fan, L. Zhang. N.N. Kurbonov. I.U. Rakhmonov, G. Wang // Coatings. – 2024. – V. 14. – № 549. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings14050549
22. Effect of heat treatment on structure of carbon shell-encapsulated pt nanoparticles for fuel cells / K. Davletbaev, S.S. Chougule, J. Min. K. Ko, Y. Kim. H. Choi, Y. Choi, A.A. Chavan, B. Pak. I.U. Rakhmonov et al. // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 924. DOI: https://doi.org/10.3390/ nano14110924
23. Wang J. et al. Trap Distribution and Along-surface Discharge Characterization of Aromatic Compound-modified Silicone Gel // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2024. DOI: 10.1109/TDEI.2024.3456096

Информация об авторах

Икромжон Усмонович Рахмонов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электроснабжения Ташкентского государственного технического университета, Узбекистан, 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 2. ilider1987@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0003-2076-5919

Нуъмон Низомиддинович Ниёзов, доктор философии по техническим наукам, доцент кафедры электроснабжения Ташкентского государственного технического университета, Узбекистан, 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 2. nomon.niyozov_2422@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1031-3460

Василий Яковлевич Ушаков, заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор технических наук, профессор Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vyush@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-2931-2086

Нурбек Нурулло угли Курбонов, доктор философии по техническим наукам, доцент кафедры электроснабжения Ташкентского государственного технического университета, Узбекистан, 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 2. nurbek.kurbonov.96@gmail.com, http://orcid.org/0009-0006-5400-3532

Айсулу Махмудовна Нажимова, доктор философии по техническим наук, доцент, доцент кафедры электроэнергетики Каракалпакского государственного университета, Узбекистан, 230100, г. Нукус, ул. Ч. Абдирова, 1. a_najimova@karsu.uz, https://orcid.org/0009-0001-7336-8362

Поступила в редакцию: 11.06.2024
Поступила после рецензирования: 30.10.2024
Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Kirpichnikova I.M., Saplin L.A., Salomoho K.L. Forecasting volumes of electricity consumption. *Bulletin of SUSU. Series "Energy"*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 16–21. (In Russ.)
2. Kheirkhah A., Azadeh A., Saberi M., Azaron A., Shakouri H. Improved estimation of electricity demand function by using artificial neural network, principal component analysis and data envelopment analysis. *Computers & Industrial Engineering*, 2013, vol. 64, no. 1, pp. 425–441. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cie.2012.09.017
3. Zhang Y., Han X., Yang G., Wang Y., Zhang L., Miao X. A novel analysis and forecast method of electricity business expanding based on seasonal adjustment. *Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*, 2016, pp. 707–711. DOI: https://doi.org/10.1109/APPEEC.2016.7779608
4. Taylor J.W., McSharry P.E. Short-term load forecasting methods: an evaluation based on European data. *IEEE Transactions on Power Systems*. 2007, vol. 22, no. 4, pp. 2213–2219. DOI: https://doi.org/10.1109/TPWRS.2007.907583
5. Du B., Zhou Q., Guo J., Guo S., Wang L. Deep learning with long short-term memory neural networks combining wavelet transform and principal component analysis for daily urban water demand forecasting. *Expert Systems with Applications*, 2021, vol. 171, no. 114571. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.114571
6. Ushakov V.Ya., Rakhmonov I.U., Jalilova D.A. Forecasting electricity consumption by textile enterprises based on the principal component method. *Problems of science*, 2022, vol. 5, no. 74, pp. 22–26. (In Russ.).
7. Gordillo-Orquera R., Lopez-Ramos L.M., Muñoz-Romero S., Iglesias-Casarrubios P., Arcos-Aviles D., Marques A.G., Rojo-Alvarez J.L. Analyzing and forecasting electrical load consumption in healthcare buildings. *Energies*, 2018, vol. 11, no. 493. DOI: https://doi.org/10.3390/en11030493
8. Li Q., Wang G., Zhang Y., Yang Q. Analysis of user electricity consumption behavior based on density peak clustering with shared neighbors and attractiveness. *Concurrency and Computation: Practice & Experience*, 2023, vol. 35, no. 3. DOI: https://doi.org/10.1002/cpe.7518
9. Blancarte J., Batton-Hubert M., Bay X., Girard M.A., Grau A. Short term load forecasting in the industry for establishing consumption baselines: a French case. *Modeling and stochastic learning for forecasting in high dimensions*. Eds. J.M. Antoniadis, X. Poggi, A. Brossat. 2015, vol. 217, pp. 1–20. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-18732-7_1
10. Kesornsit W., Sirisathitkul Y. Hybrid machine learning model for electricity consumption prediction using random forest and artificial neural networks. *Applied Computational Intelligence and Soft Computing*, 2022, no. 1562942. DOI: https://doi.org/10.1155/2022/1562942
11. Yuce B., Mourshed M., Rezgui Y. A smart forecasting approach to district energy management. *Energies*, 2017, vol. 10, no. 1073. DOI: https://doi.org/10.3390/en10081073
12. Hu C., Li K., Liu G., Pan L. Forecasting building energy consumption based on hybrid PSO-ANN prediction model. *34th Chinese Control Conference (CCC)*, 2015, pp. 8243–8247. DOI: https://doi.org/10.1109/ChiCC.2015.7261053
13. Golmohamadi H., Keypour R. A bi-level robust optimization model to determine retail electricity price in presence of a significant number of invisible solar sites. *Sustainable Energy Grids & Networks*, 2018, vol. 13, pp. 93–111. DOI: https://doi.org/10.1016/j.segan.2017.12.008
14. Wang S., Gao F., Wu J., Zheng C., Fu X., Duan F. Online clustering based fault data detection method for distributed PV sites. *Proceedings of the 39th Chinese Control Conference (CCC)*, 2020, pp. 4341–4346. DOI: https://doi.org/10.1109/ChiCC.2020.9292541
15. Zhang X., Zhang L., Chen H., Dai B. Prediction of coal feeding during sintering in a rotary kiln based on statistical learning in the phase space. *ISA Transactions*, 2018, vol. 83, pp. 248–260. DOI: https://doi.org/10.1016/j.isatra.2018.09.015
16. Rakhmonov I.U., Ushakov V.Ya., Niyozov N.N., Kurbonov N.N. Forecasting electricity consumption by LSTM neural network. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 2, pp. 125–133. (In Russ.) Available at: https://doi.org/10.18799/24131830/2023/12/4407 (accessed 15 September 2023).
17. Rakhmonov I.U., Ushakov V.Ya., Najimova A.M., Obidov K.K., Suleimanov S.R. Mathematical modeling of minimi zation of electricity consumption by industrial enterprises with continuous production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 4, pp. 43–51. (In Russ.). Available at: https://doi.org/10.18799/24131830/2024/4/4423 (accessed 15 September 2023).
18. Rakhmonov I.U., Reymov K.M. Regularities of change of energy indicators of the basic technological equipment of the cotton cleaning industry. *Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019*. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055038.
19. Rakhmonov I.U., Reymov K.M., Najimova A.M., Ushakov V.Ya., Seytmuratov B.T. Analysis and calculation of optimum parameters of electric arc furnace. *Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019*. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055048.
20. Taslimov A.D., Rakhmonov I.U. Optimization of complex parameters of urban distribution electric networks. *Journal of Physics: Conference Series. APITECH-2019*. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055046.
21. Fan C., Zhang L., Kurbonov, N.N., Rakhmonov I.U., Wang G. Research on the ablation resistance of TiC particle-reinforced aluminium-based composite coatings on armature surface. *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 549. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings14050549
22. Davletbaev K., Chougule S.S., Min J., Ko K., Kim Y., Choi H., Choi Y., Chavan A.A., Pak B., Rakhmonov I.U. Effect of heat treatment on structure of carbon shell-encapsulated Pt nanoparticles for fuel cells. *Nanomaterials*, 2024, vol. 14, no. 924. DOI: https://doi.org/10.3390/ nano14110924
23. Wang J. Trap distribution and along-surface discharge characterization of aromatic compound-modified silicone gel. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2024. DOI: 10.1109/TDEI.2024.3456096

Information about the authors
Ikromjon U. Rakhmonov, Dr. Sc., Professor, Tashkent State Technical University, 2, Universitetskaya street, Tashkent, 100095, Uzbekistan. ilider1987@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0003-2076-5919
Numon N. Niyozov, PhD, Associate Professor, Tashkent State Technical University, 2, Universitetskaya street, Tashkent, 100095, Uzbekistan. nomon.niyozov_2422@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1031-3460
Vasily Ya. Ushakov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vyush@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-2931-2086
Nurbek N. Kurbonov, PhD, Associate Professor, Tashkent State Technical University, 2, Universitetskaya street, Tashkent, 100095, Uzbekistan. nurbek.kurbonov.96@gmail.com, http://orcid.org/0009-0006-5400-3532
Aysulu M. Najimova, PhD., Associate Professor, Karakalpak State University, 1, Ch. Abdirov street, Nukus, 230100, Uzbekistan. a_najimova@karsu.uz, https://orcid.org/0009-0001-7336-8362

Received: 11.06.2024
Revised: 30.10.2024
Accepted: 28.11.2024

UDC 628.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4566

Impact of substrate gradient on start-up of partial nitritation-anammox process

K. Kosgey✉**, S.L. Kiambi**

Vaal University of Technology, Vanderbijlpark, South Africa

✉kiproticharapkosgey@gmail.com

Abstract. ***Relevance.*** Partial nitritation-anammox represents a cost-effective biological nitrogen removal that has a lot of potential as an alternative process to conventional nitrification/denitrification. However, the sensitivity of the process to operating and environmental conditions limits its widespread application. ***Aim.*** To study the impact of substrate gradient on the start-up of partial nitritation-anammox in continuously stirred tank reactor and plug-flow up-flow reactor. ***Methodology.*** Modified activated sludge model number 1 (ASM 1) in MATLAB environment was implemented. Time-based aeration control was incorporated in the model (10 minutes on/20 minutes off). Concentration of dissolved oxygen between 0.2 and 0.8 mg-O_2/L during the aeration phase was simulated. ***Results and conclusion.*** It was found that partial nitritation-anammox could be successfully started-up in both reactors in less than 200 days under the given operating conditions. In addition, changes within the bacterial communities could occur in the course of operation of reactors. The abundance of anammox bacteria, heterotrophic bacteria, and ammonia oxidising bacteria could decrease with reactor height, while the growth of nitrite oxidising bacteria could vary with reactor height in plug-flow up-flow reactor due to the dynamics of nitrite (NO_2^-) generation and depletion in different levels within the reactor. Overall, partial nitritation-anammox implementation in continuously stirred tank reactor and plug-flow up-flow reactor is feasible.

Keywords: nitrogen removal, biological nitrogen removal, partial nitritation-anammox, wastewater, aeration control, modelling and simulation

Acknowledgement: We appreciate Vaal University of Technology for financially support of this study.

For citation: Kosgey K., Kiambi S.L. Impact of substrate gradient on start-up of partial nitritation-anammox process. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 210–219. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4566

УДК 628.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4566

Влияние градиента субстрата на запуск частичного нитрования-анаммокс

К. Косгей✉**, С.Л. Киамби**

Технологический университет Ваала, Южная Африка, Вандербейлпарк

✉kiproticharapkosgey@gmail.com

Аннотация. ***Актуальность.*** Частичное нитрование-анаммокс представляет собой экономическо- эффективный процесс биологического удаления азота, который имеет большой потенциал в качестве альтернативы традиционному процессу нитрификации/денитрификации. Однако чувствительность процесса к условиям эксплуатации и окружающей среды ограничивает его широкое применение. ***Цель:*** изучить влияние градиента субстрата на запуск частичного нитрования-анаммокса в реакторе непрерывного действия и реакторе идеального вытеснения с восходящим потоком. ***Методы.*** Была зарегистрирована модифицированная Модель № 1 активного ила в системе MATLAB. В модели было реализовано управление аэрацией по времени (10 минут включения/20 минут выключения). Была смоделирована концентрация растворенного кислорода между 0,2 и 0,8 мг-O_2/л во время фазы аэрации.

Результаты. Установлено, что частичное нитрование-анаммокс можно успешно запустить в обоих реакторах менее чем за 200 суток при заданных условиях эксплуатации. Кроме того, в процессе работы реакторов могли происходить изменения внутри бактериальных сообществ. Численность анаммокс-бактерий, гетеротрофных бактерий и бактерий, окисляющих аммиак, может уменьшаться с увеличением высоты реактора, в то время как рост бактерий, окисляющих нитрит, может варьироваться в зависимости от высоты реактора идеального вытеснения с восходящим потоком из-за динамики образования и истощения нитрита (NO_2^-) на разных уровнях внутри реактора. В целом частичное нитрование-анаммокс в реакторе непрерывного действия и реакторе идеального вытеснения с восходящим потоком вполне осуществимо.

Ключевые слова: удаление азота, биологическое удаление азота, частичное нитрование-анаммокс, сточные воды, контроль аэрации, моделирование и симуляция

Благодарности: Авторы благодарят Технологический университет Ваала за финансовую поддержку исследования.

Для цитирования: Косгей К., Киамби С.Л. Влияние градиента субстрата на запуск частичного нитрования-анаммокс // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 210–219. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4566

Introduction

Biological nitrogen removal (BNR) processes represent the technology of choice in most systems of nitrogen removal from wastewater [1]. Among the well-established BNR processes are nitrification/denitrification, partial nitritation/denitritation and partial nitritation – ammonium oxidation (anammox) processes. Each of these technologies are well described in literature, including [1–4]. Briefly, in nitrification/denitrification, ammonium (NH_4^+) is first oxidised to NO_2^- by ammonium oxidising bacteria (AOB), and the generated NO_2^- is then oxidised to nitrate (NO_3^-) by nitrite oxidising bacteria (NOB). The NO_3^- could then be reduced to nitrogen gas by the denitrifiers using a range of electron donors such as organic carbon, sulphide, hydrogen, etc. [1]. In the contrary, in partial nitritation/denitritation, NH_4^+ is only oxidised to NO_2^-, which is then reduced to nitrogen gas by the denitrifiers [5]. This short-cut process saves on chemical oxygen demand (COD) for denitrification step as well as on the cost of aeration because NH_4^- is only oxidised to NO_2^-. However, process control is imperative to limit nitratation (production of NO_3^-). In another process referred to as partial nitritation-anammox (PN/A), AOB convert about half of NH_4^- to NO_2^-, while anammox bacteria (AMX) oxidise the residual NH_4^- to nitrogen gas using the NO_2^- generated by AOB as electron acceptor [1]. Compared to nitrification/denitrification, PN/A saves on aeration costs and COD supplementation (since only 11% of NH_4^+ is converted to NO_3^-) [6]. It has also been reported that less nitrous oxide (N_2O) is generated in PN/A systems compared to systems based on nitrification and denitrification, a positive attribute since N_2O contributes to global warming [2]. However, this process is sensitive to operating and environmental conditions, and still requires further improvements. In addition, anammox bacteria have slow growth rate and could be easily outcompeted for NO_2^- by other faster growing bacteria such as nitrite oxidising bacteria (NOB) and denitrifiers. The NOB and denitrifiers also present competition to AOB for oxygen, and could lead to unprecedented challenges if their growth is not suppressed in PN/A systems [7, 8].

Aeration regimes, hydraulic retention time (HRT), solids retention time (SRT), concentration of free ammonia (FA), free nitrous acid (FNA), COD, etc. were to suppress the growth of other bacteria that compete with AOB and anammox bacteria in PN/A systems for substrate and electron acceptors [9, 10]. The authors of [11, 12] have previously reported that reactor configuration has no effect on the bacterial shifts and selection in the systems. In a separate study [13] the authors demonstrated that reactor configuration can affect the duration of reactor start-up. Wells G.F. [14] also demonstrated that the resilience, resistance and stability of process performance could vary in different reactors. The notion of substrate gradient and its impact on reactor dynamics in biological systems was previously highlighted in [15]. Despite the amazing findings made from those studies, the impact of substrate gradient on process start-up and performance has not been yet investigated and/or analysed. Therefore, in this study, the impact of substrate gradient on process start-up and performance was investigated using a modified activated sludge model number 1 (ASM 1). A 70 m^3 continuously stirred tank reactor (CSTR) and a 70 m^3 plug-flow up-flow reactor (PFUR) were modelled and simulated in MATLAB environment.

Methodology

Mathematical model

The ASM 1 was extended through the addition of AMX activities [16]. The activities of AOB, NOB and heterotrophic bacteria (HET) were also considered in ASM 1 [17, 18]. The effect of temperature on maximum growth rate, hydrolysis rate constant (K_H) and decay rate was accounted for using the Arrhenius correlation (1):

$$K_{reactor} = K_{ref} e^{\theta(T_{reactor} - T_{ref})}, \quad (1)$$

where $K_{reactor}$ and K_{ref} are the parameters at operating temperatures and at the reference temperature (T_{ref}=293 K), respectively. The Arrhenius constant θ for NOB, AOB, AMX and HET were assumed to be equal to 0.061, 0.094, 0.096 and 0.069 [19].

Previously reported stoichiometric and kinetic parameters for AOB, NOB, AMX and HET at 293 K are summarised in Table 1. The values of nitrogen content in biomass (I_{NBM}), nitrogen content of inert particles (I_{NXI}), fraction of inert particles in decaying biomass (f_I), hydrolysis saturation constant (K_X) and hydrolysis rate constant (K_H) were assumed to be 0.07 g-N g^{-1} COD, 0.02 g-N g^{-1} COD, 0.1 g-COD g^{-1} COD, 1 g-COD g^{-1} COD and 3 day^{-1}, respectively.

Table 1. *Stoichiometric and kinetic paramrtres*

Таблица 1. *Стехиометрические и кинетические параметры*

Bacterial group (бактериальная группа) → / Parameter↓ (параметры)	AOB	NOB	AMX	HET	Remarks (замечания)
μ_{max}	1.296	1.128	0.0528	7.2	Maximum growth rate (day^{-1}) (Максимальная скорость роста (день$^{-1}$))
b_{AOB}	0.1296	0.069	0.00312	0.192	Decay rate coefficient (day^{-1}) (Коэффициент скорости затухания (день$^{-1}$))
K_{O_2}	0.6	2.2	0.01	0.2	Affinity for oxygen for AOB, NOB and HET, and inhibition coefficient for AMX (g-O_2 m^{-3}) (Сродство к кислороду для AOB, NOB и HET и коэффициент ингибирования для AMX (г-O_2·$м^{-3}$))
$K_{NH_4^+}$	2.4	–	0.07	–	Affinity constant for NH_4^+ (g-N m^{-3}) (Константа сродства к NH_4^+ (г-N $м^{-3}$))
$K_{NO_2^-}$	–	5.5	0.175	0.5	Affinity constant for NO_2^- (g-N m^{-3}) (Константа сродства к NO_2^- (г-N $м^{-3}$))
$K_{NO_3^-}$	0.5	0.5	0.5	0.5	Affinity constant for NO_3^- (g-N m^{-3}) ((Константа сродства к NO_3^- (г-N $м^{-3}$)))
Y	0.15	0.041	0.159	0.43[a]/0.54[b]	Yield coefficient (g-COD g^{-1} N) (Коэффициент выхода (г-ХПК $г^{-1}$ N))
K_S	–	–	–	2	Affinity constant for readily degradable organic substrate (S) (g-COD m^{-3}) (Константа сродства к легко разлагаемому органическому субстрату (S) (г-ХПК $м^{-3}$))
η	0.5	0.5	0.5	0.6	Anoxic reduction factor (Коэффициент снижение в бескислородном режиме)

[a]NO_2^- / NO_3^--reducing denitrifying bacteria (денирифицирующие бактерии); [b]aerobic heterotrophic bacteria (аэробные гетеротрофные бактерии)

Implementation of the model

The model was implemented in *MATLAB R2023a* environment. The process rates in all the reactors were determined using the equations similar to those reported in [16] in Table 2 in the supplementary material, and were reproduced with modified symbols in Tables 2, 3. The reader can refer to [16] as the description therein is adequate. All the reactors were assumed to have a volume of 70 m^3 and the SRT was assumed to be fixed at 30 days. The aeration and anoxia in the reactors was simulated to alternate: aerators on for 10 minutes, and off for 20 minutes. Dissolved oxygen concentration was simulated to range between 0.2 and 0.8 mg-O_2/L during the aeration operation.

The rate of a process (r_i) was determined by multiplying the process rate in Table 3 with the corresponding coefficient (s) in Table 2 as depicted in (2). For instance, the rate of X_{AOB} variations was determined by multiplying the coefficients in rows, column (1–3, 1) in Table 2 with the corresponding rate equations in Table 3 [17]. The differential equations that were used to simulate the changes in the concentrations of NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- and COD were of the form presented in (3), while that of oxygen was simulated using an equation of the form presented in (4) [20, 21].

$$r_i = \sum_j v_{ij}\rho_j, \quad (2)$$

where ρ_j is the rate of process and v_{ij} is the stoichiometric coefficient.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q_{in}C_{in}}{V} - \frac{Q_{out}C_{out}}{V} + r_i, \quad (3)$$

$$\left(\frac{dCO_2}{dt}\right) = \frac{Q_{in}CO_{2,in}}{V} - \frac{Q_{out}CO_{2,out}}{V} + K_L a(C_S - C_{O_2}) + r_i, \quad (4)$$

where C represents the concentration of NH_4^-, NO_2^-, NO_3^- or COD, while CO_2 represents the concentration of oxygen. $K_L a$ *and* C_S represent oxygen mass transfer coefficient and oxygen saturation concentration, respectively. The subscripts 'in' and 'out' represent the influent and effluent streams.

Plug-flow up-flow reactor was modelled following the method described in [22]. This entailed assuming that the reactor was subdivided into five compartments connected in series in which the lowest CSTR received fresh feed (compartment A), from which the compartment right above it was fed, and the third compartment was then fed from the second compartment, and so on and so forth (Fig. 1). The control of aeration in the plug-flow up-flow reactor was simulated based on the DO in the first compartment. Each of the five imagi-

nary compartments was modelled as a CSTR [22]. It was assumed that the percentage oxygen drop per metre was 0.55 [23]. Process rates and differential equations in each compartment thus followed the form presented in (1)–(3).

The pH in the reactors was assumed to be constant and was not modelled. The concentrations of influent biodegradable COD (S), NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+ and slowly biodegradable organics (Xs) were taken to be approximately 600 g-COD/m^3, 0.1 g-N/m^3, 0.2 g-N/m^3, 600 g-N/m^3 and 300 g-COD/m^3, respectively.

The accuracy of the model was checked in two ways: (I) the influent substrates were fixed at zero, and (II) then the growth rate was fixed at zero. In the first case, the abundance of all the bacterial species decreased to 0 mg-COD/L since there was no growth due to unavailability of substrate, showing that the model was correctly coded. The substrate concentrations in the reactor also decreased from the initial value of 0.5 to zero. In the second case, the concentration of substrates in the reactor increased to reach the levels in the influent, since the consumption of substrate was limited to the initial bacterial abundance of 0.5 mg-COD/L. The obtained results were thus used to confirm the accuracy of the model. The limits of the substrates in the reactors were zero (lower limit) and the influent concentrations (upper limit) were confirmed when the model was being tested for accuracy. The lower limit for oxygen was 0.2 mg-O_2/L and the upper limit was 0.8 mg-O_2/L, as set out in the control of the process.

Table 2. *Stoichiometric coefficients*

Таблица 2. *Стехиометрические коэффициенты*

Component (j) (Компонент (j)) → / Process (i) (процесс (i))↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	X_{AOB}	X_{NOB}	X_{AMX}	X_{HET}	X_S	S_{NO2}	S_{NO3}	S_{NH4}	S_{O2}	S_S
Growth of AOB (Рост AOB)	1	0	0	0	0	$\frac{1}{Y_{AOB}}$	0	$-i_{NXB}-\frac{1}{Y_{AOB}}$	$-\frac{3.43-Y_{AOB}}{Y_{AOB}}$	0
Aerobic endogenous respiration of AOB (Аэробное эндогенное дыхание AOB)	−1	0	0	0	0	0		$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	$-(1-f_i)$	0
Anoxic endogenous respiration of X_{AOB} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{AOB})	−1	0	0	0	0	0	$-(1-f_i)/2.86$	$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$		0
Growth of *NOB* (Рост NOB)	0	1	0	0	0	$-\frac{1}{Y_{NOB}}$	$\frac{1}{Y_{NOB}}$	$-i_{NXB}$	$-\frac{1.14-Y_{NOB}}{Y_{NOB}}$	0
Aerobic endogenous respiration of *NOB* (Аэробное эндогенное дыхание NOB)	0	−1	0	0	0	0		$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	$-(1-f_i)$	0
Anoxic endogenous respiration of X_{NOB} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{NOB})	0	−1	0	0	0	0	$-(1-f_i)/2.86$	$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	0	0
Growth of AMX (Рост AMX)	0	0	1	0	0	$-\frac{1}{1.14}-\frac{1}{Y_{AMX}}$	$\frac{1}{1.14}$	$-i_{NXB}-\frac{1}{Y_{AMX}}$	0	0
Aerobic endogenous respiration of AMX (Аэробное эндогенное дыхание AMX)	0	0	−1	0	0	0		$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	$-(1-f_i)$	0
Anoxic endogenous respiration of X_{AMX} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{AMX})	0	0	−1	0	0	0	$-(1-f_i)/2.86$	$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	0	0
Growth of HET on nitrite (Рост HET на нитрите)	0	0	0	1	0	$-\frac{1-Y_{ANA,H}}{1.71Y_{ANA,H}}$	0	$-i_{NXB}$	0	$-\frac{1}{Y_{ANA,H}}$
Growth of HET on nitrate (Рост HET на нитрате)	0	0	0	1	0	0	$-\frac{1-Y_{ANA,H}}{2.86Y_{ANA,H}}$	$-i_{NXB}$	0	$-\frac{1}{Y_{ANA,H}}$
Aerobic growth of HET (Аэробный рост HET)	0	0	0	1	0	0	0	$-i_{NXB}$	$-\frac{1-Y_{AER,H}}{Y_{AER,H}}$	$-\frac{1}{Y_{AER,H}}$
Aerobic endogenous respiration of HET (Аэробное эндогенное дыхание HET)	0	0	0	−1	0	0	0	$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	$-(1-f_i)$	0
Anoxic endogenous respiration of X_H (Аноксическое эндогенное дыхание X_H)	0	0	0	−1	0	0	$-(1-f_i)/2.86$	$i_{NBM}-f_i i_{NXI}$	0	0
Hydrolysis (Гидролиз)	0	0	0	0	−1	0	0		0	1

X_{AOB} – abundance of AOB (mg-COD/L) (Множество AOB (мг-ХПК/л)); X_{NOB} – abundance of NOB (mg-COD/L) (Множество NOB (мг-ХПК/л)); X_{AMX} – abundance of AMX (mg-COD/L) (Множество AMX (мг-ХПК/л)); X_{HET} – abundance of HET (mg-COD/L) (Множество HET (мг-ХПК/л))

Table 3. *Rate equations of the processes*

Таблица 3. *Уравнения скорости процессов*

Process (процесс)	Rate (ρ_i) (скорость (ρ_i))
AOB growth (Рост AOB)	$\mu_{AOB}^{MAX}(\frac{S_{O2}}{K_{O2,AOB}+S_{O2}})(\frac{S_{NH}}{K_{NH,AOB}+S_{NH}})\eta_{AOB}X_{AOB}$
Aerobic endogenous respiration of AOB (Аэробное эндогенное дыхание AOB)	$b_{AOB}\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB}+S_{O_2}}X_{AOB}$
Anoxic endogenous respiration of X_{AOB} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{AOB})	$b_{AOB}\eta_{AOB}\frac{K_{O_2}^{AOB}}{K_{O_2}^{AOB}+S_{O_2}}\frac{S_{NO_2}+S_{NO_3}}{K_{O_2}^{AOB}+S_{NO_2}+S_{NO_3}}X_{AOB}$
NOB growth (Рост NOB)	$\mu_{NOB}^{MAX}(\frac{S_{O2}}{K_{O2,NOB}+S_{O2}})(\frac{S_{NO2}}{K_{NO2,NOB}+S_{NO2}})\eta_{NOB}X_{NOB}$
Aerobic endogenous respiration of NOB (Аэробное эндогенное дыхание NOB)	$b_{NOB}\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{nb}+S_{O_2}}X_{NOB}$
Anoxic endogenous respiration of X_{NOB} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{NOB})	$b_{NOB}\eta_{NOB}\frac{K_{O_2}^{NOB}}{K_{O_2}^{NOB}+S_{O_2}}\frac{S_{NO_2}+S_{NO_3}}{K_{O_2}^{NOB}+S_{NO_2}+S_{NO_3}}X_{NOB}$
AMX growth (Рост AMX)	$\mu_{AMX}^{MAX}(\frac{K_{O2,AMX}}{K_{O2,AMX}+S_{O2}})(\frac{S_{NO2}}{K_{NO2,AN}+S_{NO2}})(\frac{S_{NH}}{K_{NH,AOB}+S_{NH}})X_{AMX}$
Aerobic endogenous respiration of AMX (Аэробное эндогенное дыхание AMX)	$b_{AMX}\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AMX}+S_{O_2}}X_{AMX}$
Anoxic endogenous respiration of X_{AMX} (Аноксическое эндогенное дыхание X_{AMX})	$b_{AMX}\eta_{AMX}\frac{K_{O_2}^{AMX}}{K_{O_2}^{AMX}+S_{O_2}}\frac{S_{NO_2}+S_{NO_3}}{K_{O_2}^{AMX}+S_{NO_2}+S_{NO_3}}X_{AMX}$
Growth of HET on nitrite (Рост HET на нитрите)	$\mu_H^{MAX}\eta_H[(\frac{K_{O2,H}}{K_{O2,H}+S_O})(\frac{S_{NO2}}{K_{NO2,H}+S_{NO2}})(\frac{S_S}{K_{S,H}+S_S})]X_H$
Growth of HET on nitrate (Рост HET на нитрате)	$\mu_H^{MAX}\eta_{ANA,H}(\frac{K_{O2,H}}{K_{O2,H}+S_O})(\frac{S_{NO3}}{K_{NO3,H}+S_{NO3}})(\frac{S_S}{K_{S,H}+S_S})X_H$
Aerobic growth of HET (Аэробный рост HET)	$\mu_H^{MAX}(\frac{S_{O2}}{K_{O2,H}+S_{O2}})(\frac{S_S}{K_{S,H}+S_S})\eta_H X_H$
Aerobic endogenous respiration of HET (Аэробное эндогенное дыхание HET)	$b_H\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H+S_{O_2}}X_H$
Anoxic endogenous respiration of X_H (Аноксическое эндогенное дыхание X_H)	$b_H\eta_H\frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H+S_{O_2}}\frac{S_{NO_2}+S_{NO_3}}{K_{O_2}^H+S_{NO_2}+S_{NO_3}}X_H$
Hydrolysis (Гидролиз)	$K_{HET}\frac{X_S/(X_{HET}+X_{HET})}{K_X+X_S/(X_{HET}+X_{HET})}(X_H)$

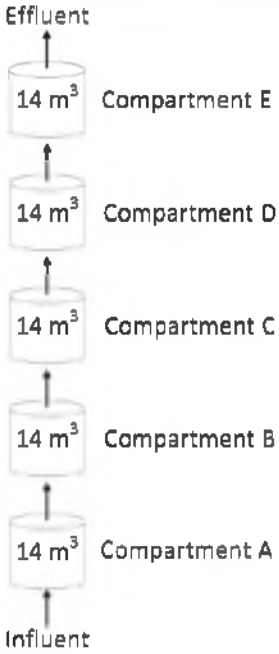


Fig. 1. *PFUR compartmentalisation [22]*

Рис. 1. *Разделение реактора идеального вытеснения с восходящим потоком (РИВВП) [22]*

Results and discussion

Nitrogen removal

Continuously stirred tank reactor

A steep decline in effluent NH_4^+ concentrations could be expected in CSTR during the first 30 days (Fig. 2). This could be driven by an increase in the abundance of AOB in the reactor during this period (Fig. 4). It is possible that the increase in AOB abundance could lead to an increase in NH_4^+ removal, which in turn could lead to the observed NO_2^- accumulation (Fig. 4). NO_2^- accumulation and the presence of residual NH_4^+ could then lead to a gradual increase in AMX abundance [24]. AMX growth, in its turn, could lead to generation of some NO_3^- in line with the stoichiometry of PN/A [25]. However, the growth of facultative HET could lead to NO_3^- removal when COD is present in the wastewater as previously demonstrated [7, 26].

Continuously mixed systems are commonly used in biological nitrogen removal systems because of the associated benefits including fast reaction rates and excellent substrate distribution [27]. However, most PN/A systems are based on moving bed biofilm reactor

and sequencing batch reactor (SBR) designs [28], in which mixing is an integral part of reactor operation. The findings from this study could thus be used by process engineers when operating mixed systems of related configurations, and could be extended to SBR which incorporates flocculent sludge (hence minimal mass transfer limitations, an assumption made in this study) [29]. Nevertheless, in reality, CSTR application in full-scale systems is challenging mainly because of the difficulty in biomass retention, and SBR/membrane bioreactor are probably the closest to this configuration. However, incorporating a membrane in a membrane bioreactor to control biomass washout carries its own challenges including fouling and high energy demand [30]. Despite CSTR limitations, the benefits of this configuration including quick reactor start-up is evident from the removal of >85% NH_4^+ within a short time (50 days<) and can be a motivation for further developing this design into a configuration of choice.

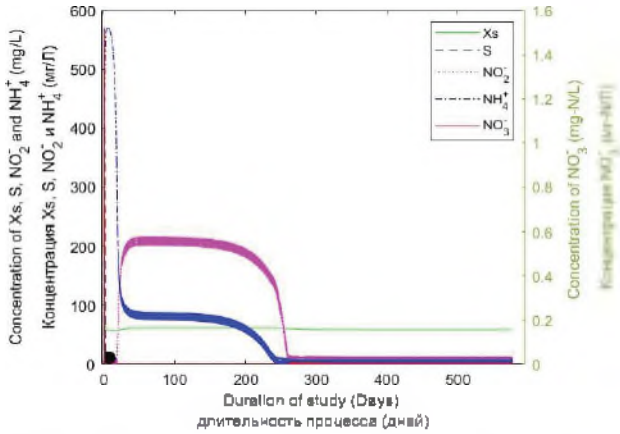


Fig. 2. *Effluent concentrations of NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, biodegradable organics (S) and slowly biodegradable substrate (Xs) in CSTR*

Рис. 2. *Концентрации NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, биоразлагаемых органических веществ (S) и медленно биоразлагаемого субстрата (Xs) в сточных водах в реакторе непрерывного действия (РНД)*

Plug-flow up-flow reactor

In a PFUR, a huge drop (>80%) in effluent NH_4^- concentrations could be expected during the first few days in the lower compartment, while fairly low concentrations could be expected in the other compartments (Fig. 3, *a*). The effluent concentrations of Xs could be expected to stabilise at approximately 70, 20, 5, 0 and 0 mg-COD/L in lower (first), second, third, fourth and fifth, respectively (Fig. 3, *b*). The effluent concentrations of S could be expected to remain close to zero in all compartments in the course of reactor operation (Fig. 3, *d*). In the other hand, the effluent concentrations of NO_2^- could increase in the lower compartment during the initial phase of reactor operation before gradually decreasing in synchrony with the decrease in NH_4^+ concentrations (Fig. 3, *a*, *c*). This observation could be linked to the abundance of AOB which oxidise NH_4^+ to NO_2^- (Fig. 5, *a*), while the eventual decline could be linked to the abundance of AMX which utilise it as electron acceptor as it oxidise residual NH_4^+ to nitrogen gas [24, 31] (Fig. 5, *c*). The effluent concentrations of NO_3^- could remain low in the first compartment, but its concentrations could be high in the second compartment at the period when the effluent concentrations of NO_2^- would be expected to be high in the lower compartment (Fig. 3, *c*, *e*). This could be linked to NOB abundance in the reactor (Fig. 5, *b*).

Bacterial growth

Continuously stirred tank reactor

Shifts in bacterial communities were predicted to occur in CSTR in the course of reactor operation (Fig. 4). HET abundance was predicted to be dominant during the first few days (<25 days) following reactor inoculation (Fig. 4). However, after this period, model-predicted results indicate that AOB abundance will increase leading to its dominance for approximately 120 days, following which the HET could once again dominate until the end of the study. AMX growth could increase in synchrony with that of HET, an indication that the concentration of a common compound key to their metabolic compound, possibly NO_2^-, could influence their growth. Indeed, during this period, NO_2^- effluent concentrations could be high (Fig. 2).

NOB abundance could steadily decrease in the reactor following inoculation, possibly due to stiff competition for NO_2^- from both HET and AMX (Fig. 4). However, under the given aeration control strategy and the substrate conditions, NOB abundance in CSTR could remain below 0.6 mg-COD/L, while that of AMX could gradually increase in the reactor before its abundance stabilises in the reactor. AOB and HET compete for oxygen [8], and their growth could only stabilise when the conditions favour co-existence (Fig. 4). Some HET are facultative anaerobes, and their growth could be influenced by the presence of S, the substrate, and the electron acceptors (oxygen, NO_2^- or NO_3^-) [32]. The co-removal of nitrogen and carbon is important as both compounds have detrimental effects on the environment [33].

Plug-flow up-flow reactor

Variation in AOB, NOB, AMX and HET abundance could also be expected in a PFUR over time (Fig. 5, *a–d*). AOB growth could be highest in the lower compartment receiving fresh feed, and lowest in the last compartment, from which the effluent is withdrawn (Fig. 5, *a*). Similar trends could also be observed in relation to AMX and HET abundance (Fig. 5, *c*, *d*). However, a different trend was observed

in relation to the relative NOB abundance in the different compartments; the highest abundance was predicted to occur in the second compartment, and the lowest in the first compartment (Fig. 5, *b*). The second and third highest NOB abundance was predicted to occur in the third and fourth compartments, respectively (Fig. 5, *b*).

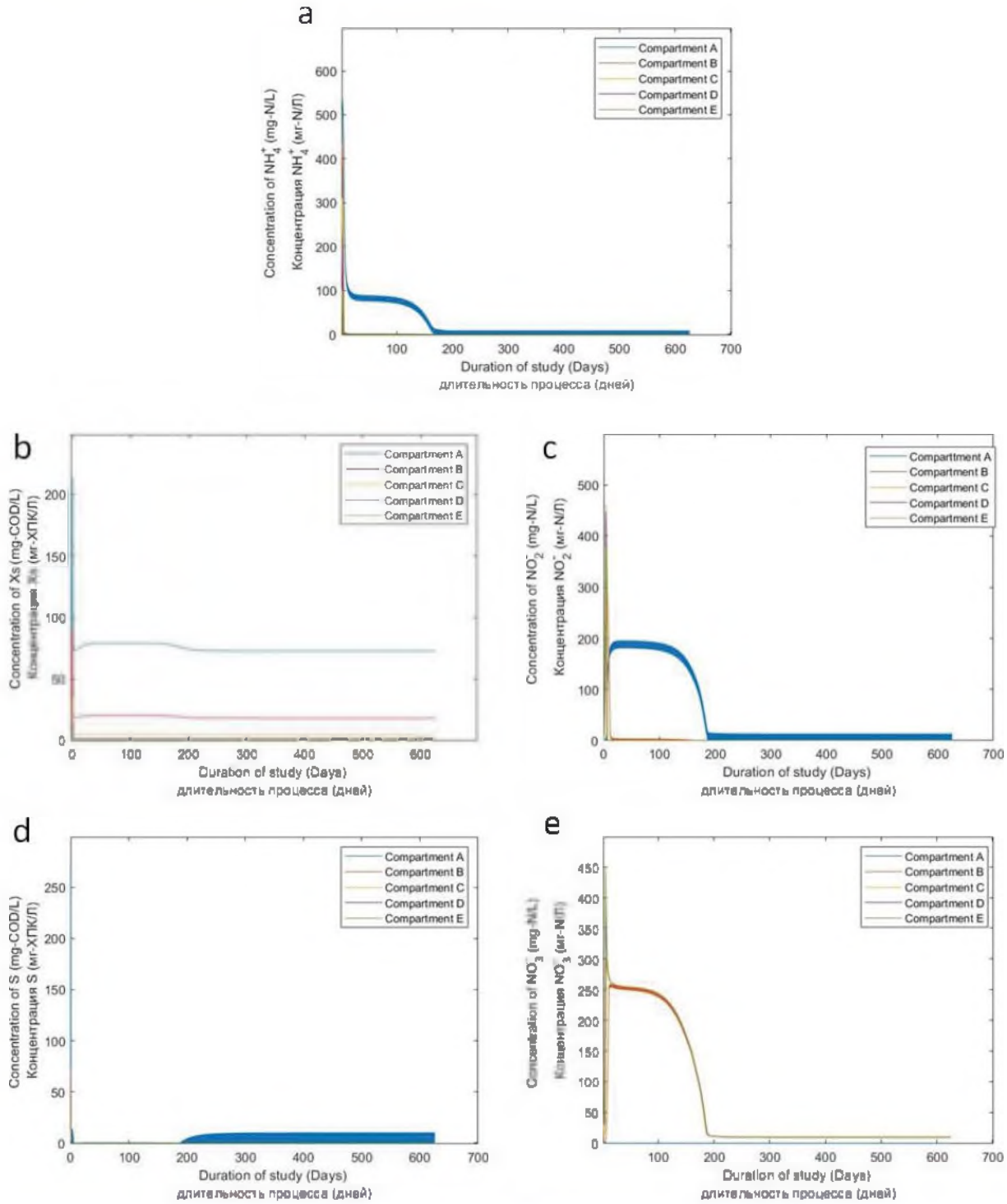


Fig. 3. *Effluent concentrations of NH_4^+ (a), slowly degradable substrate (Xs) (b), NO_2^- (c), readily degradable substrate (S) (d) and NO_3^- (e) in PFUR*

Рис 3. *Концентрации NH_4^+ (a), медленно биоразлагаемого субстрата (Xs) (b), NO_2^- (c), биоразлагаемых органических веществ (S) (d), NO_3^- (e) в сточных водах в РИВВП*

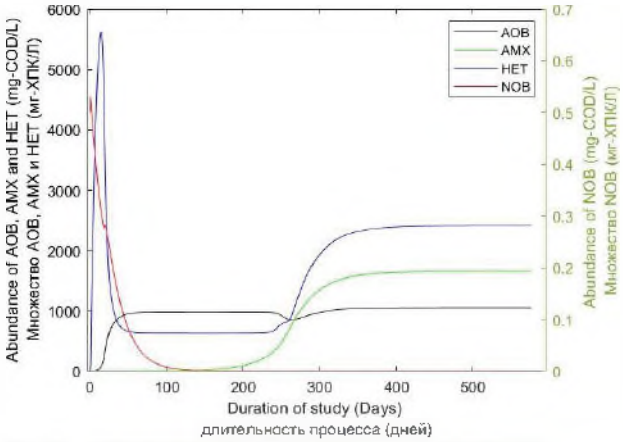


Fig. 4. *AOB, AMX, NOB and HET abundance in CSTR*
Рис. 4. *Множество AOB, AMX, NOB и HET в РНД*

A huge variation in AOB and HET abundance was predicted between the first compartment and the other compartments, with over 50% drop in their abundance in the second compartment compared to the first (Fig. 5, *a*, *d*). In contrast, AMX abundance in the last compartment was predicted to be only about 69% of the abundance in the first compartment (Fig. 5, *c*). NOB abundance was predicted as well to vary greatly in the different compartments; over 99% increase in the abundance was predicted to occur between the first and second compartment, and over 95% drop was predicted between the second and last compartments in the course of study (Fig. 5, *b*). However, NOB abundance could be much lower than that of the other bacteria (Fig. 5, *b*), possibly driven by the competition for NO_2^- [10]. Therefore, there could be better suppression of NOB in CSTR than in PFUR (Fig. 4; 5, *b*).

Overall, bacterial growth in the plug-flow up-flow system followed the same trend as that in the CSTR (Fig. 4, 5). This is an indication that the impact of substrate gradient is minimal, though present as was evident with regards to AMX, AOB, NOB and HET growth. Their abundance varied with the reactor height (compartments). This is the first study focusing on the impact of substrate gradient in PN/A systems. The findings herein could therefore be used for reference in future investigations studying similar phenomena through experimentation.

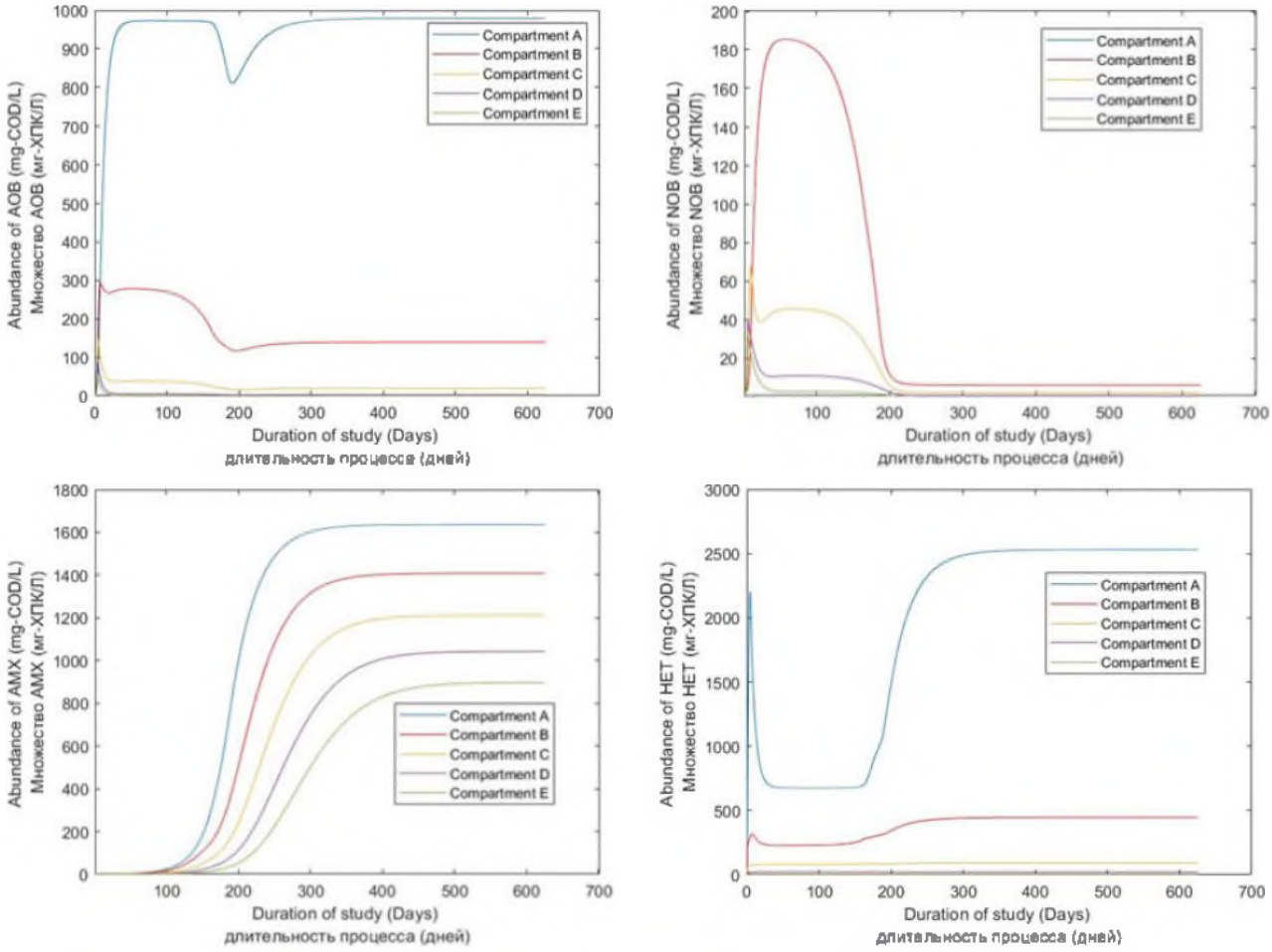


Fig. 5. *AOB, AMX, NOB and HET abundance in different compartments in PFUR*
Рис. 5. *Множество AOB, AMX, NOB и HET в разных разделениях РИВВП*

Conclusion

The substrate gradient impact on process performance and AOB, NOB, AMX and HET growth was investigated in CSTR and PFUR. Mixing in CSTR could ensure the substrate homogeneous distribution, while plug-flow conditions in PFUR could lead to the existence of substrate gradient. Higher concentrations of substrate in the lower chambers of PFUR could favour faster growth of AOB, AMX and HET, while th NOB growth of could be low in the lower chamber as the fresh feed does not contain NO_2^-, which is a key substrate for these bacteria. Mixing in CSTR could allow better NOB suppression since the concentration of key substrate is distributed homogeneously, and hence average in concentration, while variation of NO_2^- with reactor height in PFUR could create regions of high NO_2^- concentrations leading to the variation of the NOB abundance with reactor height. AMX abundance could only increase in both CSTR and PFUR after AOB abundance stabilises, since AMX depends on AOB to generate NO_2^-, which acts as electron acceptor in the anammox process. HET growth on COD in anammox-mediated reactors is in agreement with the modelling results. In sum, the reported findings in literature that AMX could establish in reactors after the stabilisation of AOB community is in line with the findings from this study.

REFERENCES

1. Rahimi S., Modin O., Mijakovic I. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. *Biotechnology Advances*, 2020, vol. 43, p. 107570.
2. Chen H. A critical review on microbial ecology in the novel biological nitrogen removal process: dynamic balance of complex functional microbes for nitrogen removal. *Science of The Total Environment*, 2023, vol. 857, p. 159462.
3. Cao S. In a quest for high-efficiency mainstream partial nitritation-anammox (PN/A) implementation: one-stage or two-stage? *Science of The Total Environment*, 2023, vol. 883, p. 163540.
4. Gomes A.I. Multistage treatment technology for leachate from mature urban landfill: full scale operation performance and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 376, p. 120573.
5. Zhang F. High-efficient nitrogen removal from mature landfill leachate and waste activated sludge (WAS) reduction via partial nitrification and integrated fermentation-denitritation process (PNIFD). *Water Research*, 2019, vol. 160, pp. 394–404.
6. Al-Hazmi H.E. Combined partial denitrification/anammox process for nitrogen removal in wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11 (1), p. 108978.
7. Le T. Nitrate residual as a key parameter to efficiently control partial denitrification coupling with anammox. *Water Environment Research*, 2019, vol. 91 (11), pp. 1455–1465.
8. Li X. Status, challenges, and perspectives of mainstream nitritation–anammox for wastewater treatment. *Water Environment Research*, 2018, vol. 90 (7), pp. 634–649.
9. Bowden G., Tsuchihashi R., Stensel H.D.. *Technologies for Sidestream Nitrogen Removal*. IWA Publishing, 2016, vol. 15, 110 p.
10. Regmi P. Control of aeration, aerobic SRT and COD input for mainstream nitritation/denitritation. *Water Res*, 2014, vol. 57, pp. 162–171.
11. Agrawal S. The role of inoculum and reactor configuration for microbial community composition and dynamics in mainstream partial nitritation anammox reactors. *MicrobiologyOpen*, 2017, vol. 6 (4), p. e00456.
12. Park H. Impact of inocula and growth mode on the molecular microbial ecology of anaerobic ammonia oxidation (anammox) bioreactor communities. *Water Res*, 2010, vol. 44 (17), pp. 5005–5013.
13. Tao Y. Impact of reactor configuration on anammox process start-up: MBR versus SBR. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 104, pp. 73–80.
14. Wells G.F. Comparing the resistance, resilience, and stability of replicate moving bed biofilm and suspended growth combined nitritation-anammox reactors. *Environmental Science & Technology*, 2017, vol. 51 (9), pp. 5108–5117.
15. Miao Y. Application of intermittent aeration in nitrogen removal process: development, advantages and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 430, p. 133184.
16. Ni B.-J., Joss A., Yuan Z. Modeling nitrogen removal with partial nitritation and anammox in one floc-based sequencing batch reactor. *Water Research*, 2014, vol. 67, pp. 321–329.
17. Henze M. A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water research*, 1987, vol. 21 (5), pp. 505–515.
18. He Y. Impact of soluble organic matter and particulate organic matter on anammox system: performance, microbial community and N2O production. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, vol. 124, pp. 146–155.
19. Trojanowicz K., Plaza E., Trela J. Model extension, calibration and validation of partial nitritation-anammox process in moving bed biofilm reactor (MBBR) for reject and mainstream wastewater. *Environ Technol*, 2017, vol. 40, pp. 1–22.
20. Scott H.F. *Elements of chemical reaction engineering*. New Delhi, Prentice Hall, 2016. 970 p.
21. Hellinga C., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 1999, vol. 5 (4), pp. 351–371.
22. Rodriguez-Gómez R. *A* model to describe the performance of the UASB reactor. *Biodegradation*, 2014, vol. 25 (2), pp. 239–251.
23. Heijnen J.J., Van't Riet K. Mass transfer, mixing and heat transfer phenomena in low viscosity bubble column reactors. *The Chemical Engineering Journal*, 1984, vol. 28 (2), pp. B21–B42.
24. Qian Y. Startup and performance of a novel single-stage partial nitritation/anammox system for reject water treatment. *Bioresource Technology*, 2021, vol. 321, p. 124432.
25. Strous M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, vol. 50 (5), pp. 589–596.

26. Wang S. Start-up of single-stage partial nitritation-anammox micro-granules system: Performance and microbial community dynamics. *Environmental Research*, 2020, vol. 186, p. 109581.
27. Du R. Efficient partial-denitrification/anammox (PD/A) process through gas-mixing strategy: System evaluation and microbial analysis. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 300, p. 122675.
28. Lackner S. Full-scale partial nitritation/anammox experiences – an application survey. *Water Research*, 2014, vol. 55, pp. 292–303.
29. Liu J. Nitrogen removal and performance deterioration in digested effluent treatment by partial nitrification-anammox (PNA) process based on aeration sedimentation integrated microaerobic reactor (ASIMR). *Chemical Engineering Journal*, 2024, vol. 481, p. 148310.
30. Al-Asheh S., Bagheri M., Aidan A. Membrane bioreactor for wastewater treatment: a review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2021, vol. 4, p. 100109.
31. Lackner S. Start-up of a full-scale deammonification SBR-treating effluent from digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*, 2014, vol. 71 (4), pp. 553–559.
32. André A.C., Debande L., Marteyn B.S. The selective advantage of facultative anaerobes relies on their unique ability to cope with changing oxygen levels during infection. *Cellular Microbiology*, 2021, vol. 23 (8), p. e13338.
33. Greyson J.C. *Carbon, nitrogen, and sulfur pollutants and their determination in air and water*. New York, CRC Press, 2020. 338 p.

Information about the authors

Kiprotich Kosgey, PhD, Post-doctoral fellow, Vaal University of Technology, Andries Potgieter Blvd, Vanderbijlpark, 1900, South Africa. kiproticharapkosgey@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0913-3881
Sammy Lewis Kiambi, PhD, Professor, Vaal University of Technology, Andries Potgieter Blvd, Vanderbijlpark, 1900, South Africa. sammyk1@vut.ac.za, https://orcid.org/0000-0003-2586-369X

Received: 19.02.2024
Revised: 07.03.2024
Accepted: 28.11.2024

Информация об авторах

Кипротич Косгей, PhD, постдокторант, кафедра химической инженерии, инженерный факультет, Технологический университет Ваала, Южная Африка, 1900, Вандербейлпарк, бульвар Андрис Потгитер. kiproticharapkosgey@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0913-3881
Самми Лэвис Киамби, PhD, профессор, кафедра химической инженерии, инженерный факультет, Технологический университет Ваала, Южная Африка, 1900, Вандербейлпарк, бульвар Андрис Потгитер. sammyk1@vut.ac.za, https://orcid.org/0000-0003-2586-369X

Поступила в редакцию: 19.02.2024
Поступила после рецензирования: 07.03.2024
Принята к публикации: 28.11.2024

УДК 622.276.43
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4501
Шифр специальности ВАК: 05.02.13

Комплексный подход к определению эффективности системы поддержания пластового давления в карбонатных коллекторах

А.А. Исаев[1]✉, Е.Е. Левитина[2]

[1] ООО УК «Шешмаойл», Россия, г. Альметьевск
[2] Тюменский индустриальный университет, Россия, г. Тюмень

✉isaeff-oil@yandex.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Определяется необходимостью повышения коэффициента извлечения нефти из карбонатных коллекторов за счет увеличения коэффициентов охвата/вытеснения, а также поиском направлений повышения эффективности системы поддержания пластового давления. ***Цель:*** повышение эффективности разработки карбонатных коллекторов с применением системы поддержания пластового давления за счет комплексного подхода к изучению влияния закачиваемой жидкости на пластовые системы, обладающие естественной и техногенной трещиноватостью. ***Объекты:*** башкирский (C2bsh) и верейский (C2vr) объекты среднего карбона Дачной структуры Дачного месторождения Республики Татарстан, в тектоническом отношении приуроченные к Ульяновской структуре Южно-Татарского свода. ***Методы:*** сейсмические, акустические, радиоактивные, гидродинамические методы, а также методы наземного микросейсмического мониторинга для выявления характера активизации естественной и техногенной трещиноватости при гидроразрыве пласта и циклической закачке в нагнетательные скважины. ***Результаты.*** Выполнен анализ гидродинамической системы карбонатных коллекторов верей-башкирских отложений; выявлены каналы фильтрации; проведена оценка направления движения нагнетаемой жидкости; проведен анализ влияния системы поддержания пластового давления на различных режимах закачки и уровнях компенсации в карбонатных коллекторах на добывающие скважины. При проведении гидроразрыва пласта в рассматриваемых коллекторах установлено, что трещина распространяется на оба объекта, образуя тем самым единую гидродинамическую систему. Выводы, полученные по итогам работы, говорят об эффективности системы поддержания пластового давления в данных карбонатных коллекторах. Уточнение данных о каналах фильтрации как рабочего агента, так и вытесняемой им нефти, в комплексе со знаниями скоростей продвижения закачиваемой жидкости и профилями ее распределения позволяет эффективно регулировать процесс разработки месторождения.

Ключевые слова: карбонатный коллектор, поддержание пластового давления, естественная трещиноватость, гидроразрыв пласта, циклическое заводнение

Для цитирования: Исаев А.А., Левитина Е.Е. Комплексный подход к определению эффективности системы поддержания пластового давления в карбонатных коллекторах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 220–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4501

UDC 622.276.43
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4501

Integrated approach to determining the effectiveness of the reservoir pressure maintenance system in carbonate reservoirs

A.A. Isaev[1]✉, E.E. Levitina[2]

[1] Sheshmaoil LLC, Almetyevsk, Russian Federation
[2] Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation

✉isaeff-oil@yandex.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to improve the oil recovery factor from carbonate reservoirs by increasing sweep/displacement coefficients, as well as by searching for ways to improve the efficiency of the reservoir pressure maintenance system. ***Aim.*** To increase the efficiency of developing carbonate reservoirs using a reservoir pressure maintenance system through an integrated approach to studying the impact of injected fluid on reservoir systems with natural and man-made fracturing. ***Objects.*** Bashkir (C2bsh) and Vereisky (C2vr) Middle Carboniferous objects of the Dachnoe structure of the Dachnoe deposit of the Republic of Tatarstan, tectonically confined to the Ulyanovsk structure of the South Tatar arch. ***Methods.*** Seismic, acoustic, radioactive, hydrodynamic methods, as well as methods of ground microseismic monitoring to identify the nature of the activation of natural and man-made fracturing during hydraulic fracturing and cyclic injection into injection wells. ***Results.*** The authors have carried out an analysis of the hydrodynamic system of carbonate reservoirs of the Vereiskian-Bashkirian deposits; identified filtration channels; assessed the direction of injected fluid movement; carried out the analysis of the impact of the formation pressure maintenance system on producing wells at various injection modes and compensation levels in carbonate reservoirs. When carrying out hydraulic fracturing in the reservoirs under consideration, it was established that the crack propagates to both objects, thereby forming a single hydrodynamic system. The conclusions obtained from the work indicate the effectiveness of the system for maintaining reservoir pressure in these carbonate reservoirs. Clarification of data on the filtration channels of both the working agent and the oil displaced by it, in combination with knowledge of the rates of movement of the injected liquid and its distribution profiles, makes it possible to effectively manage the oil field development.

Keywords: carbonate reservoir, reservoir pressure maintenance, natural fracturing, hydraulic fracturing, cyclic flooding

For citation: Isaev A.A., Levitina E.E. Integrated approach to determining the effectiveness of the reservoir pressure maintenance system in carbonate reservoirs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 220–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4501

Введение

Несмотря на длительную историю разработки нефтяных месторождений, на сегодняшний день карбонатные коллектора остаются малоизученными и по сравнению с терригенными разрабатываются с меньшей степенью управления в координатах «добыча/регулирование разработки посредством системы поддержания пластового давления (ППД)». Связано это прежде всего с несовершенством существующих методик проведения гидродинамических исследований и исследований кернового материала и отсутствием корреляции между параметрами скважин в трещиноватых коллекторах, отличающихся высокой анизотропией. И хоть гидродинамические исследования скважин подтверждают ожидаемые «режимы двойной пористости/проницаемости» по трещиновато-поровым пластам, и ожидаемая расчётная модель трещин ограниченной и неограниченной проводимости в карбонатах с осуществлённым гидроразрывом пласта определяется с хорошей достоверностью, необходимо понимать, что существующая система разработки карбонатных коллекторов является менее эффективной по сравнению с системой разработки терригенных коллекторов. Применяемые в настоящее время технологии, такие как бурение боковых стволов, ГРП, обработка призабойной зоны (ОПЗ), решают проблему выполнения плана проектных показателей, но нельзя не отдавать себе отчёт в том, что они влияют в большей части на увеличение темпов отбора нефти и не столь эффективно решают задачу повышения коэффициента извлечения нефти посредством увеличения коэффициентов охвата/вытеснения, т. е. задача по оптимальному вытеснению запасов (целиков) нефти в матрице пород и в трещиноватом пространстве карбонатного коллектора выполняется не в должной мере.

Проводимые мероприятия по контролю и регулированию системы ППД имеют малую успешность, которая ощущается постфактум, и эффект бывает положительным в малом количестве случаев. Факт отсутствия прямого влияния нагнетательных скважин и прямой оценки эффективности ППД (Qнефти до/Qнефти после) обуславливает некоторую «ущербность» мероприятий по фонду ППД перед мероприятиями по добывающему фонду. Практически у всех нефтяных компаний существует потребность в поиске и определении направлений повышения эффективности ППД в карбонатных коллекторах, но единых мнений, как работать с закачкой в карбонатах, нет. В сложившейся ситуации по направлению ППД карбонатных коллекторов можно отметить следующие основные моменты:

1) по причине отсутствия или негативного влияния закачка в целевые объекты минимальна и ведётся в основном в законтурные области залежей;
2) существующие распространенные методы промыслово-геофизических исследований обладают меньшей степенью информативности для карбонатных коллекторов по сравнению с терригенными (карбонаты очень зависимы от показателей режима работы из-за трещиноватого характера коллектора);
3) в дальнейшем ожидается прогнозный рост нагнетательного фонда вследствие увеличения выработанности объектов (повышение объема добычи жидкости при неуклонном росте обводненности приведёт к увеличению попутно-добываемой воды, с необходимостью её дальнейшего «размещения»).

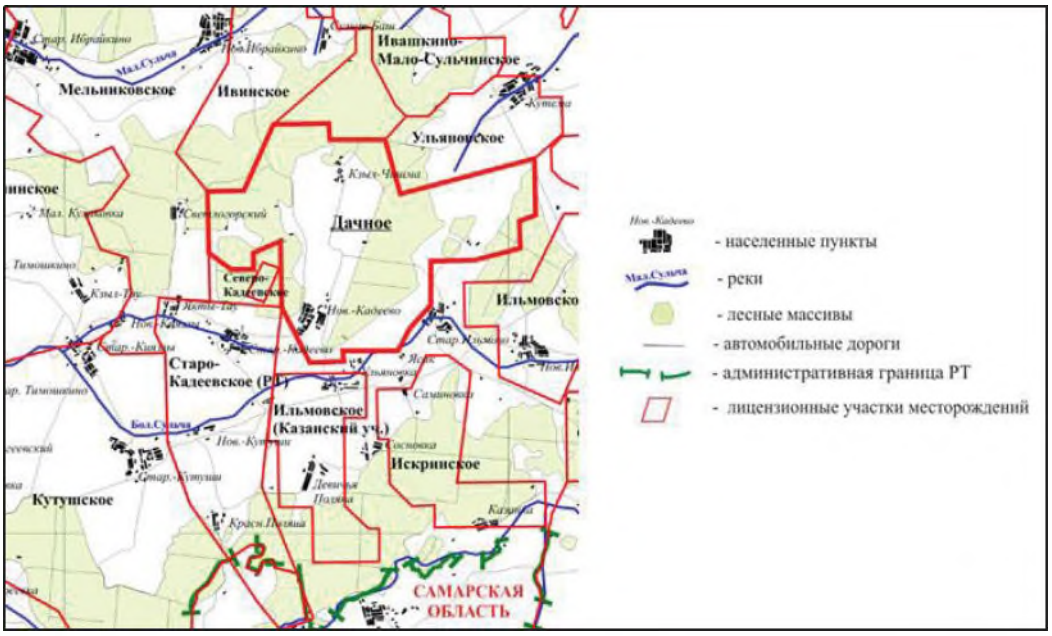


Рис. 1. *Схема местоположения Дачного месторождения*
Fig. 1. *Location diagram of the Dachnoe deposit*

Материалы и методы

Для проведения исследований был выбран участок ППД по башкирскому (C_2bsh) и верейскому (C_2vr) объектам среднего карбона Дачной структуры Дачного месторождения Республики Татарстан. Тектонически участок приурочен к Ульяновской структуре Южно-Татарского свода [1, 2]. На рис. 1 представлена схема местоположения Дачного месторождения.

Опытный участок (рис. 2) отличается от других наличием явного влияния от закачки с момента перевода скважин в нагнетание и тем, что в 2020 г. в процессе ввода скважин из бурения с уплотненной сеткой расположения забоев (1-й, 2-й ряды от нагнетательной скважины при сетке разбуривания 150×150 м) выявлены случаи избыточного устьевого давления (фонтанирования) сразу после перфорации, без проведения ОПЗ, ГРП и т. п. Подобные случаи по карбонатным объектам месторождений юго-востока республики не считаются обыденным явлением и крайне редки. Целью исследования было выявление закономерностей по участку с наличием явного влияния системы ППД, с идентификацией максимального количества факторов, определяющих данную конкретную ситуацию для оценки возможности дальнейшего тиражирования на другие аналогичные месторождения.

Анализируя предыдущие работы на предмет определения пространственных структур, в том числе и линейного характера распространения, необходимо отметить, что в 2004 г. на Дачном месторождении проведены сейсморазведочные работы методом общей глубинной точки (МОГТ-2D) [3]. Целевым назначением работ было уточнение геологического строения локальных поднятий и выдача рекомендаций по оптимальному размещению сетки скважин.

Основными геологическими задачами исследований МОГТ-2D были:

1) изучение структурных планов по отражающим горизонтам в осадочном чехле с целью выделения нефтеперспективных объектов;
2) уточнение контуров залежей;
3) анализ временных разрезов с целью выявления и прослеживания зон тектонических нарушений, зон возможных литологических замещений;
4) оценка выявленных объектов и выдача рекомендаций по оптимальному размещению сетки поисково-разведочных и эксплуатационных скважин.

Результаты сейсморазведочных работ на Дачной площади представлены временными разрезами, частично переобработанными и полностью переинтерпретированными в отчетный период, а также картами интервальных времен между основными отражающими границами, совмещенными с картами интервальных скоростей, схематическими структурными картами кровли продуктивного пласта C_2vr_3 верейского горизонта, рассчитанными методом схождения от отражающих границ В и У, схемой сопоставления основных тектонических элементов. На карты по продуктивным пластам вынесены внешние контуры нефтеносности по данным бурения и сейсморазведки, прогнозные контуры залежей по данным сейсморазведки и зоны отсутствия коллекторов по данным бурения (рис. 3).

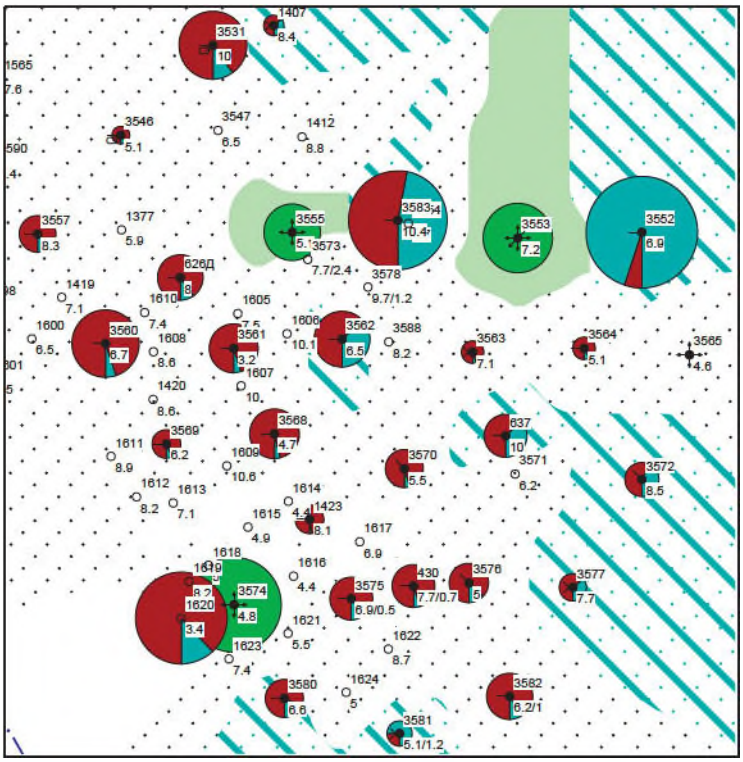


Рис. 2. *Обзорная карта опытного участка, верейский горизонт*
Fig. 2. *Overview map of the experimental site, Vereisky horizon*

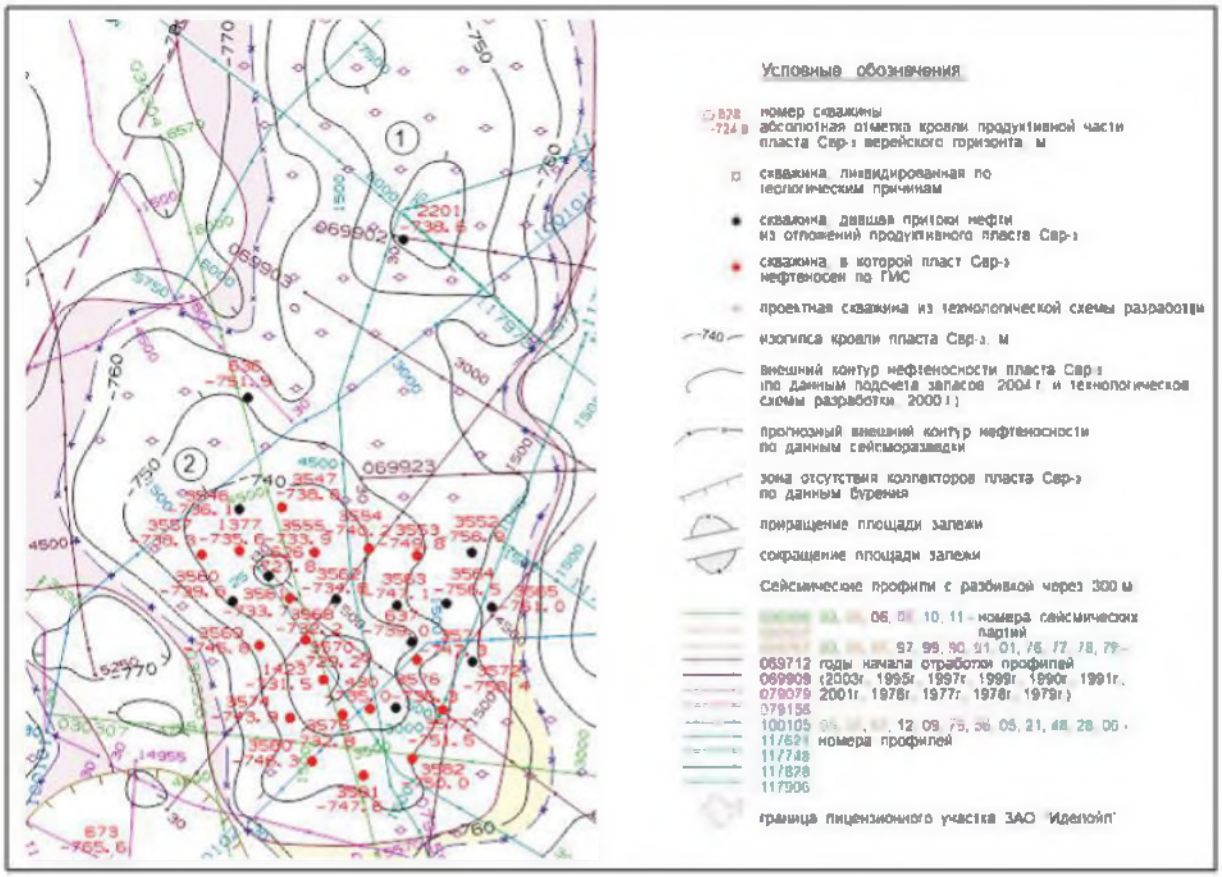


Рис. 3. *Структурная карта по кровле C_2vr_3 верейского горизонта Дачного поднятия*
Fig. 3. *Structural map of the top C_2vr_3 of the Vereisky horizon of the Dachnoe uplift*

Целевым назначением работ являлось уточнение геологического строения локальных залежей, в том числе и Дачного поднятия. Необходимо отметить, что полученные профили не внесли радикальных изменений в существующие представления о местоположении тектонических элементов и их соотношений. Описание структурных планов на площади исследований в основном повторяет изложенное ранее, с уточнением отдельных деталей, размеров и амплитуд.

На площади преобладают в основном прогибы субмеридионального простирания, в восточной части месторождения намечены также прогибы субширотного и северо-восточного направлений. Важно подчеркнуть, что по результатам анализа исследований МОГТ-2D по целевым верей-башкирским отложениям не выявлено зон региональных дизъюнктивных нарушений и каких-либо схожих с ними структур линейного характера распространения.

Для ответа на вопрос «Являются ли карбонатные верей-башкирские отложения единой гидродинамической системой?» необходимо обратиться к геологическому строению и геолого-физическим характеристикам данных коллекторов, а также прибегнуть к анализу ранее проведенных ГРП на опытном участке.

Верейские залежи имеют пластово-сводовое строение, сложены карбонатно-поровыми коллекторами. Средняя общая толщина составляет 26 м, эффективная нефтенасыщенная толщина 5–6 м. Карбонатные пласты расчленяются терригенными перемычками. Основными нефтеносными являются пласты C_2vr_3 и C_2vr_2, расположенные в подошве, ближе к подстилающей кровле башкирского яруса.

Башкирские залежи имеют массивное строение, сложены карбонатно-поровыми коллекторами. Средняя общая толщина составляет 26 м, эффективная нефтенасыщенная толщина 5–9 м. Основными нефтеносными являются пласты C_2bsh_2, расположенные в кровле, ближе к перекрывающей подошве верейского горизонта. Перемычка между верейским горизонтом и башкирским ярусом сложена глинистым пропластком мощностью 1–2 м, в очень редких случаях данная перемычка отсутствует.

На рассматриваемом участке было проведено десять операций гидроразрыва пласта, по пять на верейском и башкирском горизонтах. Объединенная карта ГРП Дачного поднятия по объектам с разбивкой по годам, которая говорит о довольно высокой плотности ГРП участка, представлена на рис. 4.

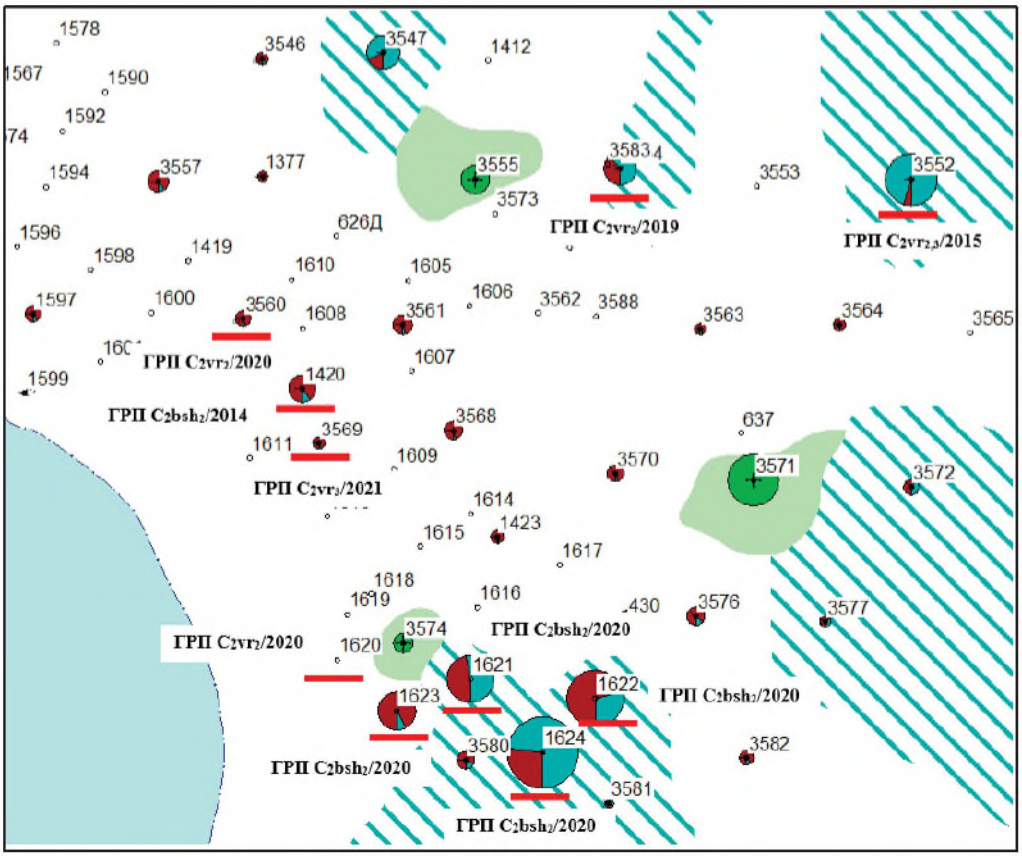


Рис. 4. Объединенная карта ГРП по верей-башкирскому объекту Дачного поднятия
Fig. 4. Combined hydraulic fracturing map for the Verey-Bashkir object of the Dachnoe uplift

Для комплексного анализа рассмотрим характеристики трещин ГРП, полученные как по результатам дизайна, так и методом, максимально близким к прямым замерам (исследованиям), а именно к определению эффективности гидроразрыва с использованием маркированного проппанта, который проводился на скв. № 1420 Дачного поднятия [4]. Основные характеристики трещин представлены в табл. 1, согласно которой средняя высота трещин в скважинах после проведения ГРП составляет 33,6 м, средняя длина трещин 108 м (полудлина 54 м).

Таблица 1. *Характеристика трещин ГРП на участке Дачного поднятия*

Table 1. *Characteristics of hydraulic fractures in the Dachnoe uplift area*

№ скв Well no.	Объект ГРП Hydraulic fracturing facility	Пласт ГРП Hydraulic formation	Дата ГРП Date of hydraulic fracturing	Высота трещины по дизайну, м Crack height by design, m	Полудлина трещины по дизайну, м Half-length of crack by design, m	Объём проппанта, т Proppant volume, t
1420	Башкир	C2bsh2	2014	32	44	18
1620	Верей	C2vr2	2020	35	64	7
1621	Башкир	C2bsh2	2020	44	40	7
1622	Башкир	C2bsh2	2020	35	68	11
1623	Башкир	C2bsh2	2020	43	53	7
1624	Башкир	C2bsh2	2020	33	55	7
3552	Верей	C2vr2,3	2015	28	65	20
3560	Верей	C2vr2	2020	28	56	20
3569	Верей	C2vr3	2021	31	48	23
3583	Верей	C2vr3	2019	27	49	24

В своей работе более подробно коснемся метода с использованием маркированного проппанта. В состав данного проппанта входит $Gd^{64}_{157,25}$, отличающийся высоким сечением радиационного захвата нейтронов и являющийся одним из наиболее сильных из известных поглотителей нейтронов. Таким образом, с помощью методов спектрального импульсного нейтронного гамма-каротажа (ИНГК-С) и импульсного нейтронного гамма-каротажа (ИНГК) можно определить места (интервалы) скопления маркированного проппанта в интервале ГРП. По данным ИНГК данный интервал отмечается понижением показаний значений τ30 и τ60 по сравнению с фоновым замером до ГРП. По методу ИНГК-С рассчитывается условное содержание изотопа Gd по стандартным спектрам гамма-излучения радиационного захвата (ГИРЗ) до и после ГРП. Факт наличия проппанта в трещинах определяется по увеличению условного содержания изотопа Gd [5, 6].

Для оценки анизотропии и определения направления трещиноватости верей-башкирских отложений также проводились исследования акустическими методами до и после осуществления гидроразрыва пласта в скважинах [7–9]. Оценка анизотропии среды проводилась на основе разницы физических свойств пород в разных направлениях. Причиной анизотропии пород может послужить изменчивость свойств породы, трещины, разломы, тонкослоистость, дисбаланс горизонтального напряжения. Масштаб и направление азимутальной анизотропии по поперечным волнам определяется по 4-компонентным кросс-дипольным замерам. Азимутальная анизотропия определялась по разнице скоростей поперечных волн, приходящих во взаимно-перпендикулярных направлениях.

Для оценки направления движения жидкости и выявления каналов фильтрации в процессе работы нагнетательных скважин, а также для оценки активности естественной трещиноватости карбонатных коллекторов верей-башкирских отложений и локальных изменений по латерали в 2021 г. проводился наземный микросейсмический мониторинг Дачного поднятия Дачного месторождения [10–12]. Измерения были в нагнетательных скважинах в соответствии с планом проведения работ по циклическому заводнению.

Результаты

В результате проведенных исследований с использованием комплекса ядерно-физических методов (ЯФМ), включающих С/О-каротаж и ИНГК до и после ГРП в скв. № 1420 башкирского горизонта, установлено, что эффект наблюдается в интервале глубин 930,0–957,0 м, что свидетельствует о проникновении проппанта и гидроразрыве пласта C_2vr_2 через глинистую перемычку с C_2bsh_2. Здесь сразу возникает вопрос о возможных путях проникновения и распределения проппанта в пласте C_2vr_2. Теоретически проппант мог проникнуть через трещины ГРП, вторым путем его проникновения могли послужить трещины в некачественном цементном камне за обсадной колонной по каналам заколонной циркуляции. Обращаясь к исследованиям цементного камня акустическими методами после проведения процесса ГРП, необходимо отметить, что наличие «свободной» эксплуатационной колонны в интервале исследований не отмечается, цемент на границе C_2vr_2 и C_2bsh_2 хороший, соответственно маркированный проппант распределился в пласте по трещинам ГРП.

В табл. 2 представлены интервалы с наибольшим скоплением (проникновением) проппанта.

Таблица 2. *Распределение скопления маркированного проппанта по интервалам. Скв. № 1420, C_2bsh_2*

Table 2. *Distribution of marked proppant accumulation by intervals. Well no. 1420, C2bsh2*

Интервал/Interval	$Кпр_{max}$, мД/Kpr_{max}, mD	$Кп_{max}/Кр_{max}$, %
939,8–942,0	292,65	16,8
945,4–946,8	–	9
947,5–949,3	351,36	17,4
950,5–953,1	580,58	18,3

Представленные интервалы характеризуются хорошими коллекторскими свойствами: значения пористости находятся в пределах от 9,0 до 18,3 %, проницаемость составляет от 292,65 до 580,58 мД.

По методу ИНГК отмечается понижение показаний времени жизни тепловых нейтронов $\Delta\tau30=\tau_{нач}-\tau_{тек}$ (разностный параметр) в среднем на 33 мкс для зонда 30 (светло-синяя заливка) и $\Delta\tau60$ в среднем на 36 мкс для зонда 60 (темно-синяя заливка) (рис. 5).

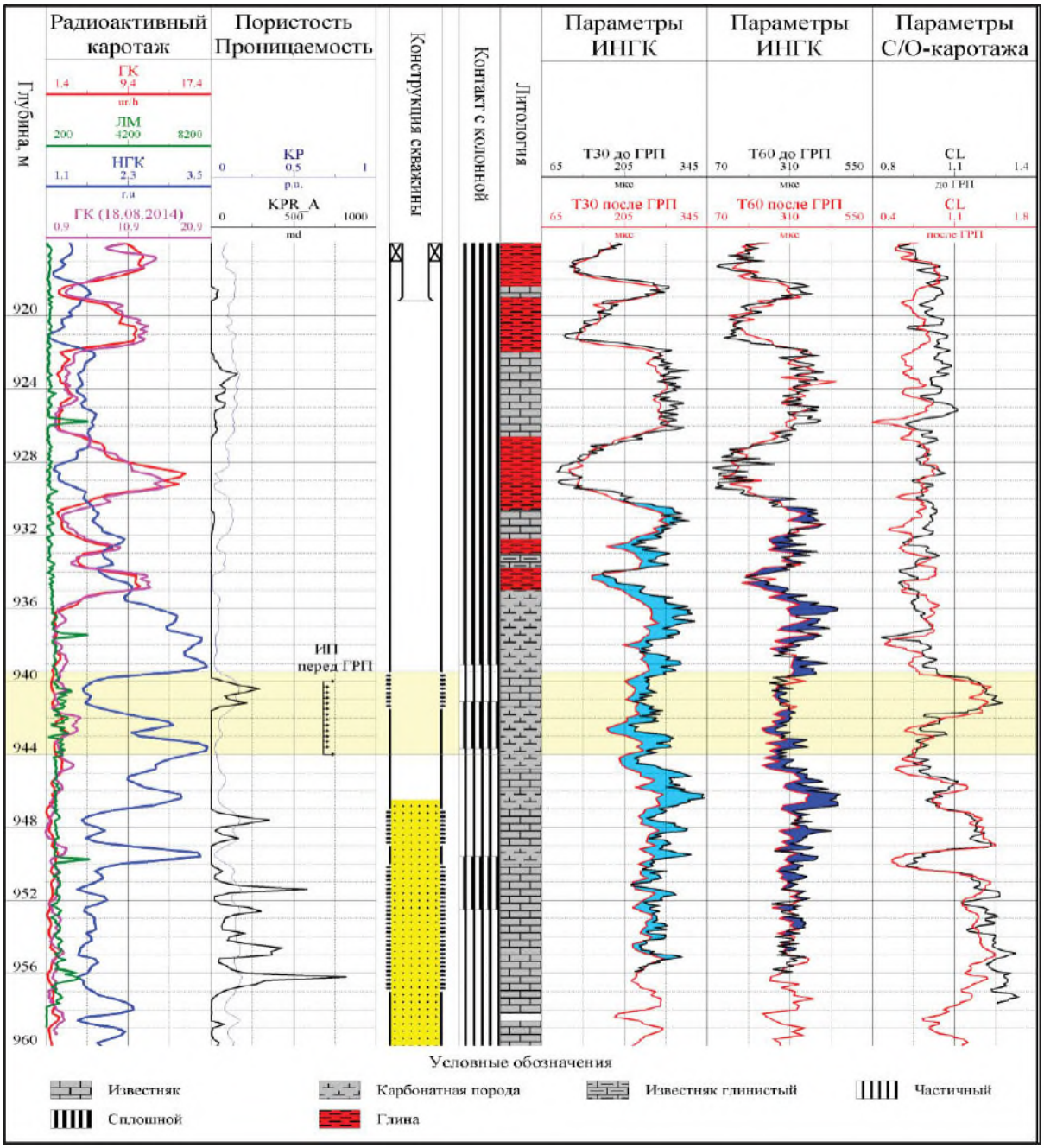


Рис. 5. *Влияние маркированного проппанта на показания метода ИНГК*

Fig. 5. *Marked proppant impact on the pulsed Neutron-Gamma log method indications*

По методу ИНГК-С содержание изотопа Gd увеличивается в среднем по интервалу 930,0–957,0 м на 18 усл. ед. по сравнению с фоновым замером.

Оценка анизотропии скорости поперечных волн проводилась во всём интервале исследования. Были получены значения коэффициента анизотропии по скоростным характеристикам кросс-диполей, а также по изменению энергии кросс-диполей, и проведена оценка направления максимального напряжения горных пород.

Изменение коэффициента анизотропии при сопоставлении двух замеров до и после проведения ГРП, а также расхождение поперечных волн при расщеплении их на «быструю» и «медленную» наблюдается в интервалах 926,6–946,7 и 950,9–955,9 м. Высота трещин составила соответственно 20,1 и 4,94 м. Трещина преимущественно распространилась вверх. Максимальная раскрытость трещины наблюдается на глубинах 930,5–932,4; 938,4–940,4 м. На основе роз направлений трещиноватости, полученных за весь период мониторинга, по целевым горизонтам наблюдается общая схожесть азимутов направления развития трещиноватости в верей-башкирских отложениях с преобладающим азимутом простирания равным 350–360 ° с размахом ≈ ±15° [13].

Гидродинамическая связь между скважинами и скорость фильтрации жидкости определялись по результатам трассерных исследований аналогичного по геологическому строению и гидродинамической ситуации Кутеминского поднятия. Первые порции трассера поступили в контрольные скважины спустя 2–6 часов от начала закачки. Максимальные скорости фильтрации наблюдались по объекту разработки C2b – до 8832 м/сут, по объекту разработки C2vr они ниже и не превышают 6072 м/сут. По анализу максимальных скоростей фильтрации, проницаемости, количеству каналов фильтрации, количеству обнаруженного трассера выявлено, что более сильные гидродинамические связи наблюдаются с наиболее удаленными скважинами, причем по обоим пластам. Движение трассера «Уранин-А» за все время наблюдения происходило только по трещинному типу коллектора [14, 15].

По результатам выполнения работ по определению скорости фильтрации закачиваемой жидкости установлено преобладающее движение в сторону ВНК, а также хорошая корреляция направлений движения жидкости в пласте с направлениями трещиноватости и максимального горизонтального стресса. Это говорит в пользу того, что направления движения жидкости в пласте и положения каналов фильтрации зависимы от естественной трещиноватости и её ориентации [16–18].

Для подтверждения эффективности влияния системы ППД по верей-башкирским отложениям и доказательства её наличия были проведены работы по планированию и организации циклической закачки на нагнетательной скважине № 3574 экспериментального участка. Анализ показал, что влияние циклики по добывающим скважинам есть и в той или иной степени прослеживается по всем добывающим скважинам. Наиболее прямое и быстрое влияние прослеживается на добывающий скважине № 1624 (C_2bsh_2, ГРП 2020г.). График влияния в период с октября 2021 г. по 31.12.2021 г. представлен на рис. 6.

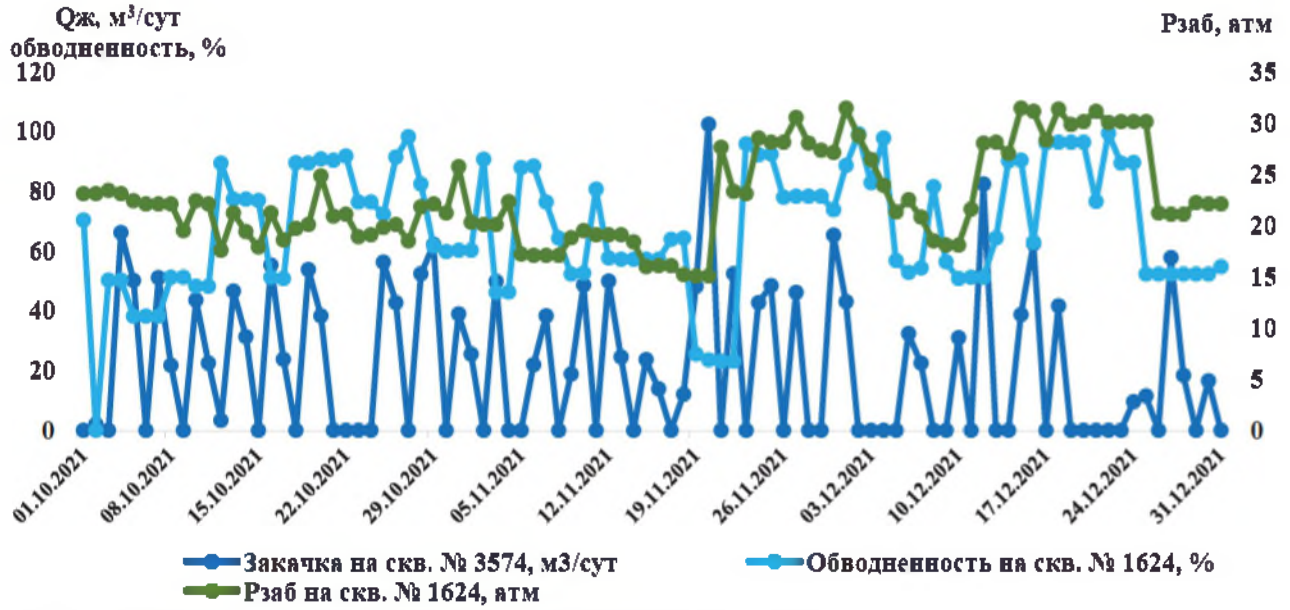


Рис. 6. Влияние нагнетательной скв. № 3574 на добывающую скв. № 1624
Fig. 6. Injection well no. 3574 impact on production well no. 1624

Анализируя график влияния, необходимо отметить, что увеличение объёмов закачки на нагнетательной скважине № 3574 отражается ростом забойного давления и обводненности на добывающей скважине № 1624, аналогичная ситуация, но только в обратную сторону и с меньшим временем реакции наблюдается при уменьшении объемов нагнетания. Оперативная реакция на закачку коррелируется выявленными при наземном микросейсмическом мониторинге каналами фильтрации и трещиной ГРП, произведенной в процессе разрыва в 2020 г., которая также обусловила данные каналы фильтрации. В ходе экспериментального регулирования закачки сделаны выводы о наиболее оптимальном цикле с компенсацией отбора закачкой в 42 % (1 день нагнетания и 2 дня простоя закачки). Доведение компенсации к классическим 100–120 % по аналогии с терригенными коллекторами путем увеличения объемов закачки или дней нагнетания приводит к прорыву воды в добывающих скважинах и к росту обводненности со значительными потерями нефти [19]. Учитывая проанализированные в работе данные по скорости и направлениям фильтрации, в том числе как по горизонтали, так и по латерали, сделан вывод, что для данного участка компенсация в 42 % оптимальна для поддержания необходимого пластового давления и недопущения падения проектных уровней сверх утвержденных величин.

Заключение

По итогам рассмотрения результатов комплекса выполненных работ можно сделать следующие выводы:

- При определении эффективности гидроразрыва с использованием маркированного проппанта установлено, что трещина ГРП при проведении процессов на кровельную часть башкирского или подошвенную часть верейского коллектора вследствие отсутствия мощной консолидированной перемычки непроницаемых пород распространяется на оба объекта, образуя тем самым единую гидродинамическую систему.
- Оценка анизотропии карбонатных пластов верей-башкирских отложений позволила выявить зоны активизации естественной трещиноватости залежи. И в верейских, и в башкирских отложениях отмечается схожесть азимутов направления развития трещиноватости. Азимуты ориентации событий связаны с направлением естественной трещиноватости в данном районе, а их полная схожесть может рассматриваться как подтверждение существования единой системы трещин верейских и башкирских отложений региона.
- Определена скорость фильтрации нагнетаемого агента для системы ППД. По результатам трассерных исследований максимальная скорость по башкирскому горизонту намного выше, чем по верейскому горизонту (8832 и 6072 м/сут соответственно). Также выделены предполагаемые высокопроницаемые каналы фильтрации, по которым происходит движение закачиваемой жидкости и вытесняемой ею нефти.
- Установлено, что в рассматриваемых условиях Дачного поднятия Дачного месторождения наиболее эффективной является циклическая закачка с циклом 1 день закачки и 2 дня простоя в нагнетании (1×2).

В целом выводы, полученные по итогам работы, говорят об эффективности системы ППД в данных карбонатных коллекторах и о возможности регулирования разработки посредством закачки [20, 21]. Уточнение данных о каналах фильтрации как рабочего агента, так и вытесняемой им нефти, а также знание скоростей продвижения закачиваемой жидкости и направления ее распространения позволяют эффективно регулировать процессы разработки месторождения.

Наличие разуплотненных зон, совпадающих по положению в верейских и башкирских отложениях свидетельствует о единой системе трещин для всей изучаемой толщи, а наличие гидродинамической связи позволяет рассматривать верейскую и башкирскую залежи как единый объект разработки в рассматриваемом районе.

При этом обязательно необходимо принимать во внимание, что каждый объект разработки уникален в своей геологии, методологии разработки и т. д., и масштабирование результатов данных исследований возможно только с учетом истории и предыдущего опыта разработки для каждого конкретного объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тектоническое и нефтегеологическое районирование территории Татарстана / Р.С. Хисамов, Е.Д. Войтович, В.Б. Либерман, Н.С. Гатнятуллин, Н.Е. Войтович. – Казань: Изд-во ФЭН Академии наук РТ, 2006. – 328 с.
2. Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений / Р.Д. Абдулмазитов, В.В. Ананьев, Е.Д. Войтович, Н.С. Гатнятуллин, Л.М. Миронова, Р.Х. Муслимов, И.Н. Плотникова, В.М. Смелков, Р.К Тукватуллин., Б.В. Успенский, Р.Б. Хисамов. – Казань: Изд-во «Фэн» Академия наук РТ, 2007. – Т. 2. – 524 с.
3. Майдакина В.П. Отчет о работах сейсморазведочной партии 3/03-4 в Черемшанском районе Республики Татарстан «Сейсморазведочные работы МОГТ 2D на Дачном месторождении». – Бугульма: ООО "ТНГ-Групп", 2004. – 39 с.
4. Zawadzki J., Bogacki J. Smart magnetic markers use in hydraulic fracturing // Chemosphere. – 2016. – Vol. 162. – P. 23–30. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.058.
5. Multi-sensor through-casing density and saturation measurement concepts with a pulsed neutron source: a modeling assessment / A. Badruzzaman, T. Badruzzaman, T.A. Zalan, K. Mai // SPE International Petroleum Conference. – Mexico, Puebla Pue., November 2004. DOI: 10.2118/89884-MS.

6. Руководящий документ 39-0147428-246-89. Методическое руководство по технологии исследования пластов и скважин с использованием индикаторов при контроле и регулировании разработки нефтегазовых залежей при осуществлении методов повышения нефтеотдачи пластов / под ред. Л.С. Сидорова. – М.: Евразийский союз экспертов по недропользованию. 1990. – 86 с.
7. Shimoda N., Reshetnikov A., Shapiro S. Sonic log based velocity optimization with perforation shots in unconventional oil and gas field // 78th EAGE Conference and Exhibition. – Online. May 2016. DOI: 10.3997/2214-4609.201601097.
8. Sonic and ultrasonic measurement applications for cased oil wells / S. Zeroug, S. Bose, B. Sinha, M. Skataric, Y. Liu, R. D'Angelo // Insight – Non-Destructive Testing and Condition Monitoring. – August 2016. – Vol. 58. – № 8. – P. 423–430 (8). DOI: 10.1784/insi.2016.58.8.423.
9. On RAI and FDFE simulations of acoustic well logging scheme / K. Zhang, G. Tao, J.X. Li, B. Wang, H. Wang // 75th EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013. – London, June 2013. – 5 c. DOI: 10.3997/2214-4609.20131022.
10. Van Der Baan M., Eaton D., Dusseault M. Microseismic monitoring developments in hydraulic fracture stimulation // ISRM International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing. – Brisbane. QLD. 20–22 May 2013. – P. 439–466. DOI: 10.5772/56444.
11. Microseismic and microscopic analysis of laboratory induced hydraulic fractures / Ya. Chitrala, C. Moreno, C. Sondergeld, R. Chandra // Canadian Unconventional Resources Conference. – Calgary, Alberta, Canada, 2011. DOI: 10.2118/147321-MS.
12. Отчет о результатах геофизических работ по теме «Наземный микросейсмический мониторинг для определения эффективности системы ППД и характеристики естественной трещиноватости на карбонатных коллекторах среднекаменноугольного возраста Дачного месторождения АО «Иделойл». Кн. 1. «Результаты мониторинга ГРП в скважине № 3569». – Казань: ЗАО «Градиент», 2021. – 26 с.
13. Оценка анизотропии и определение естественной трещиноватости верей-башкирских отложений / И.М. Юнусов, А.А. Исаев, М.Г. Новиков, Е.Е. Левитина, М.И. Забоева // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2023. – № 6 (378). – С. 56–60. DOI: 10.33285/2413-5011-2023-6(378)-56-60.
14. Определение скорости фильтрации нагнетаемой жидкости для верей-башкирских карбонатных коллекторов / И.М. Юнусов, А.А. Исаев, Р.Ш. Тахаутдинов, М.Г. Новиков, А.И. Исламов, Е.Е. Левитина // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2023. – № 4 (376). – С. 49–53. DOI: 10.33285/2413-5011-2023-4(376)-49-53.
15. Трассерные исследования и работы по выравниванию профиля приемистости в скважине Дачного месторождения / Ф.Э. Сафаров, С.А. Вежнин, С.Л. Вульфович, О.З. Исмагилов, В.И. Малыхин, А.А. Исаев, Р.Ш. Тахаутдинов, А.Г. Телин // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 4. – С. 38–43. DOI: 10.24887/0028-2448-2020-4-38-43.
16. Определение эффективности системы ППД верей-башкирских отложений методом наземного микросейсмического мониторинга / А.А. Исаев, И.М. Юнусов, М.Г. Новиков, Е.Е. Левитина, А.В. Саранча // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2023. – № 7 (379). – С. 61–68. DOI: 10.33285/2413-5011-2023-7(379)-61-68.
17. Отчет о результатах геофизических работ по теме «Наземный микросейсмический мониторинг для определения эффективности системы ППД и характеристики естественной трещиноватости на карбонатных коллекторах среднекаменноугольного возраста Дачного месторождения АО «Иделойл». Кн. 2. «Результаты мониторинга закачки жидкости в нагнетательные скважины №№ 3555, 3571, 3574». – Казань: ЗАО «Градиент», 2021. – 29 с.
18. Мордвинов В.А., Мартюшев Д.А., Пузиков В.И. Оценка влияния естественной трещиноватости коллектора на динамику продуктивности добывающих скважин сложнопостроенной нефтяной залежи // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. – С. 120–122.
19. Дополнение к технологической схеме разработки Дачного нефтяного месторождения (АО «Иделойл»). Протокол ЦКР Роснедр по УВС № 9839 от 27.12.2016. М.
20. Soleimani P., Shadizadeh S.R., Kharrat R. Experimental assessment of hybrid smart carbonated water flooding for carbonate reservoirs // Petroleum journal. – 2021. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 80–90. DOI: 10.1016/j.petlm.2020.03.006.
21. Darvish Sarvestani A., Ayatollahi Sh., Bahari M. Moghaddam Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 2643–2657. DOI: 10.1007/s13202-019-0650-9.

Информация об авторах

Анатолий Андреевич Исаев, кандидат технических наук, главный специалист по инновационной деятельности ООО УК "Шешмаойл", Россия, 423450, г. Альметьевск, ул. Ленина, 15; isaeff-oil@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-9093-9307

Екатерина Евгеньевна Левитина, кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Нефтегазового института, Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38; levitinaee@tyuiu.ru; https://orcid.org/0000-0003-4509-8868

Поступила в редакцию: 26.01.2024
Поступила после рецензирования: 16.04.2024
Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Khisamov R.S., Voitovich E.D., Liberman V.B., Gatiyatullin N.S., Voitovich N.E. *Tectonic and petrogeological zoning of the territory of Tatarstan*. Kazan, Fen Publ. house, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 2006. 328 p. (In Russ.)
2. Abdulmazitov R.D., Ananyev V.V., Voitovich E.D., Gatiyatullin N.S., Mironova L.M., Muslimov R.Kh., Plotnikova I.N., Smelkov V.M., Tukhvatullin R.K., Uspensky B.V., Khisamov R.B. *Oil and gas potential of the Republic of Tatarstan. Geology and development of oil fields*. Kazan, Fen Publ. house, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 2007. Vol. 2, 524 p. (In Russ.)

3. Maidakina V.P. *Report on the work of seismic exploration party 3/03-4 in the Cheremshansky district of the Republic of Tatarstan "Seismic exploration work of CDP 2D at the Dachnoye field."* Bugulma. TNG-Group LLC, 2004. 39 p. (In Russ.)
4. Zawadzki J., Bogacki J. Smart magnetic markers use in hydraulic fracturing. *Chemosphere*, 2016, vol. 162, pp. 23–30. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.058.
5. Badruzzaman A., Badruzzaman T., Zalan T.A., Mai K. Multi-sensor through-casing density and saturation measurement concepts with a pulsed neutron source: a modeling assessment. *SPE International Petroleum Conference*. Mexico, Puebla Pue., November 2004. DOI: https://doi.org/10.2118/89884-MS.
6. *Guidance document 39-0147428-246-89. Methodological guidance on the technology of studying reservoirs and wells using indicators in monitoring and regulating the development of oil and gas deposits when implementing methods for enhancing oil recovery*. Ed. by L.S. Sidorov. Moscow, Eurasian Union of Experts on Subsoil Use Publ., 1990. 86 p. (In Russ.)
7. Shimoda N., Reshetnikov A., Shapiro S. Sonic log based velocity optimization with perforation shots in unconventional oil and gas field. *78th EAGE Conference and Exhibition*. Online. May 2016. DOI: https://doi.org/10.3997/2214-4609.201601097.
8. Zeroug S., Bose S., Sinha B., Skataric M., Liu Y., D'Angelo R. Sonic and ultrasonic measurement applications for cased oil wells. *Insight – Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, August 2016, vol. 58, no. 8, pp. 423–430 (8). DOI: https://doi.org/10.1784/insi.2016.58.8.423.
9. Zhang K., Tao G., Li J.X., Wang B., Wang H. On RAI and FDFE simulations of acoustic well logging scheme. *75th EAGE Conference & Exhibition including SPE EUROPEC 2013*. London. June 2013. 5 p. DOI: https://doi.org/10.3997/2214-4609.20131022.
10. Van Der Baan M., Eaton D., Dusseault M. Microseismic monitoring developments in hydraulic fracture stimulation. *ISRM International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing 2013*. Brisbane, QLD, 20–22 May 2013. pp. 439–466. DOI: https://doi.org/10.5772/56444.
11. Chitrala Ya., Moreno C., Sondergeld C., Chandra R. Microseismic and microscopic analysis of laboratory induced hydraulic fractures. *Canadian Unconventional Resources Conference*. Calgary, Alberta, Canada, November 2011. DOI: https://doi.org/10.2118/147321-MS.
12. *Report on the results of geophysical work on the topic "Ground-based microseismic monitoring to determine the effectiveness of the reservoir pressure maintenance system and the characteristics of natural fracturing in carbonate reservoirs of the Middle Carboniferous age of the Dachnoe field of Ideloil JSC." B. 1. "Results of hydraulic fracturing monitoring in well № 3569."* Kazan. JSC "Gradient" Publ., 2021. 26 p. (In Russ.)
13. Yunusov I.M., Isaev A.A., Novikov M.G., Levitina E.E., Zaboeva M.I. Assessment of anisotropy and determination of natural fracturing of Verey-Bashkir deposits. *Geology, geophysics and oil development and gas fields*, 2023, vol. 6 (378), pp. 56–60. (In Russ.) DOI: 10.33285/2413-5011-2023-6(378)-56-60.
14. Yunusov I.M., Isaev A.A., Takhautdinov R.Sh., Novikov M.G., Islamov A.I., Levitina E.E. Determination of the filtration rate of injected fluid for the Verey-Bashkir carbonate reservoirs. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2023, vol. 4 (376), pp. 49–53. (In Russ.) DOI: 10.33285/2413-5011-2023-4(376)-49-53.
15. Safarov F.E., Vezhnin S.A., Vulfovich S.L., Ismagilov O.Z., Malykhin V.I., Isaev A.A., Takhautdinov R.Sh., Telin A.G. Tracer studies and work on runways in carbonate reservoirs of the Volga region in 2018. *Oil industry*, 2020, vol. 4, pp. 38–43. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2020-4-38-43.
16. Isaev A.A., Yunusov I.M., Novikov M.G., Levitina E.E., Sarancha A.V. Determination of the effectiveness of the RPM system of Verei-Bashkir deposits by the method of ground microseismic monitoring. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*. 2023, vol. 7 (379), pp. 61–68. (In Russ.) DOI: 10.33285/2413-5011-2023-7(379)-61-68.
17. *Report on the results of geophysical work on the topic "Ground-based microseismic monitoring to determine the effectiveness of the reservoir pressure maintenance system and the characteristics of natural fracturing in carbonate reservoirs of the Middle Carboniferous age of the Dachnoe field of Ideloil JSC." B. 2. "Results of monitoring liquid injection into injection wells № 3555, 3571, 3574."* Kazan. JSC "Gradient" Publ., 2021. 29 p. (In Russ.)
18. Mordvinov V.A., Martyushev D.A., Puzikov V.I. Assessing the influence of natural reservoir fracturing on the productivity dynamics of production wells in a complex oil reservoir. *Oil industry*, 2014, vol. 11, pp. 120–122. (In Russ.)
19. *Addition to the technological scheme for the development of the Dachnoe oil field (JSC Ideloil). Protocol of the Central Committee of Rosnedra on UVS № 9839*. Moscow, 2016. (In Russ.)
20. Soleimani P., Shadizadeh S.R., Kharrat R. Experimental assessment of hybrid smart carbonated water flooding for carbonate reservoirs. *Petroleum journal*, 18 March 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.03.006.
21. Darvish Sarvestani A., Ayatollahi Sh., Bahari M. Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, April 2019, vol. 9 (2). DOI: https://doi.org/10.1007/s13202-019-0650-9.

Information about the authors

Anatoliy A. Isaev, Cand. Sc., Chief Specialist, Sheshmaoil LLC, 15, Lenin street, Almetyevsk, 423450, Russian Federation; isaeff-oil@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-9093-9307

Ekaterina E. Levitina, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation; levitinaee@tyuiu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4509-8868

Received: 26.01.2024
Revised: 16.04.2024
Accepted: 28.11.2024

УДК 624.131
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4560
Шифр специальности ВАК: 1.6.7

Классифицирование торфов по чувствительности к механическим техногенным воздействиям

В.В. Крамаренко, В.Ю. Молоков✉

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉vik3011347@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Проблемы, связанные с ухудшением несущей способности торфяных грунтов в результате техногенных воздействий, весьма актуальны при обустройстве объектов нефтегазовой отрасли на заболоченных территориях Западной Сибири. Отдельно взятые классификации по недренированной прочности и чувствительности не раскрывают особенностей поведения слабых грунтов в основании сооружений, поэтому в работе предлагается иная схема их классификации, позволяющая оценить изменение физико-механических свойств при нарушении их естественной структуры в ходе инженерно-геологических изысканий. ***Цель:*** классифицирование торфов территорий Томской, Новосибирской и Омской областей по показателям недренированной прочности и чувствительности к механическим техногенным воздействиям. ***Объект:*** торфяные грунты Западной Сибири. ***Методы*** исследования в соответствии с действующими стандартами включали лабораторные методы определения зольности, влажности, степени разложения, полевые испытания для определения недренированной прочности и коэффициента чувствительности грунтов; полученная информация проанализирована в программных комплексах Excel и Statistica. ***Результаты.*** Проведен обзор отечественных и зарубежных классификаций по показателю чувствительности грунтов, а также методов определения применяемых для его расчета характеристик; предложена схема классифицирования изменения прочностных показателей при механических воздействиях на торфяные грунты. Приведены результаты экспериментальных данных полевых и лабораторных исследований физико-механических свойств наиболее распространенных видов торфа, оценена их изменчивость после техногенных воздействий по предложенной схеме на примерах известных классификаций, применяемых при строительстве дорог, трубопроводов и для прогноза проходимости техники по болотным массивам. Рекомендована сфера применения предложенной схемы – инженерно-геологические изыскания для проектирования, строительства, ремонта и реконструкции сооружений.

Ключевые слова: торф, чувствительность грунтов, недренированная прочность, вращательный срез, классификация торфа по прочности

Благодарности: исследование выполнено с применением оборудования и приборов Центра коллективного пользования Томского политехнического университета.

Для цитирования: Крамаренко В.В. Молоков В.Ю. Классифицирование торфов по чувствительности к механическим техногенным воздействиям // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 231–243. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4560

UDC 624.131
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4560

Peat classification by sensitivity to mechanical technogenic impacts

V.V. Kramarenko, V.Yu. Molokov✉

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉vik3011347@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The problems associated with the weakening of the bearing capacity of peat soils because of technogenic impacts are very relevant in the development of oil and gas industry facilities in the wetlands of Western Siberia. Separately taken classifications according to undrained strength and sensitivity do not reveal the peculiarities of the behavior of weak soils at the base of structures. Therefore, the authors have proposed a different scheme of their classification. It allows assessing the change in physical and mechanical properties when their natural structure is violated during engineering and geological surveys. ***Aim.*** Peat classification in the territories of Tomsk, Novosibirsk and Omsk regions according to indicators of undrained strength and sensitivity to mechanical technogenic impacts. ***Object.*** Peat soils of Western Siberia. ***Methods.*** In accordance with current standards, the research methods included the laboratory methods for determining ash content, humidity, degree of decomposition, field tests to determine the undrained strength and sensitivity coefficient of soils, the information obtained was analyzed in Excel and Statistica software packages. ***Results.*** The authors have carried out the review of Russian and foreign classifications in terms of soil sensitivity, as well as methods for determining the characteristics used to calculate it and proposed a classification scheme for changes in strength indicators under mechanical influences on peat soils. The article presents the results of experimental data from field and laboratory studies of the physico-mechanical properties of the most common types of peat, their variability after technogenic impacts is estimated according to the proposed scheme using examples of well-known classifications used in the construction of roads, pipelines and for predicting vehicle cross-country ability in swampy areas. The scope of application of the proposed scheme – engineering geological survey for the design, construction, repair and reconstruction of structures – is recommended.

Keywords: peat, soil sensitivity, undrained shear strength, vane test, peat strength classification

Acknowledgements: The study was carried out using the equipment and devices of the Center for Collective Use of Tomsk Polytechnic University.

For citation: Kramarenko V.V., Molokov V.Yu. Peat classification by sensitivity to mechanical technogenic impacts. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 231–243. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4560

Введение

В Западной Сибири широко распространены слабые грунты – торфа, сапропели, илы, а также иольдиевые глины, чрезвычайно остро реагирующие на техногенные воздействия. Правильный прогноз их поведения под механическими нагрузками позволит предотвратить серьезные проблемы, связанные с потерей несущей способности, катастрофическими и неравномерными осадками оснований. В связи с этим особый интерес вызывают показатели чувствительности, характеризующие изменение физико-механических свойств слабых грунтов, структура которых нарушена в результате снятия верхнего слоя залежи при разработке, выторфовке, глубоком рыхлении и фрезеровании с промывкой водой под напором верхних слоев залежи при рекультивации земель, после динамических нагрузок от проходящей техники.

Целью работы была оценка чувствительности торфов территорий Томской, Новосибирской и Омской областей к механическим воздействиям. Задачи включали: обзор классификаций грунтов по показателю чувствительности и методов определения характеристик для расчета чувствительности; проведение полевых испытаний методом вращательного среза и лабораторных определений состава и физических свойств торфов; анализ результатов и классифицирование торфов по показателям чувствительности и прочности по предложенной авторами схеме.

Общие сведения о чувствительности грунтов

Показателем чувствительности грунта S_t д. ед., согласно ГОСТ 25100-2020 [1], называется отношение сопротивления недренированному сдвигу глинистых грунтов ненарушенного c_{ur} и нарушенного сложения c_{ur} (или отношение сопротивления грунта вращательному срезу к его остаточному сопротивлению – $S_t=c_u/c_{ur}$). Показатель применяется к содержащим органику слабым грунтам, в основном к «быстрым» или «текучим» иольдиевым глинам (Quick clays/Leda clay/Champlain Sea clay). R. Söderblom [2] предположил, что Quick это шведский термин «*kvicklera*», происходящий от старого скандинавского слова «*queck*» – живое, *который* упомянул Törnsten еще в 1767 г. Изначально термин применялся для глин, консистенция которых изменялась от твердого до жидкого состояния под разными механическими воздействиями. В работе [3] текучими называются глины с показателем чувствительности 50 д. ед. и более, с недренированной прочностью нарушенного грунта не более 0,4 кПа при пенетрации конуса с углом 60° и весом 60 г на глубину 20 мм. Чувствительность может увеличиваться с ростом содержания органических веществ, действующих как диспергирующие агенты, поглощающие положительные ионы с поверхностей минералов, что ведет к росту отрицательного заряда на поверхности глинистых частиц и увеличению диффузного двойного слоя, ослабляя связи между ними. Схема формирования высокочувствительных глин в морских и пресных водах приведена в табл. 1 [3]. Алгоритм с пресными водами менее изучен и не исключает возможность образования иольдиевых глин в условиях Западной Сибири.

Таблица 1. *Схема формирования текучих глин*

Table 1. *Scheme of quick clay formation*

<table>
<tr><td colspan="4">Не набухающие глинистые грунты и мука горных пород (кварц, полевые шпаты, горнблендит)
Non-swelling clay minerals and rock flour (quartz, feldspar and hornblende)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Отложения в пресных водах
Deposition in fresh-water</td><td colspan="2">Отложения в морских водах
Deposition in sea water</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Отсутствие многовалентных ионов приводит к высокому электрокинетическому потенциалу и ориентированной структуре
Absence of multivalent ions results in high electro-kinetic potential and orientated structure</td><td rowspan="2">Адсорбция многовалентных ионов Fe^{3+} и ALL^{3+} приводит к низкому электрокинетическому потенциалу и хлопьевидной структуре
Adsorption of multivalent ions, Fe^{3+} и ALL^{3+} results in low electrokinetic potential and flocculated structure</td><td colspan="2">Низкий электрокинетический потенциал приводит к хлопьевидной структуре
Low electro-kinetic potential resulting in flocculated structure</td></tr>
<tr><td>Выщелачивание мягкими водами, например, Na^{+}
Leaching with soft groundwater (e.g. Na^{+})</td><td>Выщелачивание жесткими водами (Ca^{2+}, Mg^{2+})
Leaching with hard groundwater (Ca^{2+}, Mg^{2+})</td></tr>
<tr><td>Низкая чувствительность. Нормальные глины с низким влагосодержанием
Low sensitivity. Normal clays with low water content</td><td>Низкая чувствительность. Нормальные глины с высоким влагосодержанием
Low sensitivity. Normal clays with high water content</td><td>Высокая чувствительность. Иольдиевые глины
High sensitivity.
Quick clays</td><td>Низкая чувствительность. Нормальные глины
Low sensitivity.
Normal clays</td></tr>
<tr><td></td><td>Комплексные связи многовалентных ионов с дисперсной органической субстанцией
Complex bonding of multivalent ions by organic dispersive substances</td><td>Высвобождение ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}) путем химического выветривания
Release of (Ca^{2+}, Mg^{2+}) through chemical weathering</td><td>Комплексные связи многовалентных ионов с органической дисперсной субстанцией
Complex bonding of multivalent ions by organic dispersive substances</td></tr>
<tr><td></td><td>Высокая чувствительность
Иольдиевые глины
High sensitivity
Quick clays</td><td></td><td>Высокая чувствительность
Иольдиевые глины
High sensitivity
Quick clays</td></tr>
</table>

Показатель чувствительности характеризует тиксотропные свойства грунтов при потере связности. Согласно Рекомендациям [4], тиксотропией называется способность тонкодисперсных систем под влиянием механических воздействий (встряхивание, размешивание, удар, вибрация) или ультразвуковых волн и электрического тока разжижаться, переходя в золь, а после устранения причин разжижения постепенно застывать, частично или полностью восстанавливая во времени структурные связи, и переходить в гель. В ГОСТ Р 56353-2022 [5] также даны определения динамическим процессам разрушения структурных связей – тиксотропии, разжижению, плывунности, виброползучести, дилатансии/контракции и формула для определения коэффициента уплотняемости при разжижжении $Rs=\Delta e/(e_0-e_{min})$, где Δe – уменьшение коэффициента пористости при уплотнении после разжижения; e_0 – начальный коэффициент пористости грунта (в естественном залегании); e_{min} – коэффициент пористости в предельно плотном сложении после стандартного уплотнения по методике, приведенной в ГОСТ 22733 [6].

Чувствительные грунты реагируют на сейсмические нагрузки – согласно Национальному строительному кодексу Канады [7], особенно опасны грунты класса F, включающие в себя «разжижающиеся грунты, быстрые и высокочувствительные глины». В СП 14.133330.2018 [8] также выделяется IV группа грунтов, склонных к разжижению при динамических воздействиях. *Механизмы и типы реакций чувствительных грунтов приведены в табл. 2* [9].

Анализ литературы показал, что чувствительность и структурная прочность присущи сформировавшимся в морских и континентальных условиях глинистым, органическим и органоминеральным грунтам, по-разному проявляясь в результате механических воздействий. Прочностные свойства торфяных грунтов ранее были детально изучены Л.С. Амаряном, И.Е. Евгеньевым, В.Д. Казарновским, М.А. Шапошниковым, A.O. Landva, H. Kanmuri, N.D. Marachi, G. Mesri, T. Ogino, H. Oikawa, M. Tsushima, T. Mitachi, I. Miyakawa, J. Radforth, V.G. Sodha, K.V. Helenelund, V. Thakur. Показатели чувствительности торфа изучались реже, в основном для целей прогноза проходимости техники при разработке месторождений.

Таблица 2. *Механизмы и типы реакций чувствительных глин*

Table 2. *Mechanisms and types of reactions of sensitive clays*

Механизм Mechanism	Тип реакций Type of reaction	Верхний предел чувствительности Upper limit of sensitivity	Преобладающий тип грунтов Predominant soil type
Метастабильное расположение частиц Metastable particle arrangements	Физические Physical	Слегка чувствительные Slightly quick (8–16)	Все глинистые грунты All clay soils
Пылеватые глины со связным скелетом Silt skeleton-bond clay	Физические Physical	Очень чувствительные Very sensitive (4–8)	Смесь глинисто-пылевато-песчаная Clay-silt-sand mixtures
Вымывание солей Leaching of salts	Физико-химические Physicochemical	Сверхчувствительные Extra quick (>64)	Гляциальные и постгляциальные морские глины Glacial and postglacial marine clays
Цементация Cementation	Химические Chemical	Сверхчувствительные Extra quick (>64)	Все грунты, содержащие потенциально ыцементирующие компоненты All soils containing potential cementing components
Ионный обмен Ion exchange	Физико-химические Physico-chemical	Слегка чувствительные Slightly quick (8–16)	Выщелоченные и выветрелые глины Leached and weathered clays
Выветривание Weathering	Химические Chemical	Средне чувствительные Medium sensitive (~4)	Все грунты, величина магнитуды зависит от минерального состава All soils, magnitude of effect depends on mineralogy
Тиксотропные нагрузки Thixotropic load	Физико-химические Physico-chemical	Слегка чувствительные Slightly quick (<16)	Глины Clays
Присутствие диспергирующих веществ Dispersing agent addition	Физико-химические Physico-chemical	Сверхчувствительные (>64) Extra quick (>64)	Глины, особенно содержащие органическое вещество или залежи органических грунтов Clays, particularly organic-bearing or organic deposit associated

Обзор методов определения показателей расчета чувствительности грунтов

Изначально как количественную меру чувствительности грунта К. Терцаги применил отношение пикового значения предела прочности на одноосное сжатие образца с ненарушенной и нарушенной структурой [10], а также составил шкалу, по которой можно дифференцировать грунты по чувствительности (рис. 1). Метод одноосного сжатия широко применяется [11–13], но необходимо отметить, что для слабых грунтов он малопригоден. Для расчета чувствительности применяется недренированнная прочность, процедур её определения много, это вращательный срез, пенетрация/зондирование, одноосное сжатие и забытые методы определения связности грунтов [14–31].

Основным показателем для расчета чувствительности слабых грунтов является недренированная прочность грунта в нарушенном (c_{ud}) и естественном состоянии (c_u), определенная методом вращательного среза крыльчатками в полевых [14–16] или мини-крыльчатками и карманными сдвигомерами в лабораторных условиях [17–19]. Полученные в результате испытаний показатели прочности позволяют определить строительный тип грунта, рассчитать несущую способность основания сооружений, определить толщину насыпи и выбрать способ ее отсыпки, проходимость техники и чувствительность к нагрузкам.

Лабораторные пенетрационные методы и статическое зондирование также широко применяются для определения недренированной прочности и чувствительности грунтов [20–23]. В работах [24, 25] приводятся также данные испытаний на коническом пластометре Кп-3 и различных пенетрометрах [25–27]. Бойченко отмечал, что при испытаниях грунтов конусом достигается оценка структурной прочности (связности) путем сравнения консистенции грунта в ненарушенном и нарушенном состояниях (или сопоставлением полной влагоёмкости (w_p) и влажности нарушенного грунта при той же консистенции (w_s):$S=(w_p-w_s)/w_p$) при условии, что механическая сопротивляемость нарушенного грунта равна его сопротивляемости в естественном состоянии [27]. Коэффициент структурной связности определяется в специальном устройстве под нагрузкой 2 кг по отношению диаметров после и до расплющивания образца по методике, приведенной в [28]. Подобный показатель пластичности определяется на кулачковом пластиметре И.Д. Беловидова и Н.Г. Горячкина как отношение диаметра образца после деформации d к его исходному диаметру d_n:$K=d/d_n$ при данной влажности [29]. Структурную связность [30, 31], или «коэффициент структурной прочности» [32], вычисляют также по отношению минимального давления расплющивания образца ненарушенного сложения к минимальному давлению расплющивания образца нарушенного сложения при одинаковой влажности и пористости. Для просадочных грунтов В.И. Крутовым [33] предложен коэффициент сни-

жения структурной прочности $K_c=(C_e/C_в)\cdot(\phi_e/\phi_в)$, где C_e и $C_в$ – сцепление лессовой породы при естественной влажности и в водонасыщенном состоянии, соответственно, ϕ_e и $\phi_в$ – углы трения в тех же состояниях. Особый интерес вызывают исследования [34–37] по выявлению чувствительных и текучих глин и их физико-механических характеристик полевыми методами.

Показатели, применяемые для расчета чувствительности, методы их определения и подготовки образцов весьма разнообразны, а их выбор определяет консистенция глинистых и органоминеральных грунтов, а также процентное содержание органики органических грунтов. Необходимо отметить, что чаще всего для расчета показателей чувствительности применяется метод вращательного среза при помощи крыльчатки, позволяющий быстро привести грунт в нарушенное состояние.

Обзор классификаций чувствительности грунтов к механическим воздействиям

Наиболее распространенные классификации по чувствительности (рис. 1) грунтов приведены в работах [1, 2, 3, 38–42]. Классификация по удельному сопротивлению пенетрации дана в ГОСТ 34276-2017 [43] По результатам испытаний вращательным срезом в полевых условиях составлены классификации слабых грунтов [44–46].

Классификации глин и органических грунтов различаются широким диапазоном чувствительности выделяемых разновидностей (рис. 1). A.W. Skempton с соавторами [38] доказали, что большинство глин, за исключением переуплотненных и содержащих крупнообломочные включения, теряют часть своей прочности при реструктуризации, и предложили свою классификацию по чувствительности. Rosenqvist [39] описал теорию образовании иольдиевых глин при вымывании солей из морских отложений, а позже значительно расширил диапазон значений их классификации [39]. Похожую детальную систематизацию привели W. Shannon и S. Wilson в [40]. R. Holtz сравнил классификацию USA [41], где редко встречаются текучие глины, и шведскую систему, где чувствительные глин типичны. J. Bowles [42] предложил классификацию, в которой грунты нечувствительны при S_t<4 и чрезвычайно чувствительны при S_t>8.

Ученые SGI [3] представили шкалу чувствительных глин Швеции (рис. 1), в работе отмечено, что показатель чувствительности от 2 до 4 широко распространен среди нормально уплотненных глин, но также часто S_t встречается в интервале значений от 4 до 8.

Söderblom [2] классифицировал чувствительные глины в зависимости от объема работ при подготовке образца, необходимой для их полной реструктуризации, – превращения в жидкость. Он выделил быстрые и медленные текучие глины и предложил шкалу с баллами скорости реструктуризации от 1 до 10. Масштаб шкалы был установлен на основе визуального осмотра образцов глины высотой 40 мм и диаметром 50 мм после 250 падений в чашке Casagrande. Söderblom предположил, что только глину с показателем чувствительности S_t>50 (рис. 1) и баллом скорости реструктуризации >8 следует назвать текучей. Работа Söderblom показывает, что чувствительность глин – это свойство, которое развивается постепенно и зависит от способа и объема подготовки: количества перемешиваний, ударов, поворотов и т. д.

Анализ классификаций по показателю чувствительности показал, что для его расчётов применяется недренированная прочность в естественном и нарушенном состоянии. Немаловажное значение имеет подготовка грунта с нарушенной структурой, которая может проводиться в массиве при вращательном срезе, в испытательных приборах в ходе ручного или механического перемешивания, имеющая свои нюансы. Эти особенности учтены только в классификации Söderblom [2].

Методы исследования грунтов

Для практического решения поставленных задач по оценке чувствительности были изучены наиболее представительные виды торфа месторождений Клюквенное, Плотниковское, Васюганское, Челбак-2, Таган, Усть-Кандинское, а также безымянных болотных массивов территорий нефтегазовых месторождений Томской, Новосибирской и Омской областей. В ходе исследования были определены: плотность (ρ), плотность твердых частиц (ρ_s), плотность сухого грунта (ρ_d), влажность (w), коэффициент пористости (e), зольность (D_{ash}), ботанический состав и степень разложения (D_{dp}). Согласно [15] в массиве определена недренированная прочность торфа до и после разрушения структурных связей. Ход работ соответствовал требованиям норматива: крыльчатку вдавливали в торф, затем вращали ручку с угловой скоростью 0,2–0,3 градусов в секунду; зафиксировав максимальное значение индикатора, продолжали вращение с угловой скоростью 2–3 градуса в секунду до условной стабилизации значений крутящего момента. После 3–5 полных оборотов крыльчатки, достаточных для разрушения структурных связей торфа, фиксировали значение индикатора. В ГОСТ Р 59996-2022 [18] отмечено, что нарушение структуры достигается после 5–10 оборотов крыльчатки для глинистых грунтов. Для торфов пластичных, битуминозных с высокой степенью разложения также потребовалось больше оборотов до стабилизации остаточных значений недренированной прочности.

Рис. 1. *Классификации грунтов по показателю чувствительности S_t (кПа)*
Fig. 1. *Classification of soils by sensitivity S_t (kPa)*

Так как разные виды торфа отличаются разнообразием свойств и требуют особого подхода, первые 2–3 испытания на каждом новом объекте делали пробными в разных точках. Испытание торфа проводилось через 0,3–0,5 м на всю мощность залежи. рядом в скважинах отбирались пробы для определения показателей состава, степени разложения, зольности и физических свойств. По результатам полевых испытаний были рассчитаны характеристики c_u и c_{ud}, а также показатели чувствительности ($S_t=c_u/c_{ud}$) и разница величин максимальной и установившейся прочности ($S_t'=c_u-c_{ud}$).

Результаты и обсуждение

Результаты исследований ботанического состава, степени разложения, показателей физических и прочностных свойств для наиболее представительных видов торфа приведены в табл. 2. Все торфа малозольные (D_{as}<7 %), слабо- и среднеразложившиеся. Величина сопротивления сдвигу в естественном состоянии у исследованных торфов изменяется от 6,2 до 44,6 кПа, в нарушенном – от 1,9 до 14,5 кПа, в (табл. 3) приведены модальные значения показателей.

На (рис. 1) приведены графики с размещенной по возрастанию недренированной прочностью торфа с ненарушенной (верхняя кривая) и нарушенной структурой (нижняя кривая): сфагново-мочажинного, сфагнового (представленный пушицево-сфагновым, фускум- и магелланикум-торфами), осоково-гипнового и древесно-осокового видов. На графиках видно, что недренированная прочность грунта с нарушенной структурой с ростом того же показателя в естественном состоянии слабо увеличивается у сфагновых видов или совсем не возрастает у более прочных торфов: древесно-осокового и осоково-гипнового (рис. 2), а также у травяного, осокового и гипнового. Необходимо отметить, что именно эти виды менее склонны к быстрому восстановлению прочности из-за потери внутренних связей при разрушении разложившейся древесины, спутанных как войлок коротких корешков осок и слабых мелких остатков гипновых мхов.

Таблица 3. *Характеристика прочностных свойств торфов*

Table 3. *Characteristics of strength properties of peats*

Группа торфа Peat group	Вид торфа Peat species	Степень разложения D_{dp}, % Decomposition degree D_{dp}, %	Влажность w, %. Water content w, %	Плотность частиц ρ_s, г/см³ Particle density ρ_s, g/cm³	Коэффициент пористости e Void ratio e	Недренированная прочность, кПа Untrained shear strength, кPa		Показатель чувствительности S_t Sensitivity S_t		Тип торфа по классификациям Peat type by classifications		
						в естественном состоянии c_u undisturbed structure c_u	в нарушенном сложении c_{ud} disturbed structure c_{ud}	$S_t=c_u/c_{ud}$	$S_t'=c_u-c_{ud}$	для дорожного строительства [45] for road construction embankments	для строительства трубопроводов [46] for pipeline construction	по проходимости техники [44] by vehicle passability
Древесно-травяная Woody-grass	Древесно-осоковый Low-moor wood-sedge	30,7	460	1,53	10,4	22,5	6,5	3,5	16,0	1B	1B	1D
Травяная Grass	Травяной Grass	25,0	520	1,54	9,87	26,5	11,1	2,4	15,4	1B	1A,B	1C
	Осоковый Low-moor sedge	31,1	570	1,52	10,8	17,9	5,1	3,5	12,8	1,2 B	1B	2D
Травяно-моховая Grass-moss	Осоково-гипновый Sedge-hypnum	25,0	540	1,65	11,7	14,1	5,2	2,7	8,9	1,2 B	1B	2D
	Пушицево-сфагновый High-moor Eriophorum-Sphagnum	15,0	1040	1,60	19,8	11,4	6,5	1,8	4,9	1,2 B	1B	3D
Моховая Moss	Фускум Sphagnum fuscum	9,7	950	1,58	16,4	14,2	8,6	1,7	5,6	1,2 B	1B	2C
	Магелланикум Sphagnum magellanicum	16,7	1310	1,61	22,3	13,1	5,4	2,4	7,7	1,2 B	1B	2D
	Сфагново-мочажинный Bog-depression Sphagnum	15,0	700	1,43	12,1	8,9	2,4	3,7	6,5	2C	2C	3D
	Гипновый Low-moor Hypnum	30,0	360	1,87	10,2	20,9	7,96	2,6	12,9	1B	1B	1C

Рис. 2. *Недренированная прочность торфов (пиковые значения прочности – верхняя кривая, в нарушенном состоянии – нижняя)*

Fig. 2. *Undrained strength of peats (peak strength – upper curve, remolded strengths – lower one)*

Очень низкими значениями прочности как в нарушенном, так и в естественном состоянии характеризуются сфагново-мочажинные торфа. Верховые сфагновые торфа отличаются более высокой прочностью, обоюдным ее ростом в естественном и нарушенном состояниях с небольшим разрывом значений благодаря прочности волокнистых остатков мхов. Если более разложившиеся, небольшие по размеру частицы других торфообразователей после нарушения строения теряют большую часть структурных связей, длинные волокна сфагновых мхов часто остаются ненарушенными. Поэтому минимальная разница между c_u и c_{ud} отмечена у пушицево-сфагнового, сфагново-мочажинного, фускум- и магелланикум-торфа (табл. 2), что свидетельствует о хорошем сцеплении частиц и прочности тканей торфов с волокнистой и губчатой структурой даже в нарушенном состоянии.

Таким образом, проведенные исследования методом вращательного среза показали, как ослабляются прочностные характеристики при нарушении структуры у разных видов торфа. С увеличением недренированной прочности в естественном состоянии, рост показателя с нарушенной структурой c_{ud} отмечен только у верховых сфагновых торфов, а у остальных видов подобные изменения незначительны или отсутствуют. По классификации ГОСТ 25100, таблица В.8 [1] все разновидности по S_t можно отнести к среднечувствительным, а по значениям $S_t'=c_u-c_{ud}$ видно, насколько резко ослабевает прочность древесно-осокового, травяного, осокового и гипнового торфов низинного типа, но не ясно, какова она до и после воздействия.

В настоящее время эти изменения в нормативах при расчетах оснований и систематиках грунтов не отражены, а *информативность классификации грунтов по чувствительности S_t без знания их исходной и остаточной прочности весьма сомнительна, как и классификация по прочности без показателя чувствительности.*

Классифицирование торфов по чувствительности к механическим воздействиям

По мнению авторов, для комплексной оценки чувствительности к нарушению структуры торфов наиболее полезны и просты будут классификации, объединяющие показатели c_u и c_{ud}. Чтобы более точно описать изменение прочностных характеристик и поведение слабых грунтов в основании сооружений предлагается схема (табл. 4), в основе которой заложены известные частные классификации [44–46], выделяющие строительные типы грунтов по недренированной прочности.

Приведем оценку изменения прочностных свойств древесно-осокового торфа (табл. 3): c_u=22,5 кПа и c_{ud}=6,5 кПа, разница S_t'=16 кПа. Первая классификация для строительства дорожных насыпей из работы [45] делит слабые грунты на 4 строительных типа: к 1 типу относятся торфа, которые сжимаются и не выдавливаются под нагрузкой от насыпи; 2 тип – выдавливаются только при быстрой нагрузке и уплотняются при медленной; 3 тип – слабые грунты выдавливаются в любом случае; а для 1, 2 типов требуется проведение дополнительных испытаний для уточнения. Типы грунта, определяемые по недренированной прочности в естественном состоянии обозначены нами цифрами; а после разрушения структуры торфа – буквами. Древесно-осоковый торф из более прочного 1 типа после нарушения структуры сразу переходит в тип В, резко теряя прочность.

Таблица 4. *Классифицирование торфов по чувствительности к техногенным воздействиям*
Table 4. *Peats classification by sensitivity to technogenic impacts*

Классификация Classification	Сопротивление недренированному сдвигу c_u, кПа Undrained shear strength c_u, кРа	Тип торфа Peat type	
		естественного сложения c_u undisturbed structure c_u	нарушенного сложения c_{ud} disturbed structure c_{ud}
1. Классификация для дорожного строительства [45] 1. Classification for road construction [45]	>20	1	A
	20–10	1, 2	A, B
	10–3	2	B
	<3	3	C
2. Классификации для строительства трубопроводов [46] 2. Classifications for pipeline construction [46]	>10	1	A
	5-10	2	B
	<5	3	C
3. Классификация по проходимости техники [44] 3. Classification by vehicle passability [44]	>18 (условия легкие) (easy conditions)	1	A
	12–18 (условия средние) (average conditions)	2	B
	8–12 (условия тяжелые) (difficult conditions)	3	C
	<8 (условия особые) (special conditions)	4	D

Красным шрифтом выделены наиболее неблагоприятные грунты по прочности в целом в обоих состояниях.
The most strength difficult soils in both states are in red.

Вторая классификация для строительства трубопроводов, характеризующая тип болот, приведена в ВСН 51-3-85 [46]. В данной системе также определяют типы торфяных оснований в зависимости от максимального сопротивления грунта срезу c_u: 1 тип – болота до минерального дна целиком заполненные плотным торфом, который является надежным основанием для трубопроводов; 2 тип – болота заполнены торфом устойчивой консистенции с водными прослойками и мощностью торфяных пластов между ними более двух диаметров трубопроводов, такой торф можно использовать как несущее основание для трубопроводов; 3 тип – болота заполнены разложившимся торфом или водой с органическими остатками, с водными прослойками и толщиной торфа между ними не менее двух диаметров трубопровода, такой торф нельзя использовать как основание трубопровода. Древесно-осоковый торф относится к типу 1В и представляет собой надежное основание, представленное прочным торфом, который частично теряет несущую способность при нарушении структуры, но в основании трубопроводов его использовать можно.

Согласно классификации Л.С. Амаряна [44], по проходимости техники по болотам (табл. 4) древесно-осоковый торф относится к типу 1D, т. е. из типа с легкими условиями сразу переходит в тип с условиями особыми – по таким топям возможен проезд плавучей гусеничной техники или машин с арочными многокатковыми шинами или проезд в зимнее время, за исключением теплых зим. При снятии верхнего слоя удаляются корневища деревьев и кустарничков, служившие своеобразной арматурой, повышающей несущую способность залежи. Эти аспекты необходимо учитывать при проведении работ на болотах: избегать длительных остановок техники на подобных участках и воздерживаться от передвижения.

В (табл. 3) для исследованных видов торфа кроме характеристик физических, прочностных свойств и показателей чувствительности определены строительные типы по прочности и чувствительности, согласно приведенным в (табл. 4) классификациям. Красным шрифтом выделены наиболее неблагоприятные грунты по прочности в целом в обоих состояниях.

Нужно отметить, что по таблице В.8 ГОСТ 25100-2020 [1] древесно-осоковый торф характеризуется как среднечувствительный, по таблице В.7 – низкой прочности, переходящий в грунт чрезвычайно низкой прочности [1]. Из-за широкого диапазона значений c_u (0~>300кПа) последней классификации сложно детализировать прочность слабых грунтов, так как все они относятся к грунтам низкой, очень низкой и чрезвычайно низкой прочности.

Заключение

Предложенный подход к оценке чувствительности грунтов при помощи известных и проверенных временем классификаций позволит проектировщикам учитывать изменчивость физико-механических характеристик грунтов от естественного до изме-

ненного состояния при воздействиях, выявлять неблагоприятные чувствительные грунты и более тщательно оценивать их поведение при расчетах по несущей способности и деформациям оснований сооружений. В сравнении с показателями чувствительности S_t и S_t', нужно отметить бо́льшую информативность и содержательность предложенной схемы, которая характеризует исходное и нарушенное состояние грунта по недренированной прочности, его чувствительность к воздействиям и оценивает неблагоприятность условий в целом. Область использования предложенной схемы не ограничена слабыми грунтами и может применяться для различных показателей, изменяющихся при механических (статических и динамических), температурных воздействиях, обводнении/осушении, специальной подготовке образцов в зависимости от прогнозируемых условий – при максимальной плотности и оптимальной влажности, предварительной консолидации, улучшении свойств и многих других вариациях состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 25100-2020. Грунты. Классификация. – М.: Стандартинформ, 2020. – 39 с.
2. Söderblom R. Organic matter in Swedish clays and its importance for quick clay formation Proceedings. – Stockholm: Swedish geotechnical institute, 1974. – 100 p.
3. Quick clay in Sweden / K. Rankka, Y. Andersson-Sköld, C. Hultén, R. Larsson, V. Leroux, T. Dahlin. – Linköping: Swedish geochemical institute, 2004. – 145 p.
4. Рекомендации по методике испытаний сильносжимаемых грунтов в основаниях нефтепромысловых резервуаров. – М.: НИИ оснований и подземных сооружений им. Н. М. Герсеванова, 1987. – 49 с.
5. ГОСТ Р 56353-2022. Грунты. Методы лабораторного определения динамических свойств дисперсных грунтов. – М.: Стандартинформ, 2022. – 44 с.
6. ГОСТ 22733-2016. Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности. – М.: Стандартинформ, 2016. – 48 с.
7. Searle Ch. Straw bale building and the national building code of Canada // McMaster University: site. URL: https://www.eng.mcmaster.ca/sites/default/files/uploads/straw_bale_building_and_the_national_bbuilding_code_of_canada.pdf (дата обращения: 14.07.2023).
8. СП 14.133330-2018. Строительство в сейсмических районах. Актуализированная редакция СНиП II-7-81. – М.: Стандартинформ, 2018. – 22 с.
9. The Great Alaska Earthquake of 1964 // National Research Council (U.S.). Committee on the Alaska Earthquake. – Washington: National Academy of Sciences, 1968. – Q. 6. – P. 8–16.
10. Terzaghi K. Ends and means in soil mechanics // Engineering Journal. – 1944. – P. 608–13.
11. ASTM D2166/D2166M-16. Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Cohesive Soil. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016. URL: https://www.astm.org/Standards/D2166 (дата обращения: 14.07.2023).
12. ГОСТ 26447-85. Породы горные. Метод определения механических свойств глинистых пород при одноосном сжатии. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 22 с.
13. ГОСТ 12248.2-2020 Грунты. Определение характеристик прочности методом одноосного сжатия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 36 с.
14. ASTM D2573/D2573M-18. Standard Test Method for Field Vane Shear Test in Saturated Fine-Grained Soils. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018. URL: https://www.astm.org/Standards/D2573 (дата обращения: 14.07.2023).
15. ГОСТ 20276.5-2020. Грунты. Метод вращательного среза. – М.: Стандартинформ, 2020. – 16 с.
16. DIN EN ISO 22476-9-2021. Geotechnical investigation and testing – field testing. – Part 9: Field vane test: German Institute for Standardization, 2021.
17. ASTM D4648/D4648M-24. Standard Test Method for Laboratory Miniature Vane Shear Test for Saturated Fine-Grained Clayey Soil. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2024. URL: https://www.astm.org/Standards/D4648 (дата обращения: 14.07.2023).
18. ГОСТ Р 59996-2022 Нефтяная и газовая промышленность. Сооружения нефтегазопромысловые морские. Морские исследования грунтов. – М.: Стандартинформ, 2020. – 113 с.
19. Кулачкин Б.И. Рекомендации по методике испытаний сильно-сжимаемых грунтов в основаниях нефтепромысловых резервуаров. – М.: НИИ оснований и подземных сооружений им. Н.М. Герсеванова, 1987. – 49 с.
20. Schmertmann J.H. Guidelines for cone penetration test: performance and design. – Washington: Federal highway administration offices of research and development, 1977. – 145 p.
21. Robertson P.K., Campanella R.G. Interpretation of cone penetration tests – a unified approach // Canadian Geotechnical Journal. – 2009. – Vol. 46. – № 11. – P. 1337–1355.
22. ГОСТ 19912-2012. Грунты. Методы полевых испытаний статическим и динамическим зондированием. – М.: Стандартинформ, 2012. – 38 с.
23. ASTM D5778-07: Standard Test Method for Electronic Friction Cone and Piezocone Penetration Testing of Soils. – West Conshohocken: PA. Publ., 2012. – 21 p. URL: https://www.astm.org/Standards/D5778 (дата обращения: 14.07.2023).
24. Воларович М.П., Багров А.А. Исследование вязко-пластических свойств верхового и низинного видов торфа в широком интервале влажности // Труды КТИ. – 1960. – № 11. – С. 227–241.
25. Руководство по исследованию грунтов с повышенным содержанием органических веществ. ВНДМ-02-72. – М.: Гос. ком. Совета Министров РСФСР по делам стр-ва "Госстрой РСФСР". Росглавнистройпроект, 1972. – 54 с.
26. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 319 с.

27. Бойченко П.О. Определение пределов пластичности, консистенции и коэффициента структурной прочности связных грунтов методом конуса // Некоторые методы определения физико-механических свойств грунтов. – Л.: Изд-во Ленинградского государственного университета, 1950. – С. 5–32.
28. Литвинов И.М. Исследование грунтов в полевых условиях. Инструкция по определению структурной связности пластичных глинистых грунтов. – М.: Машстройиздат, 1950. – 156 с.
29. Беловидов И.Д., Горячкин В.Г. Классификация консистенций переработанного торфа сырца и метод определения границ нормально-пластической консистенции торфа // Труды Московского торфяного института. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1958. – Вып. 8. – С. 35–49.
30. Руководство по определению прочности илов и заторфованных грунтов / под ред. Л.Д. Сапрыгиной. – М.: Стройиздат, 1978. – 49 с.
31. Рекомендации по методам определения коэффициентов бокового давления и поперечного расширения глинистых грунтов. – М.: НИИ оснований и подземных сооружений им. Н. М. Герсеванова, 1978. – 31 с.
32. Маккавеев А.А. Словарь по гидрогеологии и инженерной геологии. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 74 с.
33. Крутов В.И. Основания и фундаменты на просадочных грунтах. – Киев: Будивельник. 1982. – 224 с.
34. Evaluating geoparameters of Maine sensitive clay by CPTU. Proceedings / P.W. Mayne, P. Paniagua, B. DiBuò, S.S. Agaiby // 5th Intl. Symposium on Cone Penetration Testing. – Bologna, 2022. – P. 552–558. URL: https://www.researchgate.net/publication/361417529 (дата обращения: 14.07.2023).
35. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests / B. Di Buò, P.W. Mayne, P. Paniagua, S.S. Agaiby // XVIII European conference on soil mechanics and geotechnical engineering. – 2024. – P. 412–418. URL: https://www.researchgate.net/publication/383848959 (дата обращения: 14.07.2023).
36. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests / P. Paniagua, P.W. Mayne, B. Di Buò, Sh. Agaiby // XVIII European conference on soil mechanics and geotechnical engineering. – 2024. – P. 352–356. URL: https://www.researchgate.net/publication/383848885 (дата обращения: 14.07.2023).
37. Mayne P., Greig J., Cargill E. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests // Proceedings of the 7th International Conference on Geotechnical and Geophysical Site Characterization. – Barcelona. 2024. – P. 226–233. URL: https://www.researchgate.net/publication/381932548 (дата обращения: 14.07.2023).
38. Skempton A.W., Northey R.D. The sensitivity of claysechnique // Geotechnique. – 1952. – Vol. 3. – № 1. – P. 30–53.
39. Rosenqvist I.Th. Considerations on the sensitivity of Norwegian quick clays // Geotechnique. – 1953. – Vol. 3. – № 5. – P. 195–200. URL: http://dx.doi.org/10.1680/geot.1953.3.5.195 (дата обращения: 14.07.2023).
40. Report on Anchorage area soil studies, Alaska to U. S. Army Engineer District, Anchorage, Alaska. – Seattle, Wash.: Shannon and Wilson. 1964. – 249 p.
41. Holtz R.D., Kovacs W.D. Introduction to geotechnical engineering. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. 1981. – 733 p. URL: https://dokumen.tips/reader/f/holtz-r-d-kovacs-w-d-an-introduction-to-geotechnical-engineering (дата обращения: 14.07.2023).
42. Bowles J. Foundation analysis and design. – New York: McGraw Hill. 1996. – 310 p.
43. ГОСТ 34276-2017. Грунты. Методы лабораторного определения удельного сопротивления пенетрации. – М.: Стандартинформ. 2017. – 46 с. URL: https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293787/4293787736.pdf (дата обращения: 14.07.2023).
44. Амарян Л.С. Свойства слабых грунтов и методы их изучения. – М.: Недра, 1990. – 220 с.
45. Евгеньев И.Е., Казарновский В.Д. Земляное полотно автомобильных дорог на слабых грунтах. – М.: Транспорт, 1976. – 272 с.
46. ВСН 51-3-85. Проектирование промысловых стальных трубопроводов. – М.: Мингазпром. 1985. – 37 с.

Информация об авторах

Виолетта Валентиновна Крамаренко, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kramarenko-v-v@mail.ru

Виктор Юрьевич Молоков, ассистент отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vik3011347@vandex.ru

Поступила в редакцию: 05.02.2024
Поступила после рецензирования: 21.05.2024
Принята к публикации: 11.11.2024

REFERENCES

1. *State Standard 25100–2020. Soils. Classification*. Moscow, Standartinform Publ., 2020. 39 p. (In Russ.)
2. Söderblom R. *Organic matter in Swedish clays and its importance for quick clay formation*. Proceedings. Stockholm. Swedish geotechnical institute Publ., 1974. 100 p.
3. Rankka K., Andersson-Skold Y., Hultén C., Larsson R., Leroux V., Dahlin T. *Quick clay in Sweden*. Linköping, Swedish geochemical institute Publ., 2004. 145 p.
4. *Recommendations on the method of testing highly compressible soils in the bases of oilfield reservoirs*. Moscow, Strojizdat Publ., 1987. 49 p. (In Russ.)
5. *State Standard 56353–2022. Soils. Laboratory methods for determination of soil dynamic properties*. Moscow, Standardinform Publ., 2022. 44 p. (In Russ.)

6. *State Standard 22733-2016. Soils. The method of laboratory determination of the maximum density*. Moscow, Standardinform Publ., 2016. 48 p. (In Russ.)
7. Searle Ch. Straw Bale Building and the National Building Code of Canada. *McMaster University*, 2015. Available at: https://www.eng.mcmaster.ca/sites/default/files/uploads/straw_bale_building_and_the_national_bbuilding_code_of_canada.pdf (accessed 14 July 2023).
8. *SP 14.133330–2018. Seismic building design code. Updated edition instead of SNiP II-7-81*. Moscow, Standardinform Publ., 2018. 22 p. (In Russ.)
9. *The Great Alaska Earthquake of 1964. National Research Council (U.S.)*. Committee on the Alaska Earthquake. Q. 6, pp. 8–16.
10. Terzaghi K (1944) Ends and means in soil mechanics. *Engineering Journal*, pp. 608–613. https://mindmapblog2016.wordpress.com/2016/08/23/sensitivitythixotropy-activity-of-clays/ (accessed 14 July 2023).
11. *ASTM D2166/D2166M–16. Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Cohesive Soil*. West Conshohocken, PA. ASTM International Publ., 2016. 16 p. Available at: https://www.astm.org/Standards/D2166 (accessed 14 July 2023).
12. *State Standard 26447–85. Rocks. Method for determination of mechanical properties for unconfined compressive strength of clay rocks*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1985. 22 p. (In Russ.)
13. *State Standard 12248.2-2020. Soils. Determination of strength characteristics by uniaxial compression method*. Moscow, Standardinform Publ., 2016. 48 p. (In Russ.)
14. *ASTM D2573/D2573M–18. Standard Test Method for Field Vane Shear Test in Saturated Fine-Grained Soils*. West Conshohocken, PA, ASTM International Publ., 2018. 16 p. Available at: https://www.astm.org/Standards/D2573 (accessed 14 July 2023).
15. *State Standard 20276.5-2020. Rocks. Rotational slice method*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2020. 36 p. (In Russ.)
16. *DIN EN ISO 22476-9-2021. Geotechnical investigation and testing – field testing. Part 9: Field vane test: German Institute for Standardization, 2021*.
17. *ASTM D4648/D4648M–2024. Standard Test Methods for Laboratory Miniature Vane Shear Test for Saturated Fine-Grained Clayey Soil*. West Conshohocken, PA. ASTM International Publ., 2016. 19 p. Available at: https://www.astm.org/Standards/D4648 (accessed 14 July 2023).
18. *State Standard 59996-2022-2022. Oil and gas industry. Offshore oil and gas facilities. Marine soil research*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2020. 113 p. (In Russ.)
19. Kulachkin B.I. *Recommendations for testing methods of highly compressible soils in the bases of oilfield reservoirs*. Moscow, 1987. 49 p. (In Russ.)
20. Schmertmann J.H. *Guidelines for cone penetration test: performance and design*. Washington, Federal highway administration offices of research and development, 1977. 145 p.
21. Robertson P.K., Campanella R.G. Interpretation of cone penetration tests – a unified approach. *Canadian Geotechnical Journal*, 1983. vol. 46. no. 11. pp. 1337–1355.
22. *State Standard 19912–2012. Soils. Field test methods: cone penetration test and dynamic probing*. Moscow, Standardinform Publ., 2019. 38 p. (In Russ.)
23. *ASTM D5778-07: Standard Test Method for Electronic Friction Cone and Piezocone Penetration Testing of Soils*. West Conshohocken. PA. Publ., 2012. 21 p. Available at: https://www.astm.org/Standards/D5778 (accessed 14 July 2023).
24. Volarovich M.P., Bagrov A.A. Study of viscous-plastic properties of upper and lower types of peat in a wide range of moisture. *Proceedings of KTI*. 1960, Iss. 11, pp. 227–241. (In Russ.)
25. *Guidelines for the study of soils with a high content of organic substances. VNMD-02-72*. Moscow, Rosglavniistrojproekt Publ., 1972. 54 p. (In Russ.)
26. Lishtvan I.I. *Basic properties of peat and methods of their determination*. Minsk. Nauka i tekhnologii Publ., 1975. 319 p. (In Russ.)
27. Boychenko P.O. *Determination of plasticity, consistency and coefficient of structural strength of connected soils by the cone method*. Leningrad. Leningrad state University Publ., 1950. pp. 5–32. (In Russ.)
28. Litvinov I.M. *Research of soils in field conditions. Instructions for determining the structural connectivity of plastic clay soils*. Moscow, Mashstroyizdat Publ., 1950. 156 p. (In Russ.)
29. Belovidov I.D., Goryachkin V.G. Classification of the consistency of processed raw peat and the method for determining the boundaries of normal plastic consistency of peat. *Proceedings of the Moscow peat Institute*. Moscow, Gosenergoizdat Publ., 1958. Iss. 8, pp. 35–49. (In Russ.)
30. *Guidelines for determining the strength of silts and blocked soils*. Moscow, Stroizdat Publ., 1978. 49 p. (In Russ.)
31. *Recommendations on methods for determining the coefficients of lateral pressure and transverse expansion of clay soils*. Moscow, NII osnovanij i podzemnykh sooruzhenij im. N.M. Gersevanova Publ., 1978. 31 p. (In Russ.)
32. Makkaveev A.A. *Dictionary of hydrogeology and engineering geology*. Moscow. Gostoptekhizdat Publ., 1961. 74 p. (In Russ.)
33. Krutov V.I. *Bases and foundations on subsident soils*. Kiev, Budivelnik Publ., 1982. 224 p. (In Russ.)
34. Mayne P.W., Paniagua P., DiBuò B., Agaiby S.S. Evaluating geoparameters of Maine sensitive clay by CPTU. *Proceedings. 5th Intl. Symposium on Cone Penetration Testing*. Bologna, 2022. pp. 552–558. Available at: https://www.researchgate.net/publication/361417529 (accessed: 14 July 2023).
35. Di Buò B., Mayne P.W., Paniagua P., Agaiby S.S. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests. *XVIII Evropian conference on soil mechanics and geotechnical engineering*, 2024, pp. 412–418. Available at: https://www.researchgate.net/publication/383848959 (accessed: 14 July 2023).
36. Paniagua P., Mayne P.W., Di Buò B., Agaiby Sh. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests. *XVIII Evropian conference on soil mechanics and geotechnical engineering*, 2024, pp. 352–356. Available at: https://www.researchgate.net/publication/383848885 (accessed: 14 July 2023).

37. Mayne P., Greig J., Cargill E. Evaluating undrained shear strength and sensitivity in soft sensitive clay using piezocone and field vane tests. *Proceedings of the 7th International Conference on Geotechnical and Geophysical Site Characterization*. Barcelona. 2024. pp. 226–233. Available at: https://www.researchgate.net/publication/381932548 (accessed: 14 July 2023).
38. Skempton A.W., Northey R.D. The sensitivity of claysechnique. *Geotechnique*. 1952, vol. 3, no. 1, pp. 30–53.
39. Rosenqvist I.T. Considerations on the sensitivity of Norwegian quick clays. *Geotechnique*. 1953, vol. 3, no. 5, pp. 195–200. Available at: http://dx.doi.org/10.1680/geot.1953.3.5.195 (accessed 14 July 2023).
40. *Report on Anchorage area soil studies, Alaska to U. S. Army Engineer District, Anchorage, Alaska*. Seattle, Wash., Shannon and Wilson Publ.. 1964. 28 p.
41. Holtz R.D., Kovacs W.D. *Introduction to geotechnical engineering*. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall Publ., 1981. 733 p. Available at: https://dokumen.tips/reader/f/holtz-r-d-kovacs-w-d-an-introduction-to-geotechnical-engineering (accessed: 14 July 2023).
42. Bowles J. *Foundation analysis and design*. New York. McGraw Hill Publ., 1996. 310 p.
43. *State Standard 34276-2017. Soils. Methods of laboratory determination of the specific resistance of penetration*. Moscow, Standardinform Publ., 2017. 46 p. (In Russ.) Available at: https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293787/4293787736.pdf) (accessed: 14 July 2023)
44. Amaryan L.S. *Strength and deformation of peat soils*. Moscow, Nedra Publ., 1990. 220 p. (In Russ.)
45. Evgenev I.E., Kazarnovsky V.D. *Roadbed on weak soils*. Moscow, Transport Publ., 1976. 272 p. (In Russ.)
46. *State Standard 51-3-85. Design of field steel pipelines*. Moscow, Ministry of gas industry Publ., 1985. 37 p. (In Russ.)

Information about the author

Violetta V. Kramarenko, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kramarenko-v-v@mail.ru

Viktor Yu. Molokov, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vik3011347@yandex.ru

Received: 05.02.2024
Revised: 21.05.2024
Accepted: 11.11.2024

УДК 658.567.1; 691.311-419; 504.054
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4704
Шифр специальности ВАК: 2.10.2

Эколого-экономически эффективный способ утилизации фторангидрита

Ю.М. Федорчук, Л.А. Леонова✉, Е.В. Солодов, Э.А. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉leonovala@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность.*** Одним из видов экологического неблагополучия в настоящее время является наличие сульфаткальциевых отходов в производстве фтороводорода, именуемых в научно-технической литературе как фторангидрит, которые загрязняют окружающую среду в местах расположения производств не только на территории Российской Федерации, но и за рубежом. Использование фторангидрита – твердого отхода вышеназванного производства, в качестве сырья для строительных изделий позволит не только снизить негативное воздействие на окружающую среду, но и занять новую нишу рынка строительной продукции, получив экономическую прибыль. Ранее сотрудниками Томского Политехнического Университета были разработаны несколько направлений применения фторангидрита в строительной промышленности с различными коэффициентами рентабельности. ***Цель.*** Разработка вариантов получения высокорентабельной ресурсосберегающей строительной продукции на основе техногенного ангидритового вяжущего, являющегося альтернативой природному минералу – ангидриту, в виде строительных изделий типа швеллер и половая стяжка. ***Результаты и выводы.*** Приведены сведения по безопасности данного типа строительных изделий, основанные на результатах радиологического исследования техногенного ангидрита Сибирского химического комбината, выявлено влияние интенсивности измельчения на время нейтрализации фторангидрита, определены составы компонентов новой строительной продукции, ее некоторые свойства, в том числе зависящие от соотношения воды и отсева гравия, а также времени перемешивания раствора, определена зависимость прочности и водостойкости ангидритовых строительных образцов от содержания поверхностно активных веществ, в частности сульфонола, рассмотрен экологический эффект предполагаемого предотвращенного ущерба окружающей среде, и рассчитан экономический эффект процесса энерго- и ресурсосбережения за счет утилизации твердых отходов фтороводородных производств.

Ключевые слова: фторангидрит, кальция сульфат, твердые отходы, фтороводородное производство, ангидритовая стяжка, ангидритовая бетонная площадка, минеральный швеллер, строительные изделия

Для цитирования: Эколого-экономически эффективный способ утилизации фторангидрита / Ю.М. Федорчук, Л.А. Леонова, Е.В. Солодов, Э.А. Губа // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 244–252. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4704

UDC 658.567.1; 691.311-419; 504.054
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4704

Eco-economically effective method of fluorangydrite utilization

Yu.M. Fedorchuk, L.A. Leonova✉, E.V. Solodov, E.A. Guba

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉fedorchukum@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** At this moment, one of the types of ecological disadvantage is the presence of sulphate-calcium waste in hydrogen fluoride production, referred to in scientific and technical literature as fluorangydrite, which pollutes the environment in places where the production facilities are located not only in the Russian Federation, but also in other countries. The use of fluorangydrite, a solid waste of the above-mentioned production, as a raw material for construction products will not only reduce the negative impact on the environment, but also occupy a new niche of the market of construction products,

obtaining economic profit. Earlier the employees of Tomsk Polytechnic University developed several directions of fluorangydrite application in construction industry with different profitability coefficients. ***Aim.*** Development of variants of obtaining highly profitable resource-saving construction products on the basis of technogenic anhydrite binder, which is an alternative to natural mineral – anhydrite, in the form of building products such as channel and floor screed. ***Results and conclusions.*** The paper introduces the information on safety of this type of building products based on the results of radiological study of technogenic anhydrite from Siberian chemical plant. The authors have revealed the grinding intensity impact on fluorangydrite neutralization time. They determined the compositions of components of new building products, some their properties, including those depending on the ratio of water and gravel screening, as well as on the time of mixing the mortar, the dependence of strength and water resistance of anhydrite building samples on the content of water and gravel screening.

Keywords: fluorangydrite, calcium sulphate, solid waste, hydrogen fluoride production, anhydrite screed, anhydrite concrete floor, mineral channel, building products

For citation: Fedorchuk Yu.M., Leonova L.A., Solodov E.V., Guba E.A. Eco-economically effective method of fluorangydrite utilization. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 244–252. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4704

Введение

В России производство фтороводорода осуществляют в промышленной зоне г. Перми и г. Северска Томской области [1]. Попутно образующийся безводный сульфат кальция, в научно-технической литературе именуемый фторангидритом, в количестве 70000 и 15000 т в год в перечисленных регионах, соответственно, содержит в своем составе свободную серную кислоту и связанный фтор-ион, который при контакте с влагой воздуха выделяется в атмосферу в виде газообразного фтороводорода [2–8]. При рациональном способе нейтрализации фторангидрита в герметичных аппаратах высокоинтенсивного измельчения и перемешивания кислого фторангидрита и щелочного нейтрализатора с введением в смесь модификатора отход производства можно превратить в техногенное ангидритовое вяжущее [9–13]. В связи с тем, что техногенное ангидритовое вяжущее (ТАВ) по сравнению с цементом или гипсом является относительно новым видом вяжущего для строительной промышленности, возникает необходимость в разработке конкурентоспособной высокоэффективной строительной продукции на основе техногенного ангидритового вяжущего.

Начальным этапом переработки фторангидрита в Томском регионе является обезвреживание кислого фторангидрита жидкой натриевой щелочью в репульпаторе с последующим сбросом пульпы через систему канализации в близрасположенный водоем.

Переработка фторангидрита в АО «Галополимер», г. Пермь, состоит из следующих операций: из каждой печи фторангидрит шнеком подают на скребковый транспортер, в который в самом начале загружают пылеобразную фракцию извести негашеной CaO, поставляемой с Чусовского металлургического завода, из расчета стехиометрически необходимого количества с учетом 10–15 % избытка относительно спрогнозированного количества кислоты в отвале для всех работающих печей. Затем элеватором перегружают эту смесь в другой скребковый транспортер, расположенный над приемными патрубками силосов объемом 8000 м^3 каждый. После заполнения бункера и выдержки фторангидрита в нем не менее 20 дней нейтрализованный гранулообразный (гранулы достигают 120 мм) фторангидрит вывозят на полигон хранения отвала, расположенный в пойме реки Камы.

К настоящему времени предлагаемые направления использования твердых отходов фтороводородного производства, представленных в виде закрашенных наименований строительных материалов и изделий, показанных на рис. 1, с различной степенью экономической эффективности прошли апробацию от лабораторных до полупромышленных и опытно-промышленных масштабов [14–16]. Использование отходов в качестве сырья для производства строительных материалов возможно в том случае, когда отходы имеют стабильные, неизменные на протяжении значительного периода времени свойства, необходимые для получения строительных материалов требуемого качества. До последнего времени контроль за свойствами безводного сульфата кальция осуществляли путём измерения температуры отвала на выходе из вращающейся печи. Этот показатель является косвенным параметром получаемого фтороводорода и фторангидрита. Еще один контролируемый показатель – количество серной кислоты в отвале также на выходе из печи, который на протяжении времени нахождения реакционной массы в печи – более двух часов, варьируется в весьма широких пределах – от 1,5–2 до 10–15 мас. %. В связи с тем, что избыточная кислотность отвала положительно влияет на количество извлекаемого фтороводорода из плавикового шпата, но оказывает негативное влияние на вяжущие свойства фторангидрита, возника-

ет экологическая и технологическая необходимость в тщательной нейтрализации избыточной серной кислоты в отвале. Чтобы использовать фторангидрит АО «Галополимер» в строительной промышленности, необходимо измельчить его до технологически приемлемых размеров частиц – не крупнее 250 мкм, и модифицировать ускорителем схватывания для повышения марочности техногенного ангидритового вяжущего.

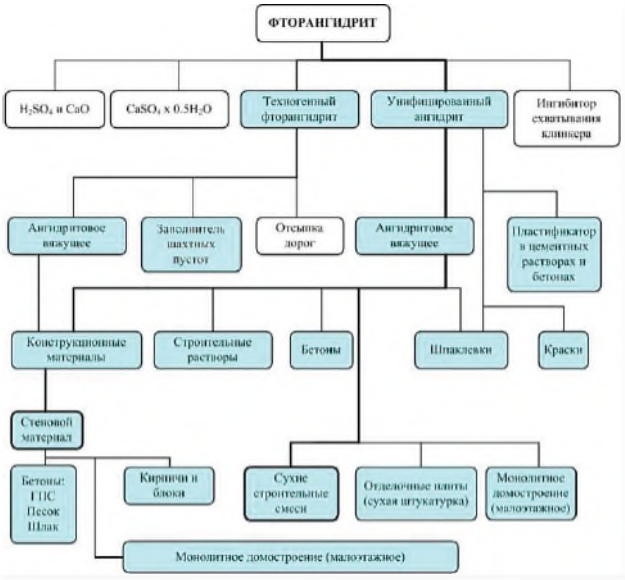


Рис. 1. *Направления использования фторангидрита*
Fig. 1. *Fluorangydrite applications*

Согласно направлениям использования фторангидрита, показанным на рис. 1, наиболее эффективны технологии получения ангидритовых штукатурных растворов, шпаклевок, ангидрито-известковых красок, но их объемы потребления слишком малы; бетоны, кирпичи, блоки, каркасно-монолитные модульные помещения по объему потребления как техногенного ангидрита, так и ангидритовых изделий существенно выше, но обладают менее значимым удельным экономическим эффектом.

Было принято решение исследовать свойства новых ангидритовых строительных изделий, пока еще не применяемых в строительной отрасли, – это бетонные стяжки и площадки под хранение промышленного оборудования [17]. В связи с тем, что техногенное ангидритовое вяжущее, полученное из твердых отходов фтороводородного производства, отличается от традиционных цементных и гипсовых вяжущих по прочности (марочности), срокам схватывания, водостойкости и морозостойкости, углу откоса, составу, т. е. является новым строительным материалом, при организации управления технологическими процессами обращения с сульфаткальциевым отходом, в частности, при получении половой стяжки, необходимо убедиться в безопасности применения нового строительного материала.

Методика исследования и результаты

Для достижения заданной цели проведены следующие исследования: разработана технология получения ангидритового вяжущего из твердых отходов фтороводородного производства сухим способом и строительных материалов и изделий на его основе типа швеллер и половая стяжка; в рамках полупромышленных испытаний получения новой ангидритовой строительной продукции определены режимы виброформования получаемых изделий с помощью оригинального виброформовочного оборудования; исследована зависимость прочности и водостойкости строительных образцов от содержания поверхностно активных веществ; разработаны составы композитов с использованием промышленных отходов для половых стяжек и минеральных швеллеров, отвечающих строительным нормам и правилам; проведен расчет экономической выгоды использования твердых отходов для производства вышеназванной продукции.

В 1987 и 2004 гг. были получены положительные заключения на нейтрализованный фторангидрит СХК от Минздрава СССР и Томской СЭС соответственно о возможности использования фторангидрита в строительстве без ограничений (табл. 1). Удельная эффективная активность естественных радионуклидов (ЕРН): радия-226, тория-232, калия-40, в техногенном ангидрите составила 12,59 ±2,52 Бк/кг, что не превышает допустимые уровни содержания данных радионуклидов в строительных материалах [18].

Исследованный материал по содержанию природных радионуклидов относится к 1 классу строительных материалов ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг) и может использоваться во всех видах строительства.

Таблица 1. *Результаты радиологического исследования фторангидрита АО «СХК»*
Table 1. *Results of radiological study of fluorangydrite of Stock Company «Siberian group of chemical enterprises»*

Наименование строительного материала Construction material	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг Specific activity of radionuclides, Bq/kg				$A_{эфф.}$, Бк/кг $A_{эфф.}$, Bq/kg
	Cs-137	Ra-226	Th-232	K-40	
Техногенный ангидрит/Technogenic anhydrite	0,1712±2,269	8,503±8,318	3,12±4,60	0,0±35,24	12,59±2,52
Природный гипс/Natural gypsum		85,9	82,9	82,6	≤370

Предварительными опытами было установлено влияние интенсивности нейтрализации и измельчения фторангидрита и извести в лабораторной шаровой мельнице и вертикальном шаровом виброизмельчителе на время нейтрализации фторангидрита (рис. 2).

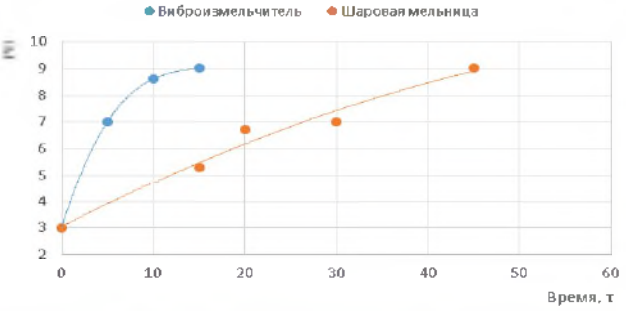


Рис. 2. *Влияние интенсивности измельчения на время нейтрализации фторангидрита*

Fig. 2. *Effect of grinding intensity on the neutralization time of fluoroangydrite*

Из полученной партии твердых сульфаткальциевых отходов часть фторангидрита измельчали и нейтрализовывали в шаровой мельнице, а вторую часть дополнительно после этого пропускали через дисмембратор [19]. Фторангидрит, отобранный после шаровой мельницы, просеивали через сито 160 мкм, а гранулометрический состав фторангидрита механоактивированного устанавливали с помощью микроскопа с кратностью ×1000. Размеры механоактивированного фторангидрита не превышали 10 мкм. Из образцов каждого нейтрализованного в процессе измельчения фторангидрита готовили штукатурный раствор одинакового состава: фторангидрит–песок–вода, после чего заполняли формочки размером (40×40×40) мм и выдерживали на воздухе при нормальных условиях. Через 7 и 28 суток образцы в форме кубиков подвергали испытаниям на сжатие. Среднее значение предела прочности сжатию кубиков без механоактивации составило 2,15 МПа, с механоактивацией – 2,5 МПа при требуемых значениях не менее 1,0 МПа. Согласно ГОСТ 18105-2018 и ГОСТ 23789-2018 образцы из цементного и гипсового вяжущего набирают максимальную прочность через 28 суток.

С целью расширения области применения строительной ангидритовой продукции была поставлена задача установить составы и определить режимы изготовления полового производственного покрытия. В табл. 2 и на рис. 3, 4 показаны результаты определения водопотребности и подвижности строительного ангидритового раствора для обустройства полового покрытия производственной площадки, в табл. 3 и на рис. 5, 6 отображена зависимость прочности изделий от времени приготовления.

Таблица 2. *Водопотребность и подвижность ангидритового строительного раствора*

Table 2. *Water requirement and mobility of anhydrite mortar*

Соотношение фторангидрит:отсев, вес. Fluoroangydrite:silt ratio, weight parts	Водопотребность (отношение массы воды к массе фторангидрита), вес. Water requirement (ratio of water weight to fluorohydrite weight), weight parts	Диаметр растекания строительного раствора, мм Diameter of mortar spreading, mm	Подвижность (глубина погружения корпуса), см Mobility (depth of immersion of the body), cm
1:0	35:100	120	3,8
1:0,5	45:100	120	4,9
1:1	48:100	125	6,0
1:2	58:100	125	7,3
1:3	68:100	120	7,8

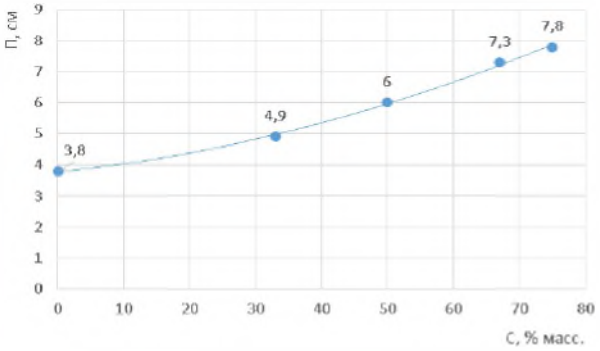


Рис. 3. *Влияние соотношения воды и отсева гравия (С, %) на подвижность (П) раствора*

Fig. 3. *Effect of the ratio of water to gravel screenings (C, %) on mortar mobility (P)*

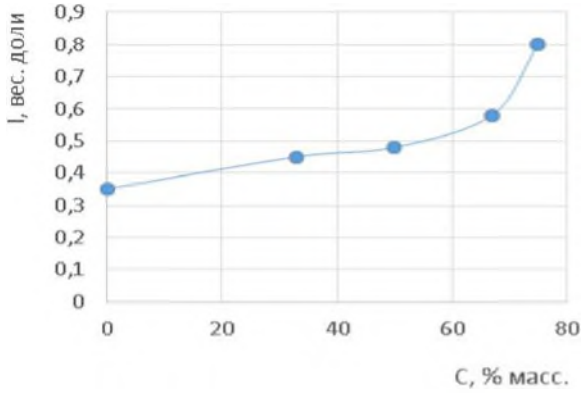


Рис. 4. *Влияние соотношения воды и отсева гравия (С, %) на водопотребность (I, вес. ч.)*

Fig. 4. *Effect of the ratio of water to gravel screenings (C, %) on water content (I, wt. h.)*

Таблица 3. *Определение времени приготовления фторангидритового раствора*

Table 3. *Determination of the preparation time of fluorohydrite solution*

Время перемешивания, мин Mixing time, min	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Предел прочности образцов на сжатия, МПа Compressive strength of samples, MPa	7,5	8,4	10,2	12,0	13,9	15,0	16,0	16,0
Предел прочности образцов на изгиб, МПа Bending strength of samples, MPa	1,7	1,9	2,3	2,7	3,1	3,3	3,6	3,6

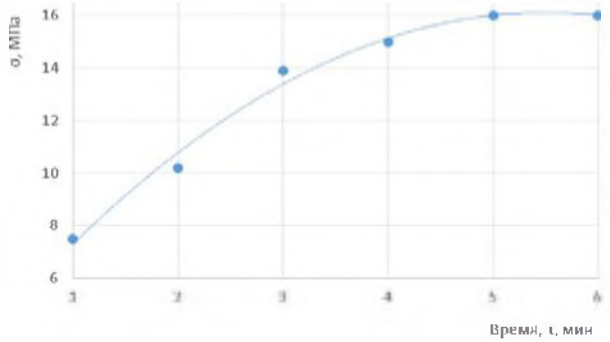


Рис. 5. *Влияние времени перемешивания (τ, мин) ангидритового раствора на предел прочности сжатию (σ, МПа)*

Fig. 5. *Effect of mixing time (t, min.) of anhydrite mortar on compressive strength (s, MPa)*

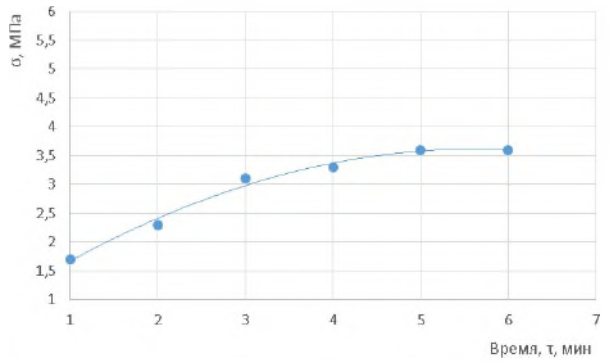


Рис. 6. *Влияние времени перемешивания (τ, мин) ангидритового раствора на предел прочности изгибу (σ, МПа)*

Fig. 6. *Effect of mixing time (t, min.) of anhydrite mortar on flexural strength (s, MPa)*

Таким образом, можно констатировать положительную динамику возрастания прочности изделий при увеличении времени перемешивания, которая выравнивается после 5 минут процесса.

Следующим этапом исследований являлось определение влияния различных видов армирования на свойства ангидритового бетонного покрытия, данные которого отображены в табл. 4.

Таблица 4. *Влияние армирования на прочность строительных изделий*

Table 4. *Reinforcement effect on the strength of building products*

Наименование технических показателей Technical indicators	Значение показателей/Value of indicators			
	Гипсовая стяжка Gypsum screed	Ангидритовая стяжка* Anhydrite screed*	Ангидритовая стяжка** Anhydrite screed**	Ангидритовая стяжка*** Anhydrite screed***
Насыпная плотность сухой смеси, кг/м³ Bulk density of dry mix, kg/m³	1600–1650	1650–1700	1800–1850	1750–1800
Количество воды затворения, л/кг Quantity of mixing water, l/kg	0,25–0,26	0,22–0,23	0,22–0,23	0,23–0,24
Подвижность, см Mobility, cm	2,6–2,7	2,7–2,8	2,7–2,8	2,8–2,9
Плотность затвердевшего раствора, кг/м³ Density of hardened mortar, kg/m³	1850–1900	1850–1900	1850–1900	1900–1950
Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	16–17	14–15	18–19	19–20
Прочность при изгибе, кгс/см² Bending strength, kgf/cm²	7,0	3,3	14,4	17,3

Примечание: Материал армирования: ангидритовая стяжка – армирующий материал – полипропиленовая сеть (ячея (6×6) мм, толщина нити – 1 мм); ангидритовая стяжка** – армирующий материал – оцинкованная стальная сваренная сеть (ячея (6×6) мм, толщина проволоки – 0,5 мм); ангидритовая стяжка*** – армирующий материал – два слоя оцинкованной стальной сваренной сети (ячея (6×6) мм, толщина проволоки – 0,5 мм).*

Note: Reinforcement material: anhydrite screed – reinforcement material – polypropylene mesh (cell (6×6) mm, thread thickness – 1 mm); anhydrite screed** – reinforcement material – galvanized steel welded mesh (cell (6×6) mm, wire thickness – 0,5 mm); anhydrite screed*** – reinforcement material – two layers of galvanized steel welded mesh (cell (6×6) mm, wire thickness – 0,5 mm).*

Было проведено исследование условий получения, составов и свойств минеральных швеллеров на основе техногенного ангидритового вяжущего [20]. Наиболее практичным является минеральный ангидритовый швеллер с габаритными размерами 2700×120×60 мм и толщиной ребер и полочки, равной 30 мм (рис. 7).

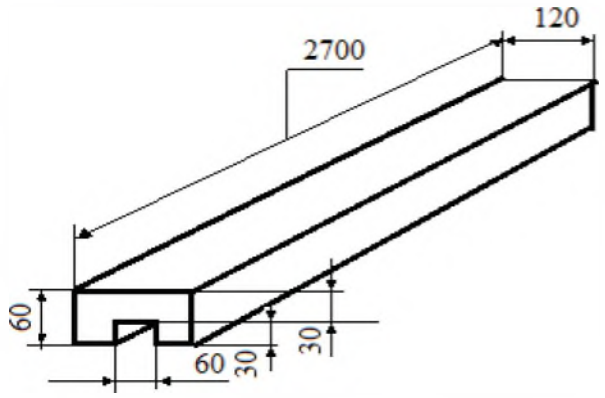


Рис. 7. *Минеральный швеллер*
Fig. 7. *Mineral channel*

Прочностные характеристики определяли с помощью стандартных образцов – балок размером (160×40×40) мм. За минимальный предел прочности на изгиб выбрали значение 0,5 МПа, если швеллер будут применять в качестве тротуарного покрытия (0,03 МПа – это среднее значение давления ступней ног человека на основание).

Влияние вида армирования и времени схватывания ангидритового бетона в швеллере представлены в табл. 5 и на рис. 8.

Таблица 5. *Влияние армирования на предел прочности изгибу ангидритовых швеллеров*
Table 5. *Reinforcement effect on flexural strength of anhydrite channels*

Время выдержки образцов, сутки Sample holding time, day	Армирование ПП[1] $\sigma_{изг}$ Reinforcement PP[1] σ_{band}	Армирование СС[2] $\sigma_{изг}$ Reinforcement WS[2] σ_{band}	Армирование СС[3] $\sigma_{изг}$ Reinforcement WS[3] σ_{band}
	Мпа/MPa		
7	0,23	1,32	1,73
14	0,40	2,48	3,28
28	0,59	3,38	4,44

Примечание: 1 – армирование полипропиленовой сеткой (ячея (6×6) мм, толщина нити – 0,5 мм); 2 – армирование металлической сеткой в один слой (ячея (6×6) мм, толщина проволоки – 0,5 мм); 3 – армирование металлической сеткой в два слоя (ячея (6×6) мм, толщина проволоки – 0,5 мм).
Note: 1 – reinforcement with polypropylene mesh (cell (6×6) mm, thread thickness – 0,5 mm); 2 – reinforcement with one-layer metal mesh (cell (6×6) mm, wire thickness – 0,5 mm); 3 – reinforcement with two-layer metal mesh (cell (6×6) mm, wire thickness – 0,5 mm).

Немаловажным качеством для строительных изделий является их водостойкость. Одним из путей повышения гидрофобности твердых материалов является адсорбционное модифицирование с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). В опытах использовали анионные ПАВ в качестве образца: сульфонол – $C_nH_{2n+1}CH_2SO_3Na$, n=12–18.

В табл. 6 и на рис. 9 приведены результаты испытаний образцов на сжатие после 7 суток выдержки после замачивания образцов и без него.

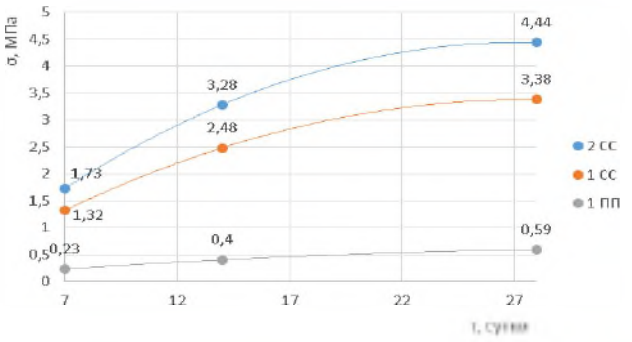


Рис. 8. *Влияние армирования и времени выдержки ангидритового швеллера на прочность образцов при изгибе*
Fig. 8. *Effect of reinforcement and curing time of anhydrite channel on flexural strength of specimens*

Таблица 6. *Зависимость прочности и водостойкости ангидритовых образцов от содержания ПАВ*
Table 6. *Dependence of strength and water resistance of anhydrite samples on surfactant content*

Содержание ПАВ относительно ТАВ, мас. % Surfactant content relative to TAB, wt %	Сульфонол/Sulfonol		
	Предел прочности на сжатие, МПа Compressive strength, MPa		Коэффициент водостойкости образцов, k Water resistance coefficient, k
	Без замачивания Without soaking	После замачивания After soaking	
0,005	8,90	7,34	0,83
0,01	7,87	7,33	0,93
0,02	6,69	5,53	0,83

Полученные данные показали, что добавка ПАВ существенно повышает коэффициент водостойкости. Причем добавка сульфонола в количестве 0,02 мас. % относительно водорастворимого сульфата кальция (ВСК) во фторангидрите фракции 0,2–0,63 мм позволяет получать растворы, обладающие прочностью после твердения через 28 суток, требуемой для строительства зданий высотой до 5 этажей и требуемой водостойкостью не ниже 0,75. В связи с тем, что ПАВ – это целевой продукт для тушения пожаров за счет повышения пенообразования огнетушащего средства, это основа стиральных порошков, было предложено заменить в производстве строительных материалов сульфонол на ил гидрорезки материалов, направляемый в настоящее время в отвал.

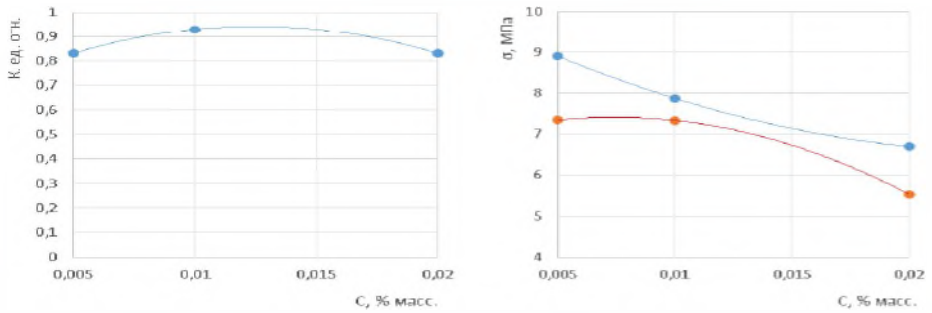


Рис. 9. *Влияние содержания сульфонола (С) на водостойкость (К, ед. отн.) и на прочность (σ, МПа) ангидритовых образцов*

Fig. 9. *Sulfonol concentration (C) effect on water resistance (K, r.m.s.) and on strength (σ, MPa) of anhydrite specimens*

В табл. 7 отображены данные влияния ила на прочность и водостойкость образцов, время выдержки которых составляло 7 суток. В опытах использовали ТАВ 10 (техногенное ангидритовое вяжущее, марочность которого составляет 10 МПа), отсев гравия, высушенный ил гидрорезки материалов, воду техническую.

Таблица 7. *Влияние ила на прочность и водостойкость ангидритовых образцов (время выдержки – 7 суток)*

Table 7. *Silt effect on strength and water resistance of anhydrite specimens (curing time 7 days)*

Количество Amount of				Предел прочности сжатию Compressive strength		Коэф. водостойкости, к Water resistance coefficient, k
ТАВ	отсева screenings	высушенного ила dried sludge	воды water	до замачивания before soaking	после замачивания after soaking	
г/g				МПа/MPa		
800	80	4,0	220	9,0	7,8	86,7
800	80	8,0	225	11,5	10,6	92,0
800	80	12,0	225	11,3	10,3	91,1
800	80	16,0	225	10,0	9,0	90,0
800	80	24,0	225	8,0	7,0	87,5

Рис. 10. *Лабораторные образцы ангидритовых швеллеров размером 240×60×30 мм*

Fig. 10. *Laboratory specimens of anhydrite channels with dimensions of 240×60×30 mm*

Как видно по результатам табл. 7, ил гидрорезки в количестве 1–2 мас. % относительно техногенного ангидритового вяжущего обеспечивает стабильно высокий коэффициент водостойкости (выше 90 %) ангидритового строительного материала. На рис. 10 показаны ангидритовые швеллеры в лабораторных испытаниях получения вышеназванных строительных изделий (габаритные размеры 240×60×30 мм).

Заключение

Проведенные лабораторные и полупромышленные испытания технологии получения техногенного ангидритового вяжущего посредством усовершенствования процесса сухого способа нейтрализации фторангидрита с одновременной механоактивацией оригинальным измельчителем – дисмембратором, а также установления составов и режимов изготовления позволили получить варианты ресурсосберегающей строительной продукции требуемого качества.

Проведен расчет экономической выгоды переработки твердых отходов фтороводородного производства в Томском регионе согласно методике расчета исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства, утвержденной приказом Министерства природных ресурсов России 30.03.2007 г. [21].

В ценах 2007 года, пересчитанных посредством инфляционных коэффициентов на 2022 г., ориентировочно около 18000 р. составляют денежные сборы с 1 т фторангидрита, при этом 1 м^3 ангидритового бетона принесет 1300 р. экономического эффекта, т.е. предотвращенный вред составит для Томского региона (18000 р./15000 т фторангидрита)=270 млн р., а предполагаемый экономический эффект будет равен (1300 р/м^3 (15000 т/год/ 0,9 т/м^3))=21,6 м. р. в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков Н.Н. Организация отделения активации, нейтрализации и отгрузки твердого отхода фтороводородного производства на сублиматном заводе АО «СХК» // Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность: сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 23–27 мая 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 3. – С. 68–71.
2. The safety of fluoride compounds and their effect on the human body – a narrative review / A. Lubojanski, D. Piesiak-Panczyszyn, W. Zakrzewski, W. Dobrzynski, M. Szymonowicz, Z. Rybak, M. Dobrzynski // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 3. – P. 1241–1242.
3. Behavior and distribution of nuclides in the fluoride volatility process of uranium containing molten salt fuel / L. Sun, Y. Niu, C. Hu, X. Wang, Z. Zhao, J. Chen, Q. Li // Journal of Fluorine Chemistry. – 2022. – Vol. 261. – P. 110016–110017.
4. Lindley A. A. An inventory of fluorspar production, industrial use, and emissions of trifluoroacetic acid (TFA) in the period 1930 to 1999 // Journal of Geoscience and Environment Protection. – 2023. – Vol. 11. – № 3. – P. 1–16.
5. Villalba G., Ayres R. U., Schroder H. Accounting for fluorine: production, use, and loss // Journal of Industrial Ecology. – 2007. – Vol. 11. – № 1. – P. 85–101.
6. Meshri D.T. The modern inorganic fluorochemical industry // Journal of fluorine chemistry. – 1986. – Vol. 33. – № 1–4. – P. 195–226.
7. Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry // Applied Geochemistry. – 2019. – Vol. 100. – P. 393–406.
8. Шашкель П.П. Отходы фосфогипса // Химия и жизнь. – 1982. – № 8. – С. 46–48.
9. Способ получения ангидритового вяжущего: пат. № 2277515, Российская Федерация, C2; заявл. 01.04.2002; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 3 с.
10. Low energy synthesis of anhydrite cement from waste lime mud / M. Kamarou, D. Moskovskikh, H.L. Chan, H. Wang, T. Li, A.A. Akinwande, V. Romanovski // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2023. – Vol. 98. – № 3. – С. 789–791.
11. Волкова О.В., Аниканова Л.А. Отвальный фторангидрит, как микронаполнитель для гипсовых и ангидритовых вяжущих // Наука и образование: отечественный и зарубежный опыт: Сборник трудов конференции Двадцать первой Международной научно-практической конференции. – Белгород, 17 июня 2019. – Белгород: ООО ГнК, 2019. – С. 13–18.
12. Зольно-ангидритовое вяжущее: пат. № 2620673, Российская Федерация. C2; заявл. 16.11.2015; опубл. 29.05.2017, Бюл. № 16. – 3 с.
13. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste / M. Kamarou, N. Korob, W. Kwapinski, V. Romanovski // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 100. – P. 324–332.
14. Анализ перспективности использования техногенного ангидрита в строительной промышленности / Ю.М. Федорчук, Ю.П. Похолков, А.А. Волков, И.А. Каратаев, Е.К. Прохорец // Экология и промышленность России. – 2009. – № 7. – С. 54–55.
15. Compound utilization of construction and industrial waste as cementitious recycled powder in mortar / C. Sun, L. Chen, J. Xiao, A. Singh, J. Zeng // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – Vol. 170. – P. 105561.
16. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие изделия (Зарубежный опыт). – М.: Стройиздат, 1983. – 201 с.
17. Болтенкова О.И., Новокщенова Т.А. Совершенствование технологии устройства бетонных полов с самовыравнивающимися стяжками // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Студент и наука. – 2016. – № 10. – С. 20–24.
18. Протокол № 45/209 радиологического исследования строительного материала от 07 июня 2004 г. // ФГУ "Центр госсанэпиднадзора в Томской области", отделение радиационной гигиены. – Томск: «ЦГСЭН в Томской области», 2004. – 1 с.
19. Дисмембратор: пат. № 2694313, Российская Федерация. C1; заявл. 18.09.2018; опубл. 11.07.2019, Бюл. № 20. – 5 с.
20. Некоторые особенности ресурсосберегающей технологии получения минеральных швеллеров из твердых отходов сублиматного производства ОА «СХК» / Ю.М. Федорчук, Д.В. Нарыжный, Л.А. Аниканова, М.А. Саденова, Н.В. Замятин // Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития (SEWAN-2021). – 2021. – С. 247–248.
21. Российская Федерация. Министерство природных ресурсов и экологии. Приказ от 13 апреля 2009 г. № 87. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства // Министерство юстиции Российской Федерации. – 2009. – № 87.

Информация об авторах

Юрий Митрофанович Федорчук, доктор технических наук, профессор отделения общетехнических дисциплин Школы базовой инженерной подготовки, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. fedorchukum@tpu.ru

Лилия Александровна Леонова, кандидат технических наук, доцент, руководитель образовательной программы отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. leonovala@tpu.ru

Егор Викторович Солодов, студент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. evs71@tpu.ru

Элина Александровна Губа, студент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. eag40@tpu.ru

Поступила в редакцию: 20.05.2024
Поступила после рецензирования: 18.10.2024
Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Voronkov N.N. Organisation of activation, neutralisation and shipment of solid waste of hydrogen fluoride production at the sublimate plant of Stock Company «Siberian group of chemical enterprises». *Proceedings of the VI All-Russian Scientific and Practical Conference "Non-destructive testing: electronic instrumentation, technology, safety"*. Tomsk, TPU Publ. House, 2016. Vol. 3, pp. 68–71. (In Russ.)
2. Lubojanski A., Piesiak-Panczyszyn D., Zakrzewski W., Dobrzynski W., Szymonowicz M., Rybak Z., Dobrzynski M. The safety of fluoride compounds and their effect on the human body – a narrative review. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 4, pp. 1241–1242. DOI: 10.3390/ma16031242.
3. Sun L., Niu Y., Hu C., Wang X., Zhao Z., Chen J., Li Q. Behavior and distribution of nuclides in the fluoride volatility process of uranium containing molten salt fuel. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2022, vol. 261, pp. 110016–110017. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2022.110016.
4. Lindley A.A. An inventory of fluorspar production, industrial use, and emissions of trifluoroacetic acid (TFA) in the period 1930 to 1999. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. 2023, vol. 11, no. 3, pp. 1–16. DOI: 10.4236/gep.2023.113001.
5. Villalba G., Ayres R.U., Schroder H. Accounting for fluorine: production, use, and loss. *Journal of Industrial Ecology*, 2007, vol. 11, no. 1, pp. 85–101. DOI: 10.1162/jiec.2007.1075.
6. Meshri D.T. The modern inorganic fluorochemical industry. *Journal of fluorine chemistry*, 1986, vol. 33, no. 1–4, pp. 195–226. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)85278-1.
7. Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 2019, vol. 100, pp. 393–406. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.12.016.
8. Shashkel P.P. Phosphogypsum wastes. *Chemistry and Life*, 1982, no. 8, pp. 46–48.
9. Fedorchuk Yu.M. *Method of obtaining anhydrite binder*. Patent RF, no 2277515, 2015. (In Russ.)
10. Kamarou M., Moskovskikh D., Chan H.L., Wang H., Li T., Akinwande A.A., Romanovski V. Low energy synthesis of anhydrite cement from waste lime mud. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2023, vol. 98, no. 3, pp. 789–791. DOI: 10.1002/JCTB.7284.
11. Volkova O.V., Anikanova L.A. Spoil fluorohydrite as a microfiller for gypsum and anhydrite binders. *Science and Education: domestic and foreign experience. Proceedings of the Twenty-first International Scientific and Practical Conference*. Belgorod. LLC GIK. 2019. pp. 13–18. (In Russ.)
12. Kozlova V.K., Konshin V.V., Afankov A.N., Afankova A.V., Roslyakova T.V. *Ash-anhydrite binder*. Patent RF, no. 2620673, 2017. (In Russ.)
13. Kamarou M., Korob N., Kwapinski W., Romanovski V. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, vol. 100, pp. 324–332. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.05.006.
14. Fedorchuk Y.M., Pokholkov Y.P., Volkov A.A., Karataev I.A., Prokhorets E.K. Prospectivity analysis of technogenic anhydrite use in construction industry. *Ecology and industry of Russia*, 2009, no. 7, pp. 54–55. (In Russ.)
15. Sun C., Chen L., Xiao J., Singh A., Zeng J. Compound utilization of construction and industrial waste as cementitious recycled powder in mortar. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, vol. 170, 105561 p. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105561.
16. Vorobyev Kh.S. *Gypsum binders (foreign experience)*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1983. 201 p. (In Russ.)
17. Boltenkova O.I., Novokshchenova T.A. Improvement of the technology of concrete floors with self-levelling screeds. *Scientific Bulletin of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Student and Science*, 2016, no. 10, pp. 20–24. (In Russ.)
18. Protocol No. 45/209 of radiological examination of construction material dated June 07, 2004. *Federal State Institution 'Centre of Gossanepidnadzor in Tomsk Region', Department of Radiation Hygiene*. Tomsk, «CSSS in Tomsk region», 2004. (In Russ.)
19. Zamyatin N.V., Fedorchuk Y.M., Matvienko V.V., Smirnov G.V., Naryzhny D.V., Voronkov N.N., Ryabtsev S.V., Sadenova M.A., Malinnikova T.P. *Dismembrator*. Patent RF, no. 2694313, 2019. (In Russ.)
20. Fedorchuk Y.M., Naryzhny D.V., Anikanova L.A., Sadenova M.A., Zamyatin N.V. Some features of resource-saving technology for obtaining mineral channels from solid wastes of Stock Company «Siberiangroup of chemical enterprises». *Sustainable and efficient use of energy, water and natural resources (SEWAN – 2021)*, 2021, pp. 247–248. (In Russ.)
21. Russian Federation. Ministry of Natural Resources and Ecology. Order no. 87 of 13 April 2009. *On Approval of the Methodology for Calculating the Amount of Harm Caused to Water Bodies as a Result of Violation of Water Legislation*. Ministry of Justice of the Russian Federation. 2009, no. 87. (In Russ.)

Information about the authors

Yuri M. Fedorchuk, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. fedorchukum@tpu.ru

Lilia A. Leonova, Cand. Sc., Associate Professor, Head of the General Education Program, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. leonovala@tpu.ru

Egor V. Solodov, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. evs71@tpu.ru

Elina A. Guba, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. eag40@tpu.ru

Received: 20.05.2024
Revised: 18.10.2024
Accepted: 28.11.2024

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректура и перевод на английский язык *С.В. Жаркова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Фотографии на обложке взяты из личного архива
Валерия Касаткина

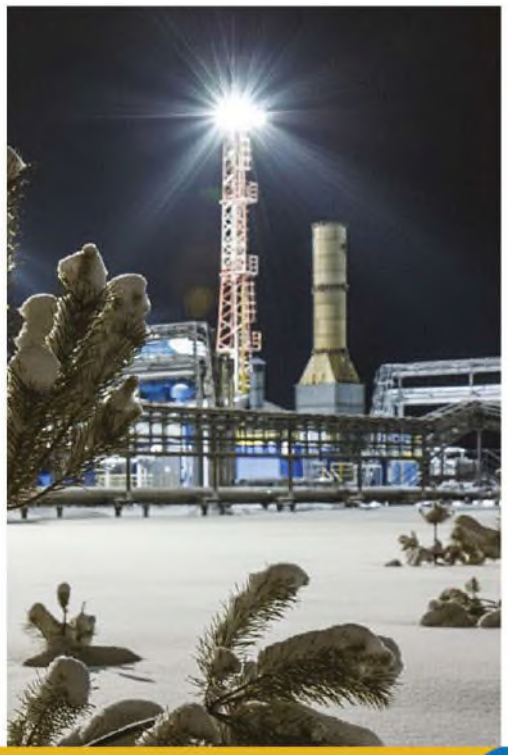
Руководство для авторов и образец оформления статьи: **Izvestiya.tpu.ru**

Подписано к печати 25.12.2024. Дата выхода журнала: 27.12.2024.
Формат 60x84/8 (А4). Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 29,43. Уч.-изд. л. 26,62.
Заказ 466-24. Тираж 500 экз. Цена свободная.

Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.



TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ